

WO 2018/006251 A1

(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 1 月 11 日 (11.01.2018)



(10) 国际公布号

WO 2018/006251 A1

(51) 国际专利分类号:

B32B 27/06 (2006.01) B32B 27/18 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2016/088464

(22) 国际申请日:

2016 年 7 月 4 日 (04.07.2016)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(72) 发明人; 及

(71) 申请人: 杜秀艳(DU, Xiuyan) [CN/CN]; 中国香港
特别行政区九龍長沙灣東京街31號恆邦商業
大廈603室, Hong Kong 999077 (CN).

(74) 代理人: 深圳市明日今典知识产权代理事务所(普通合伙) (SHENZHEN MING-RIJINDIAN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY FIRM(GENERAL PARTER)); 中国广东省深圳市南山区南头街道智恒产业园 E 区 01B 栋 405 室, Guangdong 518000 (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, 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, KN, KP, KR, 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: MODIFIED HIGH BARRIER FILM

(54) 发明名称: 一种改性的高阻隔薄膜

(57) Abstract: A modified high barrier film, the film comprises a surface layer a, a core layer and a surface layer b, characterized in that: in the surface layer a, a content of MXD6 is 30-40%, a content of PA6 is 63-85%, a content of anti-sticking masterbatch is 2-4%, a content of compatibilizer is 3-8% and a content of nano rare earth nucleating agent is 5.5-8%; in the core layer, the content of MXD6 is 95-99.9% and the content of nano rare earth nucleating agent is 0.1-5%; in the surface layer b, the content of MXD6 is 10-30%, the content of PA6 is 63-85%, the content of anti-sticking masterbatch is 2-4%, the content of compatibilizer 8.5-12% and the content of nano rare earth nucleating agent is 2-4.5%. The modified high barrier film has improved breaking elongation, and a reduced haze.

(57) 摘要: 一种改性的高阻隔薄膜, 所述薄膜包括表层a、芯层、表层b, 其特征在于: 表层a中MXD6的含量为30~40%, PA6的含量为63~85%, 防粘母料的含量为2~4%, 相容剂的含量为3~8%, 纳米稀土成核剂的含量为5.5~8%; 芯层中MXD6的含量为95~99.9%, 纳米稀土成核剂的含量为0.1~5%; 在表层b中MXD6的含量为10~30%, PA6的含量为63~85%, 防粘母料的含量为2~4%, 相容剂的含量为8.5-12%, 纳米稀土成核剂的含量为2~4.5%。改性的高阻隔薄膜提高了断裂伸长率, 降低了雾度。

说明书

发明名称: 一种改性的高阻隔薄膜

技术领域

[0001] 本发明属于双向拉伸薄膜领域，特别是阻隔性薄膜领域。

背景技术

[0002] MXD6是由间苯二甲胺和己二酸缩聚得到的聚己二酰间苯撑二甲胺，是一种具有优异阻隔性能的芳香族聚酰胺树脂，阻隔性能受环境湿度影响较小，蒸煮处理后恢复快。中国专利申请CN 102837474报道了采用MXD6改性PA6得到的高阻隔尼龙薄膜中，但在现有的生产工艺条件下，MXD6相通常以大球晶形态存在，而PA6相对结晶比较细致，由此造成产品物性上存在不足，强度不高，脆性较大，雾度高的问题。本发明通过大量研究，提出一种解决上述问题的方法。

技术问题

[0003] 本发明人惊讶的发现在高阻隔薄膜的配方中加入纳米稀土成核剂可以改善MXD6与PA6的结晶行为，促使薄膜中两种材料的晶体更为细致且均匀；同时在MXD6与PA6的混合体系中加入特定的相容剂，提高两相的相容性，进而获得具有优异阻隔性能，力学强度高，透明性良好的薄膜。

