(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
2020 年 3 月 26 日 (26.03.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/057587 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 67/02 (2006.01) *C08G 63/183* (2006.01)
C08G 63/688 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/106617

(22) 国际申请日: 2019 年 9 月 19 日 (19.09.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811090601.0 2018年9月19日 (19.09.2018) CN

(71) 申请人: 宝山钢铁股份有限公司(**BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。

(72) 发明人: 谢 龙 (**XIE, Long**); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。 王章薇 (**WANG, Zhangwei**); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。 倪骅 (**NI, Hua**); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。

(74) 代理人: 上海专利商标事务所有限公司 (**SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE, LLC**); 中国上海市桂平路435号, Shanghai 200233 (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, JO, 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)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** LAMINATED IRON USED FOR FOOD PACKAGING AND HAVING DURABLE AND HIGH SURFACE TENSION FORCE, AND PREPARATION METHOD

(54) 发明名称: 用于食品包装的具有持久高表面张力的覆膜铁及制备方法

(57) **Abstract:** The present invention provides laminated iron having excellent printability and a preparation method therefor. The laminated iron is prepared by using a mode of performing thermal-compounding on a polyester thin film having a durable and high surface tension force and a steel plate, wherein the polyester thin film is prepared by copolymerizing terephthalic acid, isophthalic acid, ethylene glycol and a fourth component and then bidirectionally stretching a co-polymer; a feeding mole ratio is that terephthalic acid:isophthalic acid:ethylene glycol:a fourth component = (135-165):(148-194):(11-15):(0.01-12); the fourth component is selected from one or more of isophthalic-5-sulfonate, 1,4-cyclohexane dimethanol, neo-pentanediol and trimellitic acid; and 800-2000 ppm of SiO_2 in parts by mass is added to a copolymerized polyester by using a mode of in-situ polymerization. The laminated iron has excellent printability and satisfies usage requirements of packaging containers for food, beverage and the like.

(57) 摘要: 本发明提供一种优良可印刷性的覆膜铁及其制备方法，所述覆膜铁采用具有持久高表面张力的聚酯薄膜与钢板进行热复合方式进行制备，所述聚酯薄膜由对苯二甲酸，间苯二甲酸，乙二醇和第四组份共聚后经双向拉伸而制成，投料摩尔比为：对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸：第四组份＝(135-165)：(148-194)：(11-15)：(0.01-12)；所述第四组份选自间苯二甲酸-5-磺酸盐，1，4-环己烷二甲醇，新戊二醇，和偏苯三甲酸中的一种或多种，所述的共聚聚酯中采用原位聚合的方式加入了质量份数为800-2000ppm的SiO_2。该覆膜铁具有优良的可印刷性，满足食品、饮料等包装容器的使用要求。

WO 2020/057587 A1

用于食品包装的具有持久高表面张力的覆膜铁及制备方法

技术领域

本发明涉及食品金属包装用的覆膜金属板领域，更具体地涉及一种用于食品包装的具有持久高表面张力的覆膜铁及其制备方法。

背景技术

在传统的金属包装容器行业里，通常在制罐/盖金属材料的表面涂上热固型涂料，通过有机溶剂的挥发在金属材料表面形成一层热固性的涂膜层，用于保护金属不受内容物的腐蚀，随着人们对生活环境的要求和食品安全的要求日益提高，这类污染环境、有食品安全隐患的热固性涂层已难于满足日趋严格高要求包装容器的需求。

近年来，人们通过热熔方式将热塑性双向拉伸聚酯薄膜（BOPET）复合到钢板表面，有效解决了热固性涂料导致的环境污染问题，并消除了传统热固型涂层中的食品安全隐患，这种覆膜金属材料的出现带来了食品饮料包装材料的革新。

BOPET 薄膜本身具有优异的性能，然而 PET 分子链本身是刚性的，加之生产过程中的热定型使得其结晶度高导致熔点比较高，很难与金属表面贴合。如果能够解决 BOPET 膜的自身结晶度高难以与金属表面贴合难的问题，则极为有利于减少喷涂包装材料的使用量及轻量化，有利于简化钢板复合应用中的工艺。近年来在该领域陆续报道了相应改性聚酯薄膜（CN 102432984A，US 20170152075A1），可应用到覆膜金属材料领域，本申请人也报道了一种通过非添加剂方式制备的具有持久高表面张力的聚酯薄膜（CN 201510044905.3）。

当覆膜铁应用于食品饮料包装容器时，需要通过各种印刷方式在覆膜铁、覆膜罐/盖的表面印刷出精美的图案、商标、文字说明等，现在往往通

过涂装方式在薄膜的表层引入可印刷层来改善油墨的润湿能力（CN 106957616 A），或通过火焰处理（CN 201680033425.X）等方式来提高印刷基材的表面张力以改善油墨在其表面的润湿铺展能力，从而提高其可印刷性，因此需要下游用户增加额外的表面处理设备和相关人力的投入。

发明内容

为了改善这一技术问题，本发明提供一种覆膜铁，所述覆膜铁采用具有持久高表面张力的聚酯薄膜与钢板热复合，具有优异的可印刷性，可以为下游用户省去覆膜铁印刷前的火焰处理、电晕处理等表面处理方式，减少下游用户在覆膜铁的表面处理设备和相关人力的投入。由本发明提供的覆膜铁可应用于中高端食品饮料包装用金属容器，满足食品、饮料等包装容器的使用要求。

