

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 2 月 8 日 (08.02.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/023918 A1

- (51) 国际专利分类号:
D21H 17/69 (2006.01) **D21H 17/67** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/110208
- (22) 国际申请日: 2016 年 12 月 15 日 (15.12.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610611872.0 2016 年 7 月 30 日 (30.07.2016) CN
- (71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。
- (72) 发明人: 樊慧明 (FAN, Huiming); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 齐亚楠 (QI, Yanan); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 刘建安 (LIU, Jianan); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 李哲 (LI, Zhe); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。
- (74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY

LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦 B 塔 3912 室, Guangdong 510620 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:
— 发明人资格 (细则 4.17 (iv))

(54) Title: METHOD USING CRYSTAL DEPOSITION COATING FOR MODIFYING SURFACE OF FLY ASH FOR MANUFACTURING PAPER FILLER

(54) 发明名称: 一种用作造纸填料的粉煤灰表面沉淀结晶式包覆改性的方法

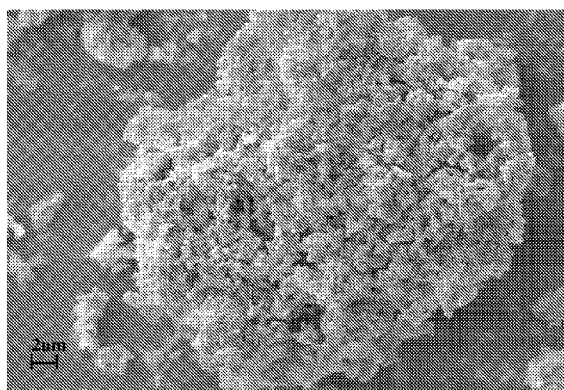


图 3

(57) Abstract: A method using crystal deposition coating for modifying surface of fly ash for manufacturing a paper filler. The method comprises: after vibration screening to select fly ash with particle diameter of 30-55 μm , evenly mixing the fly ash with a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution under room temperature; bubbling CO_2 gas from the bottom of a reaction vessel under a stirring condition to realize modification via crystal deposition coating.

(57) 摘要: 一种用作造纸填料的粉煤灰表面沉淀结晶式包覆改性的方法, 包括: 在常温条件下, 将经过摇振筛选取的粒径为 30-55 μm 的粉煤灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液混合均匀, 在搅拌条件下从反应容器底部以鼓泡法通入 CO_2 气体实现沉淀结晶式包覆改性。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

说明书

发明名称：一种用作造纸填料的粉煤灰表面沉淀结晶式包覆改性的方法

[1] 技术领域

[2] 本发明属于制浆造纸工程学科的填料改性技术领域，具体涉及一种用作造纸填料的粉煤灰表面沉淀结晶式包覆改性的方法。

[3] 背景技术

[4] 粉煤灰作为发电厂锅炉煤燃烧后的副产物，是我国最大的城镇固体废弃物排放源之一。粉煤灰的堆放将会直接或间接引发大气、土壤、河流等一系列环境问题，同时造成极大的资源浪费。多年来，国内外学者通过多种方法研究粉煤灰的资源化利用技术，并在建筑、道路、污水处理、矿物提取、材料加填等多方面取得突破。但在这些领域的利用存在产品得率低、附加值不高、处理过程成本高等一系列问题。由于粉煤灰具有和造纸行业用填料高岭土相似的化学组成和独特的表面孔洞结构，可用于造纸加填。而粉煤灰颗粒中未燃尽炭、铁氧化物等发色源的干扰，使之白度仅30%ISO左右，难以满足高白度纸张加填（≥80%ISO）要求，在造纸填料领域的应用因此受到限制。

[5] 盖国胜曾提出一种先将粉煤灰在40~100°C条件下和Ca(OH)₂混合，之后再在冷却至常温条件下用CO₂进行中和，然后对浆料过滤并干燥，此方法主要利用高温碱性条件下粉煤灰的表面结构的变化进行改性，后期的CO₂只是起到中和过量Ca(OH)₂的辅助性作用。于晓东则公开了另一种粉煤灰脱色方法：先将炭含量0.1%~1%的粉煤灰完全浸泡至水中并加热至沸腾，然后通入200°C高温CO₂气体充分接触5~15min后可以将白度提高至70~81%ISO，此方法在高炭含量的增白应用受到一定约束，并需要提供一定的高温环境。本发明人也曾公开一种先高温除炭再以淀粉为胶黏剂粘结PCC（沉淀碳酸钙）颗粒到粉煤灰颗粒表面的方法，此方法过程稍显复杂且需耗能，因此本发明在其基础上进行优化。