问题的解决方案

技术解决方案

[0004] 一种改性的高阻隔薄膜，所述薄膜包括表层a、芯层、表层b，其特征是：表层a中MXD6的含量为10~30%，PA6的含量为63~84.9%，其特征在于：表层a中MXD6的含量为30~40%，PA6的含量为63~85%，防粘母料的含量为2~4%，相容剂的含量为3~8%，纳米稀土成核剂的含量为5.5~8%；芯层中MXD6的含量为95~99.9%，纳米稀土成核剂的含量为0.1~5%；在表层b中MXD6的含量为10~30%，PA6的含量为63~85%，防粘母料的含量为2~4%，相容剂的含量为8.5~12%，纳米稀土成核剂的含量为2~4.5%。

[0005] 在一个实施方案中，表层a中所述纳米稀土成核剂的含量为6.0~7.5%；芯层中所述纳米稀土成核剂的含量为1.5~3.5%

; 表层b中所述纳米稀土成核剂的含量为3.0%。

[0006] 所述的纳米稀土成核剂是硬脂酸铈、氯化铈、富马酸镧、氧化钨、氧化镨中的一种或几种混合物。

[0007] 所述的纳米稀土成核剂，其粒径为90-400nm，更优选150-250nm，比表面积为10~100m²/g，松装比重为0.5~2.0g/cm³。

[0008] 所述的相容剂为聚乙二醇400接枝MXD6；优选地，相容剂的含量为4~6%；最优选地，相容剂的含量为5.5%。

[0009] 在一个实施方案中，所述的高阻隔薄膜，其特征在于：在表层a中MXD6的含量为30%，PA6的含量为64.5%，防粘母料的含量为2%，相容剂的含量为3%，纳米稀土成核剂的含量为6.0%；芯层中MXD6的含量为99.5%，纳米稀土成核剂的含量为6.0%；在表层b中MXD6的含量为30%，PA6的含量为64.5%，防粘母料的含量为2%，相容剂的含量为3%，纳米稀土成核剂的含量为0.5%。

[0010] 在一个实施方案中，所述的高阻隔薄膜，其特征在于：在表层a中MXD6的含量为30%，PA6的含量55%，防粘母料的含量为2%，相容剂的含量为8%，纳米稀土成核剂的含量为5%；芯层中MXD6的含量为95%，纳米稀土成核剂的含量为5%；在表层b中MXD6的含量为30%，PA6的含量为55%，防粘母料的含量为2%，相容剂的含量为8%，纳米稀土成核剂的含量为5%。

[0011] 在一个实施方案中，所述的高阻隔薄膜，其特征在于：在表层a中MXD6的含量为30%，PA6的含量60.5%，防粘母料的含量为2%，相容剂的含量为5.5%，纳米稀土成核剂的含量为2%；芯层中MXD6的含量为98%，纳米稀土成核剂的含量为2%；在表层b中MXD6的含量为30%，PA6的含量为60.5%，防粘母料的含量为2%，相容剂的含量为5.5%，纳米稀土成核剂的含量为2%。

发明的有益效果

有益效果

[0012] 本发明通过添加纳米稀土成核剂及相容剂，提高了薄膜的拉伸强度，降低了薄膜的雾度，同时添加纳米稀土成核剂对薄膜的阻隔性能并没有什么影响。添加纳米稀土成核剂，MXD6的结晶形态明细化且均匀。