为了实现上述目的，本发明采用以下技术方案。

根据本发明的一个方面，提供一种用于食品包装的具有持久高表面张力的聚酯薄膜，所述聚酯薄膜由对苯二甲酸，间苯二甲酸，乙二醇和第四组份共聚后经双向拉伸而制成，投料摩尔比为：对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸：第四组份=（135-165）：（148-194）：（11-15）：（0.01-12）；所述第四组份选自间苯二甲酸-5-磺酸盐，1,4-环己烷二甲醇，新戊二醇，和偏苯三甲酸中的一种或多种；所述聚酯薄膜中采用原位聚合的方式加入了质量份数为800-2000ppm、优选1000-1500ppm、更优选1200ppm的SiO_2。

根据本发明的一个方面的用于食品包装的具有持久高表面张力的聚酯薄膜中，间苯二甲酸-5-磺酸盐为间苯二甲酸-5-磺酸钠、间苯二甲酸-5-磺酸钾或者间苯二甲酸-5-磺酸锂。

根据本发明的一个方面的用于食品包装的具有持久高表面张力的聚酯薄膜中，聚酯薄膜由对苯二甲酸，间苯二甲酸，乙二醇，间苯二甲酸-5-磺酸盐，1,4-环己烷二甲醇，和新戊二醇共聚后经双向拉伸而制成，各投料摩尔比为对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸：间苯二甲酸-5-磺酸盐：1,4-环己烷二甲醇：新戊二醇=（135-165）：（148-194）：（11-15）：（0.01-5）：（0.01-3.5）：（0.5-3.5）。

根据本发明的一个方面的用于食品包装的具有持久高表面张力的聚酯薄膜中，所述聚酯薄膜的表面张力为≥45达因/厘米。

根据本发明的一个方面的用于食品包装的具有持久高表面张力的聚酯薄膜中，通过加入不同的颜料、填料制备得到不同颜色的聚酯薄膜。

根据本发明的另一个方面，提供一种覆膜铁，所述覆膜铁包括钢板和以热复合方式复合在所述钢板上的如上所述的用于食品包装的具有持久高表面张力的聚酯薄膜，所述覆膜铁具有优良的可印刷性。

根据本发明的另一个方面的覆膜铁，所述钢板选自镀铬钢板、镀锡钢板、低锡钢板、镀锌钢板、冷轧钢板、不锈钢板。

根据本发明的再一个方面，提供一种应用于中高端食品饮料包装用金属容器，所述金属容器采用如上所述的覆膜铁制成。

根据本发明的又一个方面，提供一种用于食品包装的具有持久高表面张力的聚酯薄膜的制备方法，所述方法包括以下步骤：

（1）化学改性聚酯的制备：

将对苯二甲酸、间苯二甲酸、乙二醇、第四组份按比例加入到反应器中，投料摩尔比为对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸：第四组份=（135-165）：（148-194）：（11-15）：（0.01-12），所述第四组份选自间苯二甲酸-5-磺酸盐，1,4-环己烷二甲醇，新戊二醇，和偏苯三甲酸中的一种或多种，再加入催化剂， N_2 作为保护气，搅拌加热升温，控制温度 175-260℃，共聚时间为 1-3h，将压力泄至常压；再升温降压，反应釜内升温至 240-310℃，压力降到 50-100Pa 开始真空缩聚，真空缩聚时间为 1.6-2.3h，得到聚酯熔体，冷却切粒得到化学改性聚酯，在所述化学改性聚酯中采用原位聚合的方式加入了质量份数为 1200ppm 的 SiO_2；

（2）薄膜制备方法：

将步骤（1）得到的化学改性聚酯在沸腾床上烘干，经双螺杆挤出机挤出铸片，铸片先纵向拉伸，然后横向拉伸，最后热定型，所述热定型的温度为 150~230℃，时间为 6~14s，最后薄膜冷却、收卷，得到双向拉伸聚酯薄膜。

根据本发明的又一个方面的用于食品包装的具有持久高表面张力的

聚酯薄膜的制备方法中，所述催化剂选自三氧化二锑、醋酸锑、乙二醇锑、钛酸酯中的一种或多种。

根据本发明的又一个方面的用于食品包装的具有持久高表面张力的聚酯薄膜的制备方法中，所述催化剂的质量份数为60-300 ppm，基于生成的聚酯的量。

根据本发明的又一个方面的用于食品包装的具有持久高表面张力的聚酯薄膜的制备方法中，在所述步骤（2）中双螺杆挤出机的螺杆各段温度为250~270℃，模头温度为270~285℃，挤出机螺杆转速为45~50r/min，铸片厚度为0.15~0.25mm。

根据本发明的又一个方面的用于食品包装的具有持久高表面张力的聚酯薄膜的制备方法中，在所述步骤（2）中铸片先纵向拉伸，拉伸温度为70~80℃，拉伸比为3~4，然后横向拉伸后热定型，拉伸温度为95~105℃，拉伸比2.5~3.5。

具体实施方式

本发明提供一种改性聚酯，其单体为对苯二甲酸、间苯二甲酸、乙二醇和第四组份，其中，改性聚酯中对苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸和第四组份的摩尔比为A：B：C：D，A为135-165、优选为140-160，B为148-194、优选为155-194、更优选为160-192，C为11-15、优选为12-15，D为0.01-12、优选为3-12；该第四组份选自间苯二甲酸-5-磺酸盐、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇和偏苯三甲酸中的一种或多种，且该改性聚酯含有质量份数为800-2000ppm、优选1000-1500ppm、更优选1200ppm的SiO_2。优选地，所述SiO_2以原位聚合的方式加入所述改性聚酯中。本文所述的“原位聚合加入”指将SiO_2与合成所述改性聚酯的单体一起混合，然后进行聚合，制造得到本发明所述的改性聚酯。