[6] 发明内容

[7] 基于以上方法存在的不足和片面性，本发明提出一种新型粉煤灰表面沉淀结晶

式包覆改性方法。为了在常温条件下通过低成本的工艺原料和方案实现白度性能明显改善，同时不破坏煤灰原有的颗粒结构。

[8] 本发明方案如下。

[9] 一种用作造纸填料的粉煤灰表面沉淀结晶式包覆改性的方法，包括以下方法：

[10] (1) 原料选取：通过摇振筛选取粒径在30~55 μm 范围内的粉煤灰粉体颗粒作为表面改性的原料；

[11] (2) 结晶包覆：常温下将选取的粉煤灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的混合悬浮液，均匀混合后，在搅拌条件下，从反应容器的底部以鼓泡法通入 CO_2 气体发生沉淀结晶反应，反应后，停止通入 CO_2 气体和搅拌终止反应；

[12] (3) 调浓备用：用清水对反应后的混合液进行浓度调整，后作为造纸填料备用。

[13] 上述方法中，采用常温下（10~30 $^{\circ}\text{C}$ ）的碳化反应实现粉煤灰表面的碳酸钙沉淀结晶包覆改性，不采用任何其它预处理方法或高温条件下的物理化学反应。

[14] 上述方法中，所粉煤灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的溶质 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的质量比为 0.1~3.0；所述粉煤灰在混合悬浮液中的质量百分比浓度为 20%~50%。

[15] 上述方法中，所采用的包覆改性反应介质为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液，并通入 CO_2 在粉煤灰表面产生沉淀结晶，此外不加入其它任何化学品。

[16] 上述方法中，采用安装在反应容器底部连续鼓泡的气体分散装置，所述气体分散装置为单进气管口的曝气板。

[17] 上述方法中，所述搅拌速率控制范围为 100~600rpm， CO_2 流速控制在 0.1~1.5L/min，反应时间为 10~60min。

[18] 上述方法中，反应完成后获得的粉煤灰 - 碳酸钙复合体悬浮液直接调整浓度后用于纸张加填，调整后质量百分比浓度为 1%~30%。

[19] 与现有技术相比，本发明的优势在于：

[20] (1) 原料（粉煤灰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CO_2 ）获取方便，成本较低，且在常温10~30 $^{\circ}\text{C}$ 条件下即可发生反应,适用于不同环境；

[21] (2) 直接在粉煤灰表面进行温和条件下的沉淀结晶式包覆，晶体形状为片状、针状或柱状，粒径0.5~3 μm （如图3所示），不对粉煤灰优异的颗粒结构造成

影响；

[22] (3) 可以通过反应条件的调控最终产品的白度性能，白度调控范围65~86%ISO，可以满足不同白度要求纸张的加填需要。

[23] (4) 湿法改性后直接调整浓度为1%~30%送入造纸机配浆系统，无需干燥后再加入，有效降低能耗。

[24] (5) 该技术为粉煤灰固体废弃物的高附加值利用提供途径，同时为造纸行业提供一种新型填料来源。

[25] 附图说明

[26] 图1为粉煤灰表面沉淀结晶式包覆改性反应装置示意图；

[27] 图2为表面改性前粉煤灰颗粒SEM形貌；

[28] 图3为表面改性后粉煤灰颗粒SEM形貌。

[29] 图中各个部件如下：

[30] 搅拌器1、反应容器2、混合悬浮液（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +粉煤灰）3、气体分散装置4、 CO_2 气体罐5、气体流量控制阀6。

[31] 具体实施方式

[32] 下结合附图和实例对本发明的实施作进一步说明。

[33] 如图1所示实验装置，气体分散装置4处于反应容器2的底部，反应在所述气体分散装置4上方的混合悬浮液3中进行。所述气体分散装置4与外界的 CO_2 气罐5由气管连接，用于提供反应所需 CO_2 ，并且通过气管上的气体流量控制阀6调节气体流速。同时搅拌器1的转子处于反应容器的混合悬浮液3中，用于反应过程的搅拌混合，通过控制其转速调控搅拌速率。

[34] 实施例1：

[35] 在25℃条件下按照 $M_{\text{粉煤灰}} : M_{\text{氢氧化钙(溶质)}} = 1.0$ 的质量比配备粉煤灰（平均粒径 $40\mu\text{m}$ ）和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合悬浮液，并将混合液中粉煤灰的质量浓度调整至30%。然后在400rpm搅拌速率下以0.4L/min流速通入 CO_2 气体，50min后，停止通入 CO_2 气体和搅拌终止反应，取样测定其白度为73%ISO，用清水稀释成1%质量百分比浓度后用于抄纸加填。