发明实施例

本发明的实施方式

- [0013] 为了使本领域的技术人员更好地理解本发明的技术方案，下面进一步披露一些非限制实施例对本发明作进一步的详细说明。
- [0014] 下面实施例中的高阻隔薄膜采用中国专利申请CN 201210250206.0公开的方法制备。
- [0015] 实施例1
- [0016] 按照以下配方进行制备高阻隔薄膜：在表层a中MXD6的含量为30%，PA6的含量为64.5%，防粘母料的含量为2%，聚乙二醇400接枝MXD6的含量为3%，硬脂酸铈的含量为6.0%；芯层中MXD6的含量为99.5%，硬脂酸铈的含量为2.0%；在表层b中MXD6的含量为30%，PA6的含量为64.5%，防粘母料的含量为2%，聚乙二醇400接枝MXD6的含量为3%，硬脂酸铈的含量为3.0%。
- [0017] 实施例2
- [0018] 按照以下配方进行制备高阻隔薄膜：在表层a中MXD6的含量为30%，PA6的含量55%，防粘母料的含量为2%，聚乙二醇400接枝MXD6的含量为8%，氧化镧的含量为6.5%；芯层中MXD6的含量为95%，氧化镨的含量为2.0%；在表层b中MXD6的含量为30%，PA6的含量为55%，防粘母料的含量为2%，聚乙二醇400接枝MXD6的含量为8%，氧化镧的含量为3.0%。
- [0019] 高阻隔薄膜的制备过程同实施例1。
- [0020] 实施例3
- [0021] 按照以下配方进行制备高阻隔薄膜：在表层a中MXD6的含量为30%，PA6的含量60.5%，防粘母料的含量为2%，聚乙二醇400接枝MXD6的含量为5.5%，氧化钨的含量为6.0%；芯层中MXD6的含量为98%，氧化钨的含量为2%；在表层b中MXD6的含量为30%，PA6的含量为60.5%，防粘母料的含量为2%，聚乙二醇400接枝MXD6的含量为5.5%，氧化钨的含量为3.0%。
- [0022] 高阻隔薄膜的制备过程同实施例1.
- [0023] 比较例1
- [0024] 按照以下配方进行制备高阻隔薄膜：在表层a中MXD6的含量为30%，PA6的含量68%，防粘母料的含量为2%；芯层中MXD6的含量为100%；在表层b中MXD6

的含量为30%，PA6的含量为68%，防粘母料的含量为2%。

[0025] 高阻隔薄膜的制备过程同实施例1。

[0026] 表 1

[0027] 项目 实施例1 实施例2 实施例3 比较例1

[0028] 拉伸强度/MPa MD/TD 202/184 235/250 220/270 171/168

[0029] 断裂伸长率/%MD/TD 114/108 105/95 160/90 49/35

[0030] 雾度/% 6.0 5.2 3.9 13.0

[0031] 氧气透过率/cm³/m².day.atm 7.3 7.6 7.2 7.2

[0032] 从上表可以看出，实施例1-3添加有纳米稀土成核剂及相容剂，对薄膜的拉伸强度及雾度有较好的改善作用，同时添加纳米稀土成核剂对薄膜的阻隔性能并没有什么影响。添加纳米稀土成核剂，对于MXD6的结晶具有明显的改善作用，未添加前，芯层可以看到明显的大球晶形态的晶体，而添加有纳米稀土成核剂，结晶形态明细化且均匀。

[0033]

[0034] 本发明的方法已经通过较佳实施例进行了描述，相关人员明显能在本发明内容、精神和范围内对本文所述的方法和应用进行改动或适当变更与组合，来实现和应用本发明技术。本领域技术人员可以借鉴本文内容，适当改进工艺参数实现。特别需要指出的是，所有类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的，它们都被视为包括在本发明内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种改性的高阻隔薄膜，所述薄膜包括表层a、芯层、表层b，其特征在于：表层a中MXD6的含量为30~40%，PA6的含量为63~85%，防粘母料的含量为2~4%，相容剂的含量为3~8%，纳米稀土成核剂的含量为5.5~8%；芯层中MXD6的含量为95~99.9%，纳米稀土成核剂的含量为0.1~5%；在表层b中MXD6的含量为10~30%，PA6的含量为63~85%，防粘母料的含量为2~4%，相容剂的含量为8.5~12%，纳米稀土成核剂的含量为2~4.5%。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的改性的高阻隔薄膜，表层a中所述纳米稀土成核剂的含量为6.0~7.5%。
- [权利要求 3] 如权利要求1所述的改性的高阻隔薄膜，芯层中所述纳米稀土成核剂含量为1.5~3.5%。
- [权利要求 4] 如权利要求1所述的改性的高阻隔薄膜，表层b中所述纳米稀土成核剂的含量为3%。
- [权利要求 5] 如权利要求1所述的改性的高阻隔薄膜，所述的纳米稀土成核剂，其粒径为**10~500nm**，比表面积为**10~100m²/g**，松装比重为**0.5~2.0g/cm³**。
- [权利要求 6] 如权利要求1所述的改性的高阻隔薄膜，其特征在于：在表层a中MXD6的含量为30%，PA6的含量为64.5%，防粘母料的含量为2%，聚乙二醇400接枝MXD6的含量为3%，硬脂酸铈的含量为6.0%；芯层中MXD6的含量为99.5%，硬脂酸铈的含量为2.0%；在表层b中MXD6的含量为30%，PA6的含量为64.5%，防粘母料的含量为2%，聚乙二醇400接枝MXD6的含量为3%，硬脂酸铈的含量为3.0%。
- [权利要求 7] 如权利要求1所述的稀土成核剂改性的高阻隔薄膜，其特征在于：在表层a中MXD6的含量为30%，PA6的含量55%，防粘母料的含量为2%，聚乙二醇400接枝MXD6的含量为8%，氧化镧的含量为6.5%；芯层中MXD6的含量为95%，氧化镨的含量为2.0%；在表层b中MXD6的含量为30%，PA6的含量为55%，防粘母料的含量为2%，聚乙二醇400