本发明中，间苯二甲酸-5-磺酸盐为间苯二甲酸-5-磺酸的碱金属盐，如间苯二甲酸-5-磺酸钠、间苯二甲酸-5-磺酸钾或者间苯二甲酸-5-磺酸锂。可使用一种或多种间苯二甲酸-5-磺酸盐。当使用间苯二甲酸-5-磺酸盐，其摩尔比的值可在0.01-5的范围内，如在0.5-5或1-4的范围内。当使用1,4-环

己烷二甲醇时，其摩尔比的值可在0.01-3.5的范围内，如在0.05-3.5或0.5-2的范围内。当使用新戊二醇时，其摩尔比的值可在0.5-3.5的范围内，优选在1-3.5的范围内。当使用偏苯三甲酸时，其摩尔比的值可在0.5-5的范围内，如0.5-4。

在一些实施方案中，用于形成本发明改性聚酯的单体为对苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸、间苯二甲酸-5-磺酸盐、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇和任选的偏苯三甲酸。在这些实施方案中，优选地，这些单体的摩尔比为（135-165）：（148-194）：（11-15）：（0.01-5）：（0.01-3.5）：（0.5-3.5）：（0-5）。在优选的实施方案中，这些单体的摩尔比为（135-165）：（160-192）：（11-15）：（0.01-5）：（0.01-3.5）：（1-3.5）：（0-4）。

在一些优选的实施方案中，本发明的改性聚酯由对苯二甲酸、间苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸-5-磺酸盐、1,4-环己烷二甲醇和新戊二醇共聚形成，且原位聚合加入了质量份数为1000-1500ppm的SiO_2，其中，各单体的摩尔比为对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸：间苯二甲酸-5-磺酸盐：1,4-环己烷二甲醇：新戊二醇=（135-165）：（148-194）：（11-15）：（0.01-5）：（0.01-3.5）：（0.5-3.5），优选为（135-165）：（160-192）：（11-15）：（0.01-5）：（0.01-3.5）：（1-3.5）。

本发明改性聚酯的制备包括，按投料摩尔比对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸：第四组份=（135-165）：（148-194）：（11-15）：（0.01-12）将本文所述的各原料投入反应器中，在催化剂的存在下和惰性气体如氮气的保护下进行反应。投料时同时投入质量份数为 800-2000ppm 的 SiO_2，以以原位聚合的方式在本发明的改性聚酯中加入 SiO_2。反应温度可在175-260℃的范围内，共聚时间可控制在 1-3 小时的范围内。之后，将反应器内的压力泄至常压，然后再升温降压，将反应器内的温度升至 240-310℃，压力降到 50-120Pa，开始真空缩聚，真空缩聚时间可控制在 1.6-2.3 小时的范围内，得到聚酯熔体，冷却得到本发明的化学改性聚酯。可对所得改性聚酯切粒。在一些实施方案中，所述方法还包括烘干的步骤，如在沸腾床上烘干 3-6 小时，烘干温度可为 120~160℃。

优选地，共聚反应的温度可控制在 175-200℃的范围内，共聚时间可

控制在 1.2-2.2 小时的范围内。共聚反应开始时，反应器内的压力可控制在 0.08-0.2MPa 的范围内，优选控制在 0.05-0.12MPa 的范围内。真空缩聚反应中，反应温度可控制在 260-300℃的范围内，优选控制在 265-285℃的范围内，反应时间可控制在 1.6-2.0 小时的范围内，压力可控制在 80-120Pa、优选大约 100Pa 的范围内。

本发明中，催化剂可选自锑系催化剂和钛酸酯类催化剂中的一种或多种。锑系催化剂包括但不限于三氧化二锑、醋酸锑和乙二醇锑。钛酸酯类催化剂包括但不限于钛酸四丁酯、钛酸异丙酯、钛酸四甲酯、钛酸四乙酯和钛酸四丙酯。可使用这些催化剂中的任意一种或任意多种的混合物。通常，基于生产的改性聚酯的质量，催化剂的加入量为质量份数 60-300ppm，如 60-280ppm。锑系催化剂的加入量通常在质量份数 80-280ppm 的范围内，如 80-280ppm；钛酸酯类催化剂的加入量通常在质量份数 200-280ppm 的范围内，如 200-260ppm；同时加这两类催化剂时，其添加总量通常在质量份数 60-300ppm 的范围内。

可使用本发明的改性聚酯制备用于食品包装的具有持久高表面张力的聚酯薄膜。优选地，所述聚酯薄膜的表面张力≥45 达因/厘米。

因此，在本发明的一些实施方案中提供一种聚酯薄膜，其由本发明任一实施方案所述的改性聚酯制备得到。在一些实施方案中，该聚酯薄膜的表面张力≥45 达因/厘米。

本发明的聚酯薄膜可如下制备：将本发明的改性聚酯经双螺杆挤出机挤出铸片，然后双向拉伸，最后热定型，冷却，由此获得本发明的聚酯薄膜。优选地，挤出机螺杆各段温度为 250~270℃，模头温度为 270~285℃，挤出机螺杆转速为 45~50r/min，铸片厚度为 0.15~0.25mm。双向拉伸时，优选地，铸片先纵向拉伸，拉伸温度为 70~80℃，拉伸比为 3~4，然后横向拉伸，拉伸温度为 95~105℃，拉伸比 2.5~3.5。热定型时，优选地，热定型温度为 150~230℃，时间为 6~14s。