[36] 实施例2：

- [37] 在 25 °C条件下按照 $M_{\text{粉煤灰}} : M_{\text{氢氧化钙 (溶质)}} = 1.6$ 的质量比配备粉煤灰（平均粒径 40 μm 左右）和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合悬浮液，并将混合液中粉煤灰的质量浓度调整至 40%。然后在 400rpm 搅拌速率下以 0.1L /min 流速通入 CO_2 气体，30min 后，停止通入 CO_2 气体和搅拌终止反应，取样测定其白度为 78%ISO，用清水稀释成 5% 质量百分比浓度后用于抄纸加填。
- [38] 实施例 3：
- [39] 在 25 °C条件下按照 $M_{\text{粉煤灰}} : M_{\text{氢氧化钙 (溶质)}} = 0.185$ 的质量比配备粉煤灰（平均粒径 40 μm 左右）和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合悬浮液，并将混合液中粉煤灰的质量浓度调整至 25%。然后在 300rpm 搅拌速率下以 0.1L /min 流速通入 CO_2 气体，30min 后，停止通入 CO_2 气体和搅拌终止反应，取样测定其白度为 86%ISO，用清水稀释成 10% 质量百分比浓度后用于抄纸加填。
- [40] 如图2所示为表面改性前粉煤灰颗粒SEM形貌，图3则为表面改性后粉煤灰颗粒SEM形貌。可以明显看到粉煤灰颗粒表面固着了大量粒径远远小于原始煤灰颗粒的碳酸钙晶体，并呈现均匀排布，起到一定的遮盖作用，并基本保持颗粒结构，有效地完成以提高粉煤灰的白度为目的的表面包覆。
- [41] 本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例，而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种用作造纸填料的粉煤灰表面沉淀结晶式包覆改性的方法，其特征在于，包括以下步骤：
- （1）原料选取：通过摇振筛选取粒径在30~55 μm 的粉煤灰粉体颗粒作为表面改性的原料；
- （2）结晶包覆：常温下将选取的粉煤灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的混合悬浮液，均匀混合后，在搅拌条件下，从反应容器的底部以鼓泡法通入 CO_2 气体发生沉淀结晶反应，反应后，停止通入 CO_2 气体和搅拌终止反应；
- （3）调浓备用：用清水对反应后的混合液进行浓度调整，后作为造纸填料备用。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的粉煤灰表面包覆改性方法，其特征在于，所粉煤灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的溶质 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的质量比为0.1~3.0；所述粉煤灰在混合悬浮液中的质量百分比浓度为20%~50%。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的粉煤灰表面包覆改性方法，其特征在于，采用安装在反应容器底部连续鼓泡的气体分散装置，所述气体分散装置为单进气管口的曝气板。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的粉煤灰表面包覆改性方法，其特征在于，所述搅拌速率控制范围为100~600rpm， CO_2 流速控制在0.1~1.5L/min，反应时间为10~60min。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的粉煤灰表面包覆改性方法，其特征在于，反应完成后获得的粉煤灰-碳酸钙复合体悬浮液直接调整浓度后用于纸张加填，调整后质量百分比浓度为1%~30%。