接枝MXD6的含量为8%，氧化镧的含量为3.0%。

- [权利要求 8] 如权利要求1所述的稀土成核剂改性的高阻隔薄膜，其特征在于：在表层a中MXD6的含量为30%，PA6的含量55%，防粘母料的含量为2%，聚乙二醇400接枝MXD6的含量为8%，氧化镧的含量为6.5%；芯层中MXD6的含量为95%，氧化镨的含量为2.0%；在表层b中MXD6的含量为30%，PA6的含量为55%，防粘母料的含量为2%，聚乙二醇400接枝MXD6的含量为8%，氧化镧的含量为3.0%。
- [权利要求 9] 如权利要求1-9任一一项所述的改性的高阻隔薄膜，所述的纳米稀土成核剂是硬脂酸铈、氯化铈、氧化镧、富马酸镧、氧化钨中的一种或几种混合物。
- [权利要求 10] 如权利要求1-9任一一项所述的改性的高阻隔薄膜，所述的相容剂为聚乙二醇400接枝MXD6，所述相容剂的含量为4~6%。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/088464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/06 (2006.01) i; B32B 27/18 (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)

B32B, C08L

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, CNKI, DWPI, EPDOC, TWABS, ISI Web of Knowledge: MXD6, PA6, modified, high barrier, barrier film, surface layer, core layer, nano, nylon, Ny6, nucleating agent, rare earth, RE, REM, nucleating, anti-stick+, compatilizer, polyamide, meta-xylylene adipamide, slipping agent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104354411 A (XIAMEN CHANGSU INDUSTRY CO., LTD.) 18 February 2015 (18.02.2015) description, paragraphs [0005]-[0012]	1-10
X	JP 2006040595 A (SHOWA DENKO PACKAGING CO., LTD.) 09 February 2006 (09.02.2006) description, paragraph [0008]	1-10
Y	CN 102896849 A (XIAMEN CHANGSU INDUSTRY CO., LTD.) 30 January 2013 (30.01.2013) description, paragraphs [0004]-[0009]	1-10
Y	CN 102837474 A (XIAMEN CHANGSU INDUSTRY CO., LTD.) 26 December 2012 (26.12.2012) description, paragraphs [0005]-[0008]	1-10
Y	EP 1541340 A1 (AMCOR FLEXIBLES EUROPE A/S) 15 June 2005 (15.06.2005) description, paragraphs [0009]-[0021]	1-10

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

28 February 2017

Date of mailing of the international search report

22 March 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

YU, Xia

Telephone No. (86-10) 010-62414388

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2016/088464

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6365248 B1 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 02 April 2002 (02.04.2002) description, column 1, lines 39-62	1-10
Y	CN 103254635 A (DONGFENG SHIYAN NON-METAL PARTS CO., LTD.) 21 August 2013 (21.08.2013) description, paragraphs [0007], [0008] and [0012]	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/088464