可通过加入不同的颜料、填料制备得到不同颜色的聚酯薄膜。

本发明的改性聚酯或聚酯薄膜可用于制备覆膜铁。因此，本发明提供一种覆膜铁，所述覆膜铁包括钢板和本发明任一实施方案所述的改性聚酯

或聚酯薄膜。可以热复合方式将本发明的聚酯薄膜复合在所述钢板上。本发明的覆膜铁具有优良的可印刷性。本发明中，覆膜铁中的钢板可选自镀铬钢板、镀锡钢板、低锡钢板（镀锡量≤1.1g/m^2）、镀锌钢板、冷轧钢板和不锈钢板。

本发明的覆膜铁可用于制备应用于中高端食品饮料包装用金属容器。因此，本发明还提供一种金属容器，其采用本发明所述的覆膜铁制成。

与现有技术相比，本发明具有如下有益技术效果：

本发明提供一种具有极好可印刷性的覆膜铁及其制备方法，所述覆膜铁采用具有持久的高表面张力聚酯薄膜与钢板直接进行热复合方式制备得到。该聚酯薄膜是利用改性普通聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）为母料，利用化学改性分子链设计与嵌入手段改性，经双向拉伸工艺制备而成。其作用机理是引入新官能团破坏普通聚对苯二甲酸乙二醇酯的刚性结构，促使结晶度下降而具有可直接热封性；同时引入亲水性和碱溶性基团，大幅度增加聚酯薄膜表面张力（≥45 达因/厘米）并具有持久恒定性。该覆膜铁无需经过表面处理就能保证持久的高表面张力，极好的改善了油墨在覆膜铁表面的润湿铺展能力，在无需火焰、电晕等方式的表面处理就可以达到很好的油墨可印刷性。

本发明所述覆膜铁兼顾高温不变形、阻隔性好、耐腐蚀好，对内容物无污染、不粘连等特点，可广泛的用于各种饮料食品包装容器。同时，本发明所述的覆膜铁不需要经过电晕、火焰处理等表面处理就可以具有极好的可印刷性。

聚合物中通过原位聚合加入 SiO_2，从整体上均匀地改善聚酯薄膜的结晶性能；并且通过改善传统以母粒形式加入 SiO_2 的方式，避免了高熔点树脂加入薄膜中。上述两点使聚酯薄膜的综合性能得到明显提升，包含本发明薄膜的覆膜铁的耐复杂加工性、覆膜铁的耐腐蚀性能等得到显著提高。

由于采用原位聚合的方式加入了质量份数为 800-2000ppm 的 SiO_2，根据本发明的聚酯薄膜以及覆膜铁同时具备如下三种特性：该聚酯薄膜具有高度的食品安全特性，具有耐深冲加工和复杂变形加工性能，具有耐腐蚀性优的特性，可广泛用于中高端金属包装行业。

以下在具体实施方式中通过对非限制性实施例所作的详细描述，本发明的目的、特征、和优点将变得更清楚明显。其内容足以使本领域技术人员了解和实施本发明。

实施例 1

改性聚酯的制备：实验在 10L 反应釜中进行，将对苯二甲酸、间苯二甲酸、乙二醇按照摩尔比为：对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸=135：160：12 的比例加入到反应器中，再加入催化剂、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇和间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠，三氧化二锑（质量份数为 300ppm）为催化剂，其中 1,4-环己烷二甲醇的摩尔比值为 3.5、新戊二醇的摩尔比值为 1、间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠的摩尔比值为 0.01，用 N_2 作为保护气，在 0.1MPa 的气体压力下搅拌加热升温。控制温度 185℃，大约两小时待酯化水明显减少时，将压力泄至常压，完成酯化反应。接下来升温降压，反应釜内升温至 280℃，压力降到 100Pa 开始真空缩聚，缩聚 1.8h，得到聚酯熔体，水槽冷却切粒得到化学改性聚酯，所述的改性聚酯中采用原位聚合的方式加入了质量份数为 1200ppm 的 SiO_2。

改性聚酯薄膜的制备：将得到的母料沸腾床上烘干 4 小时，烘干温度 120~160℃，经双螺杆挤出机挤出铸片，挤出机螺杆各段温度为 250~270℃，模头温度为 270~285℃，挤出机螺杆转速为 45~50r/min，铸片厚度为 0.15~0.25mm。铸片先纵向拉伸，拉伸温度为 70~80℃，拉伸比为 3~4，然后横向拉伸后热定型，拉伸温度为 95~105℃，拉伸比 2.5~3.5，热定型温度为 150~230℃，时间为 6~14s，最后薄膜冷却、收卷、分切待用。

覆膜铁的制备：将制备好的双向拉伸聚酯薄膜在压力 2~10Kg 温度 180~260℃下热贴合在 0.10~0.50mm 的薄钢板表面制得覆膜铁。

实施例 2

改性聚酯的制备：实验在 10L 反应釜中进行，将对苯二甲酸、间苯二甲酸、乙二醇按照摩尔比为：对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸=150：180：

14 的比例加入到反应器中，再加入催化剂和间苯二甲酸-5-磺酸钠，三氧化二锑（质量份数为 40ppm）、钛酸酯（钛酸四丁酯，质量份数为 260ppm）为催化剂，其中间苯二甲酸-5-磺酸钠的摩尔比值为 3.8，用 N_2 置换，在 0.1MPa 的气体压力下搅拌加热升温。控制温度 175℃，大约 1.5h 待有酯化水明显减少时，将压力泄至常压，完成酯化反应。接下来升温降压，反应釜内升温至 280℃，压力降到 100Pa 开始真空缩聚，缩聚 1.8h，得到聚酯熔体，水槽冷却切粒得到化学改性聚酯。所述的改性聚酯中采用原位聚合的方式加入了质量份数为 1200ppm 的 SiO_2。