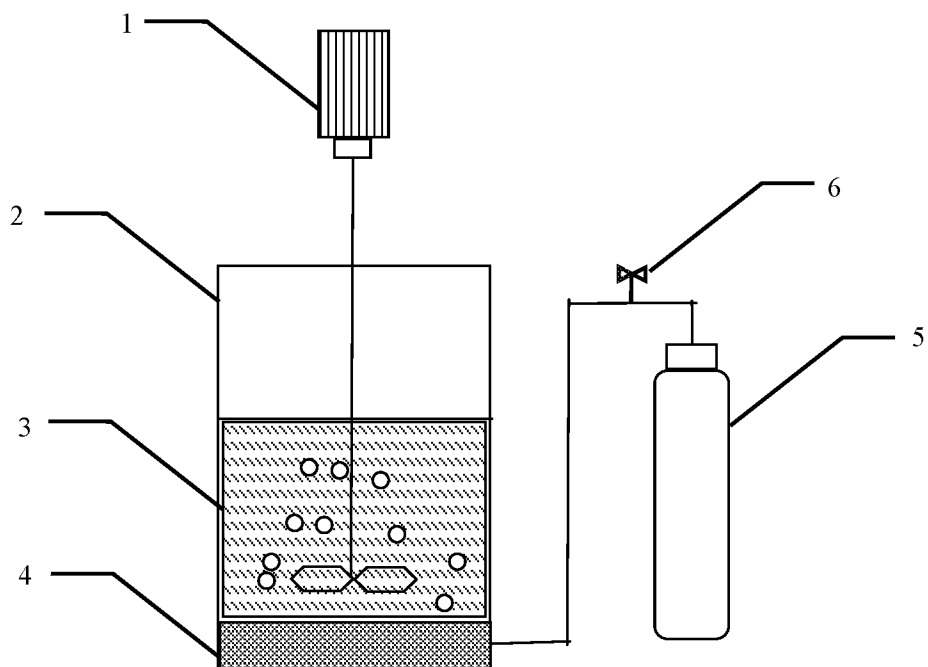


图 1

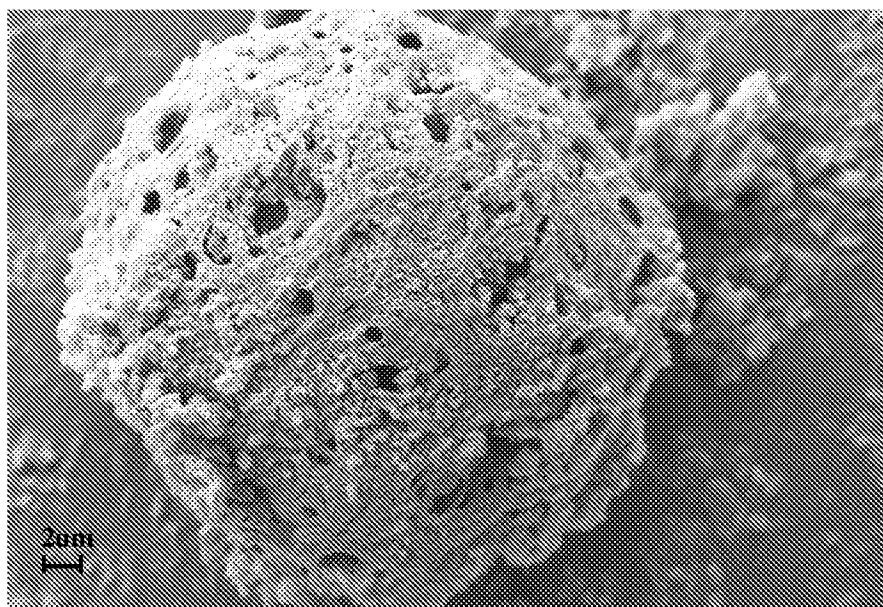


图 2

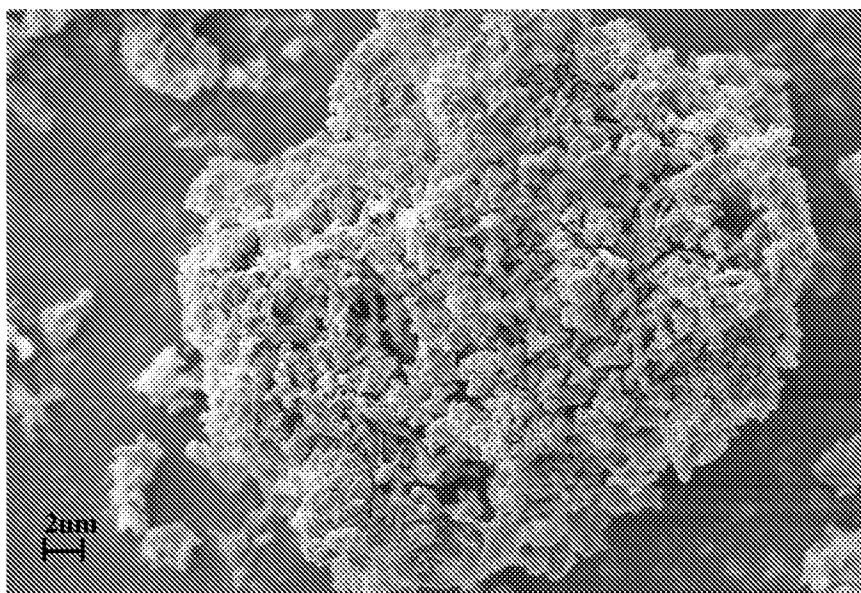


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/110208

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D21H 17/69 (2006.01) i; D21H 17/67 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNPAT, DWPI, WEB OF SCIENCE: cladding, fly ash, coating, converture, crystallize, crystal, lime carbonate, chalk whiting, lime rock, limestone, calcium carbonate, burnt lime, calcia, calcium oxide, dehydrated lime, calcium hydroxide, hydrated lime, carbon dioxide, CaO, Ca(OH)₂, CO₂