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104354411 A	18 February 2015	CN 104354411 B	06 July 2016
JP 2006040595 A	09 February 2006	JP 5010097 B2	29 August 2012
CN 102896849 A	30 January 2013	CN 102896849 B	20 January 2016
CN 102837474 A	26 December 2012	CN 102837474 B	20 January 2016
EP 1541340 A1	15 June 2005	AT 353759 T	15 March 2007
		EP 1541340 B1	14 February 2007
		ES 2281601 T3	01 October 2007
		DE 60311834 T2	14 February 2008
		DE 60311834 D1	29 March 2007
US 6365248 B1	02 April 2002	EP 1018424 B1	28 December 2005
		JP 4243020 B2	25 March 2009
		WO 0003871 A1	27 January 2000
		DE 69929161 T2	03 August 2006
		EP 1018424 A4	24 July 2002
		EP 1018424 A1	12 July 2000
		DE 69929161 D1	02 February 2006
CN 103254635 A	21 August 2013	CN 103254635 B	15 July 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/088464

A. 主题的分类

B32B 27/06(2006.01)i; B32B 27/18(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)

B32B, C08L

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, CNKI, DWPI, EPODOC, TWABS, ISI Web of Knowledge: 改性, 高阻隔, 薄膜, 表层, 芯层, MXD6, PA6, 纳米, 稀土, 成核剂, 相容剂, 防粘, 聚酰胺, 尼龙, 爽滑剂, modified, barrier film, surface layer, core layer, nano, nylon, Ny6, nucleating agent, rare earth, RE, REM, nucleating, anti-stick+, compatilizer, polyamide, meta-xylylene adipamide

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 104354411 A (厦门长塑实业有限公司) 2015年 2月 18日 (2015 - 02 - 18) 说明书第[0005]-[0012]段	1-10
X	JP 2006040595 A (SHOWA DENKO PACKAGING CO., LTD.) 2006年 2月 9日 (2006 - 02 - 09) 说明书第[0008]段	1-10
Y	CN 102896849 A (厦门长塑实业有限公司) 2013年 1月 30日 (2013 - 01 - 30) 说明书第[0004]-[0009]段	1-10
Y	CN 102837474 A (厦门长塑实业有限公司) 2012年 12月 26日 (2012 - 12 - 26) 说明书第[0005]-[0008]段	1-10
Y	EP 1541340 A1 (AMCOR FLEXIBLES EUROPE A/S) 2005年 6月 15日 (2005 - 06 - 15) 说明书第[0009]-[0021]段	1-10
Y	US 6365248 B1 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 2002年 4月 2日 (2002 - 04 - 02) 说明书第1栏第39-62行	1-10

 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 2月 28日

国际检索报告邮寄日期

2017年 3月 22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

受权官员

于霞

传真号 (86-10) 62019451

电话号码 (86-10) 010-62414388

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/088464

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
Y	CN 103254635 A (东风十堰非金属部件有限公司) 2013年 8月 21日 (2013 - 08 - 21) 说明书第[0007]-[0008]、[0012]段	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/088464

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	104354411	A	2015年 2月 18日	CN	104354411	B	2016年 7月 6日
JP	2006040595	A	2006年 2月 9日	JP	5010097	B2	2012年 8月 29日
CN	102896849	A	2013年 1月 30日	CN	102896849	B	2016年 1月 20日
CN	102837474	A	2012年 12月 26日	CN	102837474	B	2016年 1月 20日
EP	1541340	A1	2005年 6月 15日	AT	353759	T	2007年 3月 15日
				EP	1541340	B1	2007年 2月 14日
				ES	2281601	T3	2007年 10月 1日
				DE	60311834	T2	2008年 2月 14日
				DE	60311834	D1	2007年 3月 29日
US	6365248	B1	2002年 4月 2日	EP	1018424	B1	2005年 12月 28日
				JP	4243020	B2	2009年 3月 25日
				WO	0003871	A1	2000年 1月 27日
				DE	69929161	T2	2006年 8月 3日
				EP	1018424	A4	2002年 7月 24日
				EP	1018424	A1	2000年 7月 12日
				DE	69929161	D1	2006年 2月 2日
CN	103254635	A	2013年 8月 21日	CN	103254635	B	2015年 7月 15日