改性聚酯薄膜的制备和覆膜铁的制备方法同应用实施例 1。

实施例 3

改性聚酯的制备：实验在 10L 反应釜中进行，将对苯二甲酸、间苯二甲酸、乙二醇按照摩尔比为：对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸=158：168：15 的比例加入到反应器中，再加入催化剂和偏苯三甲酸和间苯二甲酸-5-磺酸钠，三氧化二锑（质量份数为 40ppm）、钛酸酯（钛酸异丙酯，质量份数为 200ppm）为催化剂，其中偏苯三甲酸的摩尔比值为 0.5 和间苯二甲酸-5-磺酸钠的摩尔比值为 2，用 N_2 置换，在 0.1MPa 的气体压力下搅拌加热升温。控制温度 175℃，大约 1.4h 待有酯化水明显减少时，将压力泄至常压，完成酯化反应。接下来升温降压，反应釜内升温至 270℃，压力降到 100Pa 开始真空缩聚，缩聚 1.8h，得到聚酯熔体，水槽冷却切粒得到化学改性聚酯。所述的改性聚酯中采用原位聚合的方式加入了质量份数为 1200ppm 的 SiO_2。

改性聚酯薄膜的制备和覆膜铁的制备方法同应用实施例 1。

实施例 4

改性聚酯的制备：实验在 10L 反应釜中进行，将对苯二甲酸、间苯二甲酸、乙二醇、按照摩尔比为：对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸=165：192：11 的比例加入到反应器中，再加入催化剂、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇、偏苯三甲酸和间苯二甲酸-5-磺酸钾，醋酸锑（质量份数为 180ppm）

为催化剂，其中 1,4-环己烷二甲醇的摩尔比值为 1，其中新戊二醇的摩尔比值为 2.5，其中偏苯三甲酸的摩尔比值为 0.5 和间苯二甲酸-5-磺酸钾的摩尔比值为 1，用 N_2 作为保护气，在 0.1MPa 的气体压力下搅拌加热升温。控制温度 185℃，大约两小时待有酯化水明显减少时，将压力泄至常压，完成酯化反应。接下来升温降压，反应釜内升温至 280℃，压力降到 100Pa 开始真空缩聚，缩聚 1.8h，得到聚酯熔体，水槽冷却切粒得到化学改性聚酯。所述的改性聚酯中采用原位聚合的方式加入了质量份数为 1200ppm 的 SiO_2。

改性聚酯薄膜的制备和覆膜铁的制备方法同应用实施例 1。

实施例 5

改性聚酯的制备：实验在 10L 反应釜中进行，将对苯二甲酸、间苯二甲酸、乙二醇、按照摩尔比为：对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸=140：190：13 的比例加入到反应器中，再加入催化剂、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇、偏苯三甲酸和间苯二甲酸-5-磺酸钠，三氧化二锑（质量份数为 40ppm）、钛酸酯（钛酸四甲酯，质量份数为 60ppm）为催化剂，其中 1,4-环己烷二甲醇的摩尔比值为 0.01，其中新戊二醇的摩尔比值为 3.5，其中偏苯三甲酸的摩尔比值为 2.8 和间苯二甲酸-5-磺酸钠的摩尔比值为 0.2，用 N_2 作为保护气，在 0.1MPa 的气体压力下搅拌加热升温。控制温度 185℃，大约两小时待有酯化水明显减少时，将压力泄至常压，完成酯化反应。接下来升温降压，反应釜内升温至 280℃，压力降到 100Pa 开始真空缩聚，缩聚 1.8h，得到聚酯熔体，水槽冷却切粒得到化学改性聚酯。所述的改性聚酯中采用原位聚合的方式加入了质量份数为 1200ppm 的 SiO_2。

改性聚酯薄膜的制备和覆膜铁的制备方法同应用实施例 1。

实施例 6

改性聚酯的制备：实验在 10L 反应釜中进行，将对苯二甲酸、间苯二甲酸、乙二醇按照摩尔比为：对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸=150：180：12 的比例加入到反应器中，再加入催化剂、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇

和间苯二甲酸-5-磺酸钠，钛酸酯（钛酸四乙酯，质量份数为 60ppm）为催化剂，其中 1,4-环己烷二甲醇的摩尔比值为 3，其中新戊二醇的摩尔比值为 1.5，其中间苯二甲酸-5-磺酸钠的摩尔比值为 0.5，用 N_2 作为保护气，在 0.1MPa 的气体压力下搅拌加热升温。控制温度 185℃，大约两小时待有酯化水明显减少时，将压力泄至常压，完成酯化反应。接下来升温降压，反应釜内升温至 280℃，压力降到 100Pa 开始真空缩聚，缩聚 1.8h，得到聚酯熔体，水槽冷却切粒得到化学改性聚酯。所述的改性聚酯中采用原位聚合的方式加入了质量份数为 1200ppm 的 SiO_2。