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Huiming Fan et al. "Improving fly ash whiteness and the influence of modified fly ash on the physical strength of paper," Bioresources, vol. 10, no. 4, 31 December 2015 (31.12.2015), page 7435, paragraphs 2, 4 and 5, page 7436, the last paragraph and page 7437, paragraph 3	1-5
A	G. Montes-Hernandez et al. "Mineral sequestration of CO ₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash," Journal of Hazardous Materials, vol. 161, numbers. 2 and 3, 31 December 2009 (31.12.2009), pp. 1347-1354	1-5
A	WO 2015101715 A1 (KUOPANPORTTI HANNU) 09 July 2015 (09.07.2015) the whole document	1-5
A	CN 1594185 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 16 March 2005 (16.03.2005) the whole document	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 21 March 2017	Date of mailing of the international search report 11 April 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer XU, Aiqing Telephone No. (86-10) 62084939

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/110208

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2015101715 A1	09 July 2015	FI 20136342 A	01 July 2015
		EP 3089830 A1	09 November 2016
		FI 126239 B	31 August 2016
CN 1594185 A	16 March 2005	CN 1241860 C	15 February 2006

A. 主题的分类 D21H 17/69 (2006.01) i; D21H 17/67 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类																	
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) D21H 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNKI, CNPAT, DWPI, WEB OF SCIENCE: 粉煤灰, 飞灰, 包覆, 结晶, 碳酸钙, 氧化钙, 氢氧化钙, 二氧化碳, fly ash, coating, converture, crystallize, crystal, lime carbonate, chalk whiting, lime rock, limestone, calcium carbonate, burnt lime, calcia, calcium oxide, dehydrated lime, calcium hydroxide, hydrated lime, carbon dioxide, CaO, Ca(OH) ₂ , CO ₂																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>Huiming Fan等, . "Improving fly ash whiteness and the influence of modified fly ash on the physical strength of paper, " Bioresources, , 第10卷, 第4期, 2015年 12月 31日 (2015 - 12 - 31), 第7435页第2, 4, 5段, 第7436页最后1段, 第7437页第3段</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>G.Montes-Hernandez等, . "Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash, " Journal of Hazardous Materials, , 第161卷, 第2-3期, 2009年 12月 31日 (2009 - 12 - 31), 第1347-1354页</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015101715 A1 (KUOPANPORTTI HANNU) 2015年 7月 9日 (2015 - 07 - 09) 全文</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1594185 A (清华大学) 2005年 3月 16日 (2005 - 03 - 16) 全文</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	Huiming Fan等, . "Improving fly ash whiteness and the influence of modified fly ash on the physical strength of paper, " Bioresources, , 第10卷, 第4期, 2015年 12月 31日 (2015 - 12 - 31), 第7435页第2, 4, 5段, 第7436页最后1段, 第7437页第3段	1-5	A	G.Montes-Hernandez等, . "Mineral sequestration of CO ₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash, " Journal of Hazardous Materials, , 第161卷, 第2-3期, 2009年 12月 31日 (2009 - 12 - 31), 第1347-1354页	1-5	A	WO 2015101715 A1 (KUOPANPORTTI HANNU) 2015年 7月 9日 (2015 - 07 - 09) 全文	1-5	A	CN 1594185 A (清华大学) 2005年 3月 16日 (2005 - 03 - 16) 全文	1-5
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
X	Huiming Fan等, . "Improving fly ash whiteness and the influence of modified fly ash on the physical strength of paper, " Bioresources, , 第10卷, 第4期, 2015年 12月 31日 (2015 - 12 - 31), 第7435页第2, 4, 5段, 第7436页最后1段, 第7437页第3段	1-5															
A	G.Montes-Hernandez等, . "Mineral sequestration of CO ₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash, " Journal of Hazardous Materials, , 第161卷, 第2-3期, 2009年 12月 31日 (2009 - 12 - 31), 第1347-1354页	1-5															
A	WO 2015101715 A1 (KUOPANPORTTI HANNU) 2015年 7月 9日 (2015 - 07 - 09) 全文	1-5															
A	CN 1594185 A (清华大学) 2005年 3月 16日 (2005 - 03 - 16) 全文	1-5															
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																	
国际检索实际完成的日期 2017年 3月 21日		国际检索报告邮寄日期 2017年 4月 11日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 徐艾清 电话号码 (86-10)62084939															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/110208

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
WO	2015101715	A1	2015年 7月 9日	FI	20136342	A	2015年 7月 1日
				EP	3089830	A1	2016年 11月 9日
				FI	126239	B	2016年 8月 31日
CN	1594185	A	2005年 3月 16日	CN	1241860	C	2006年 2月 15日