改性聚酯薄膜的制备和覆膜铁的制备方法同应用实施例 1。

实施例 7

改性聚酯的制备：实验在 10L 反应釜中进行，将对苯二甲酸、间苯二甲酸、乙二醇按照摩尔比为：对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸=155：175：13 的比例加入到反应器中，再加入催化剂、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇和间苯二甲酸-5-磺酸钠，醋酸锑（质量份数为 300ppm）为催化剂，其中 1,4-环己烷二甲醇的摩尔比值为 0.05、新戊二醇的摩尔比值为 3.5、间苯二甲酸-5-磺酸钠的摩尔比值为 3.5，用 N_2 作为保护气，在 0.1MPa 的气体压力下搅拌加热升温。控制温度 185℃，大约两小时待有酯化水明显减少时，将压力泄至常压，完成酯化反应。接下来升温降压，反应釜内升温至 280℃，压力降到 100Pa 开始真空缩聚，缩聚 1.8h，得到聚酯熔体，水槽冷却切粒得到化学改性聚酯。所述的改性聚酯中采用原位聚合的方式加入了质量份数为 1200ppm 的 SiO_2。

改性聚酯薄膜的制备和覆膜铁的制备方法同应用实施例 1。

实施例 8

改性聚酯的制备：实验在 10L 反应釜中进行，将对苯二甲酸、间苯二甲酸、乙二醇按照摩尔比为：对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸=135：182：15 的比例加入到反应器中，再加入催化剂、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇和间苯二甲酸-5-磺酸钠，钛酸酯（钛酸四丁酯，质量份数为 200ppm）为

催化剂，其中 1,4-环己烷二甲醇的摩尔比值为 0.01、新戊二醇的摩尔比值为 0.5、间苯二甲酸-5-磺酸钠的摩尔比值为 5，用 N_2 作为保护气，在 0.1MPa 的气体压力下搅拌加热升温。控制温度 185℃，大约两小时待有酯化水明显减少时，将压力泄至常压，完成酯化反应。接下来升温降压，反应釜内升温至 280℃，压力降到 100Pa 开始真空缩聚，缩聚 1.8h，得到聚酯熔体，水槽冷却切粒得到化学改性聚酯。所述的改性聚酯中采用原位聚合的方式加入了质量份数为 1200ppm 的 SiO_2。

改性聚酯薄膜的制备和覆膜铁的制备方法同应用实施例 1。

实施例 9

改性聚酯的制备：实验在 10L 反应釜中进行，将对苯二甲酸、间苯二甲酸、乙二醇按照摩尔比为：对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸=148：180：15 的比例加入到反应器中，再加入催化剂、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇和间苯二甲酸-5-磺酸钠，三氧化二锑（质量份数为 60ppm）为催化剂，其中 1,4-环己烷二甲醇的摩尔比值为 2，其中新戊二醇的摩尔比值为 2，间苯二甲酸-5-磺酸钠的摩尔比值为 1，用 N_2 作为保护气，在 0.1MPa 的气体压力搅拌加热升温。控制温度 185℃，大约两小时待有酯化水明显减少时，将压力泄至常压，完成酯化反应。接下来升温降压，反应釜内升温至 280℃，压力降到 100Pa 开始真空缩聚，缩聚 1.8h，得到聚酯熔体，水槽冷却切粒得到化学改性聚酯。所述的改性聚酯中采用原位聚合的方式加入了质量份数为 1200ppm 的 SiO_2。

改性聚酯薄膜的制备和覆膜铁的制备方法同应用实施例 1。

实施例 10

改性聚酯的制备：实验在 10L 反应釜中进行，将对苯二甲酸、间苯二甲酸、乙二醇按照摩尔比为：对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸=150：188：12 的比例加入到反应器中，再加入催化剂、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇、偏苯三甲酸和间苯二甲酸-5-磺酸钾，乙二醇锑（质量份数为 180ppm）为催化剂，其中 1,4-环己烷二甲醇的摩尔比值为 2，其中新戊二醇的摩尔比

值为 2、其中偏苯三甲酸的摩尔比值为 4 和间苯二甲酸-5-磺酸钾的摩尔比值为 0.1，用 N_2 作为保护气，在 0.1MPa 的气体压力下搅拌加热升温。控制温度 185℃，大约两小时待有酯化水明显减少时，将压力泄至常压，完成酯化反应。接下来升温降压，反应釜内升温至 280℃，压力降到 100Pa 开始真空缩聚，缩聚 1.8h，得到聚酯熔体，水槽冷却切粒得到化学改性聚酯。所述的改性聚酯中采用原位聚合的方式加入了质量份数为 1200ppm 的 SiO_2。

改性聚酯薄膜的制备和覆膜铁的制备方法同应用实施例 1。

实施例 11

参照实施例 1 的方法制备改性聚酯，但 SiO_2 的加入质量份数为 800ppm。如实施例 1 所述由实施例 11 制备得到的改性聚酯制备改性聚酯薄膜和覆膜铁。

实施例 12

参照实施例 2 的方法制备改性聚酯，但 SiO_2 的加入质量份数为 2000ppm。如实施例 1 所述由实施例 12 制备得到的改性聚酯制备改性聚酯薄膜和覆膜铁。

效果实施例

将实施例 1-12 所制得的覆膜铁进行表面张力测试。

表面张力测试标准为：JISK-6763-71，具体方法如下：配制具有一系列各种表面张力值的混合液，然后用清洁棉球棒蘸取混合液，在覆膜铁的表面涂布约 $6cm^2$ 液膜，若液膜保持 2s 以上不破，则表明该覆膜铁的表面张力比所用的混合液要大，继续用更高表面张力的溶液进行尝试，反之若液膜破裂则表明该覆膜铁表面张力小于混合液，用较低表面张力值的液体进行尝试，直至达到临界条件，前一档混合液能铺展，但更高一档的混合液不能，那么前一档混合液的表面张力就是该覆膜铁的表面张力。

本发明制备的覆膜铁用膜是利用本体改性的方法，在分子链设计时就

加入具有保持持久表面张力的第四组分，所以所制备的覆膜铁不会因储存时间的加长而表面张力退化。对实施例 1-12 进行表面张力测试，测试结果均在 45-52 达因/厘米之间。

最后，需要指出的是，虽然本发明已参照的具体实施例来描述，但是本技术领域中的普通技术人员应当认识到，以上的实施例仅是用来说明本发明，而并非用作为对本发明的限定，在不脱离本发明构思的前提下还可以作出各种等效的变化或替换，因此，只要在本发明的实质精神范围内对上述实施例的变化、变型都将落在本发明的权利要求书范围内。

权 利 要 求 书

1、一种改性聚酯，其特征在于，形成该改性聚酯的单体为对苯二甲酸、间苯二甲酸、乙二醇和第四组份，其中，改性聚酯中对苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸和第四组份的摩尔比为A：B：C：D，A为135-165，B为148-194，C为11-15，D为0.01-12；该第四组份选自间苯二甲酸-5-磺酸盐、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇和偏苯三甲酸中的一种或多种，且该改性聚酯含有质量份数为800-2000ppm的SiO_2。

2、如权利要求1所述的改性聚酯，其特征在于，A为140-160，B为160-194，C为12-15，D为3-12；SiO_2的质量份数为1000-1500ppm。

3、如权利要求1所述的改性聚酯，其特征在于，SiO_2的质量份数为1200ppm。

4、如权利要求1所述的改性聚酯，其特征在于，所述间苯二甲酸-5-磺酸盐选自间苯二甲酸-5-磺酸钠、间苯二甲酸-5-磺酸钾和间苯二甲酸-5-磺酸锂。

5、如权利要求1所述的改性聚酯，其特征在于，形成所述改性聚酯的单体为对苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸、间苯二甲酸-5-磺酸盐、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇和任选的偏苯三甲酸，其中，这些单体的摩尔比为（135-165）：（148-194）：（11-15）：（0.01-5）：（0.01-3.5）：（0.5-3.5）：(0-4)。

6、如权利要求1所述的改性聚酯，其特征在于，所述对苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸、间苯二甲酸-5-磺酸盐、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇和任选的偏苯三甲酸的摩尔比为（135-165）：（160-192）：（11-15）：

（0.01-5）：（0.01-3.5）：（1-3.5）：（0-4）。

7、权利要求 1-6 中任一项所述的改性聚酯的制备方法，其特征在于，所述方法包括，按对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸：第四组份=（135-165）：（148-194）：（11-15）：（0.01-12）的投料摩尔比将所述各原料投入反应器中，同时投入质量份数为 800-2000ppm 的 SiO_2，在催化剂的存在下和惰性气体的保护下进行反应，得到聚酯熔体后冷却，从而制备得到所述的改性聚酯。

8、如权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，所述反应包括共聚反应和真空缩聚反应；其中，共聚反应的反应温度为 175-260℃，共聚时间 1-3 小时；共聚反应后，将反应器内的压力泄至常压，然后再升温降压，将反应器内的温度升至 240-310℃，压力降到 50-120Pa，开始真空缩聚，真空缩聚时间为 1.6-2.3 小时。

9、如权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，基于生成的聚酯的量，所述催化剂的加入量为质量份数 60-300ppm，且所述催化剂选自锑系催化剂和钛酸酯类催化剂中的一种或多种。

10、如权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，所述锑系催化剂选自三氧化二锑、醋酸锑和乙二醇锑，所述钛酸酯类催化剂选自钛酸四丁酯、钛酸异丙酯、钛酸四甲酯、钛酸四乙酯和钛酸四丙酯。

11、一种聚酯薄膜，含有权利要求 1-6 中任一项所述的改性聚酯，或由权利要求 1-6 中任一项所述的改性聚酯经双向拉伸制备得到。

12、如权利要求 11 所述的聚酯薄膜，其特征在于，所述聚酯薄膜的表面张力≥45 达因/厘米。

13、如权利要求 11 所述的聚酯薄膜，其特征在于，所述聚酯薄膜含有不同的颜料和填料，从而具有不同颜色。

14、一种覆膜铁，其特征在于，所述覆膜铁包括钢板和以热复合方式复合在所述钢板上的如权利要求 11-13 中任一项所述的聚酯薄膜。

15、如权利要求 14 所述的覆膜铁，其特征在于，所述钢板选自镀铬钢板、镀锡钢板、低锡钢板、镀锌钢板、冷轧钢板和不锈钢板。

16、一种应用于中高端食品饮料包装用金属容器，其特征在于，所述金属容器采用如权利要求 14 或 15 所述的覆膜铁制成。

17、一种用于食品包装的具有持久高表面张力的聚酯薄膜的制备方法，其特征在于，所述方法包括将权利要求 1-6 中任一项所述的改性聚酯经双螺杆挤出机挤出铸片，铸片经双向拉伸后热定型，冷却，得到双向拉伸聚酯薄膜。

18、如权利要求 17 所述的用于食品包装的具有持久高表面张力的聚酯薄膜的制备方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

（1）化学改性聚酯的制备：

将对苯二甲酸、间苯二甲酸、乙二醇、第四组份按比例加入到反应器中，投料摩尔比为对苯二甲酸：乙二醇：间苯二甲酸：第四组份=（135-165）：（148-194）：（11-15）：（0.01-12），所述第四组份选自间苯二甲酸-5-磺酸盐，1,4-环己烷二甲醇，新戊二醇，和偏苯三甲酸中的一种或多种，再加入催化剂， N_2 作为保护气，搅拌加热升温，控制温度 175-260℃，共聚时间为 1-3h，将压力泄至常压；再升温降压，反应釜内升温至 240-310℃，压力降到 50-100Pa 开始真空缩聚，真空缩聚时间为 1.6-2.3h，得到聚酯熔体，冷却切粒得到化学改性聚酯，在所述化学改性聚酯中采用原位聚合的方式加入了质量份数为 800-2000ppm 的 SiO_2；

（2）薄膜制备方法：

将步骤（1）得到的化学改性聚酯在沸腾床上烘干，经双螺杆挤出机挤出铸片，铸片先纵向拉伸，然后横向拉伸，最后热定型，所述热定型的温度为150~230℃，时间为6~14s，最后薄膜冷却、收卷，得到双向拉伸聚酯薄膜。

19、如权利要求18所述的用于食品包装的具有持久高表面张力的聚酯薄膜的制备方法，其特征在于，所述催化剂选自三氧化二锑、醋酸锑、乙二醇锑、钛酸酯中的一种或多种。

20、如权利要求19所述的用于食品包装的具有持久高表面张力的聚酯薄膜的制备方法，其特征在于，所述催化剂的加入量为质量份数60-300 ppm，基于生成的聚酯的量。

21、如权利要求18所述的具有持久高表面张力的聚酯薄膜的制备方法，其特征在于，在所述步骤（2）中双螺杆挤出机的螺杆各段温度为250~270℃，模头温度为270~285℃，挤出机螺杆转速为45~50r/min，铸片厚度为0.15~0.25mm。

22、如权利要求18所述的具有持久高表面张力的聚酯薄膜的制备方法，其特征在于，在所述步骤（2）中铸片先纵向拉伸，拉伸温度为70~80℃，拉伸比为3~4，然后横向拉伸后热定型，拉伸温度为95~105℃，拉伸比2.5~3.5。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/106617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/02(2006.01)i; C08G 63/688(2006.01)i; C08G 63/183(2006.01)i; C08K 3/36(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)

C08L; C08G; C08K

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)

CNABS, VEN, CNKI, CA, 对苯二甲酸, 间苯二甲酸, 乙二醇, 磺酸, 环己烷二甲醇, 新戊二醇, 偏苯三甲酸, 二氧化硅, terephthalic, isophthalic, m-phthalic, sulfonic, sulfonate, sulphonic, sulphonate, cyclohexane, dimethanol, neopentyl, glycol, trimellitic, silicon, dioxide, SiO2

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103665352 A (TIANJIN WANHUA CO., LTD.) 26 March 2014 (2014-03-26) description, paragraphs [0004] to [0013]	1-22
X	CN 105077898 A (SHUYE ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 25 November 2015 (2015-11-25) description, paragraphs [0006] and [0024]	1-13
X	CN 1580092 A (NAN YA PLASTICS CORPORATION) 16 February 2005 (2005-02-16) claims 1-9	1-13
A	JP 56110722 A (TORAY INDUSTRIES INC.) 02 September 1981 (1981-09-02) entire document	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"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
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 December 2019	**09 December 2019**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/106617

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	103665352	A	26 March 2014	CN	103665352	B	28 October 2015
CN	105077898	A	25 November 2015	CN	105077898	B	03 November 2017
CN	1580092	A	16 February 2005	CN	1266189	C	26 July 2006
JP	56110722	A	02 September 1981	JP	S6312894	B2	23 March 1988

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/106617

A. 主题的分类

C08L 67/02(2006.01)i; C08G 63/688(2006.01)i; C08G 63/183(2006.01)i; C08K 3/36(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)

C08L; C08G; C08K

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））

CNABS, VEN, CNKI, CA, 对苯二甲酸, 间苯二甲酸, 乙二醇, 磺酸, 环己烷二甲醇, 新戊二醇, 偏苯三甲酸, 二氧化硅, terephthalic, isophthalic, m-phthalic, sulfonic, sulfonate, sulphonic, sulphonate, cyclohexane, dimethanol, neopentyl, glycol, trimellitic, silicon, dioxide, SiO2

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 103665352 A (天津万华股份有限公司) 2014年 3月 26日 (2014-03-26) 说明书[0004]至[0013]	1-22
X	CN 105077898 A (树业环保科技股份有限公司) 2015年 11月 25日 (2015-11-25) 说明书[0006]至[0024]	1-13
X	CN 1580092 A (南亚塑胶工业股份有限公司) 2005年 2月 16日 (2005-02-16) 权利要求1-9	1-13
A	JP 56110722 A (TORAY INDUSTRIES) 1981年 9月 2日 (1981-09-02) 全文	1-22

☐ 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

"D" 申请人在国际申请中引证的文件

"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	国际检索报告邮寄日期
2019年 12月 2日	2019年 12月 9日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	肖刚
传真号 (86-10)62019451	电话号码 62084458

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/106617

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)
CN	103665352	A	2014年 3月 26日	CN	103665352	B	2015年 10月 28日
CN	105077898	A	2015年 11月 25日	CN	105077898	B	2017年 11月 3日
CN	1580092	A	2005年 2月 16日	CN	1266189	C	2006年 7月 26日
JP	56110722	A	1981年 9月 2日	JP	S6312894	B2	1988年 3月 23日