

(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 10 月 25 日 (25.10.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/192005 A1

(51) 国际专利分类号:
B32B 27/12 (2006.01) **C08L 77/00** (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/082435

(22) 国际申请日: 2017 年 4 月 28 日 (28.04.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710262655.X 2017 年 4 月 20 日 (20.04.2017) CN

(71) 申请人: 佛山金万达科技股份有限公司(FOSHAN KING WONDER HI-TECH CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区云东海街道永业路 6 号之一 3 座, Guangdong 528100 (CN)。

(72) 发明人: 林裕卫(LIN, Yuwei); 中国广东省佛山市禅城区轻工三路 7 号, Guangdong 528100 (CN)。
吴耀根(WU, Yaogen); 中国广东省佛山市禅城区轻工三路 7 号, Guangdong 528100 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司(SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市越秀区先烈中路 80 号汇华商贸大厦 1508 室, Guangdong 510070 (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。

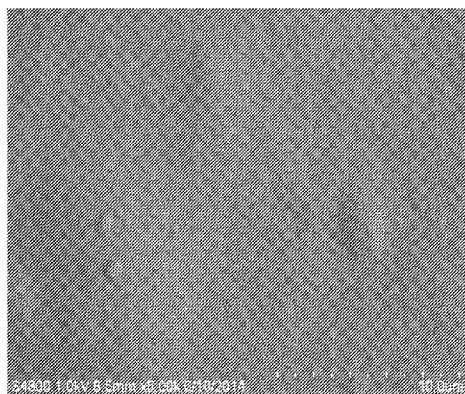
(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: VAPOUR-PERMEABLE BARRIER-TYPE THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND THIN FILM PREPARED THEREFROM

(54) 发明名称: 透汽阻隔型热塑性树脂的组合物及其制备的薄膜



AA 图 8 薄膜连续性表面粗糙凸起 SEM 示意图

AA SCHEMATIC SEM DIAGRAM OF ROUGH BULGES ON THE CONTINUOUS SURFACE OF A THIN FILM

(57) Abstract: Provided are a vapour-permeable barrier-type thermoplastic resin composition and a thin film prepared therefrom, wherein the thermoplastic resin composition comprises (in mass percentages): 1-99% of a thermoplastic elastomer resin material containing not less than 5% of hydrophilic segments, 0.01-99% of a polar thermoplastic resin material, and 0-30% of a thermoplastic resin material acting as a compatibiliser, wherein the thermoplastic resin composition is melt-blended and then flows onto a non-specular rough surface and is cast into one or two or more layers of a vapour-permeable barrier-type thermoplastic resin thin film by means of a film-forming mould. The thin film prepared by using the composition of the present invention has an excellent vapour permeability based on permeation diffusion principles, is structurally continuous, and can block substances with a size of more than 5 nm, such as solid dust, aerosols, bacteria, viruses and liquids; furthermore, a laminate resulting from same and a natural or chemical product can provide a good blocking effect, thereby having a protective function.

(57) 摘要：本发明提供了一种透汽阻隔型热塑性树脂组合物及其制备的薄膜，其中，按质量百分比计，该热塑性树脂组合物包括：1-99%含有5%以上比例的亲水链段的热塑性弹性体树脂材料、0.01-99%的极性热塑性树脂材料、0-30%的充当相容剂的热塑性树脂材料。其中，该热塑性树脂组合物通过熔融共混后通过成膜模具流延到非镜面粗糙表面成单层、两层及以上的透汽阻隔型热塑性树脂薄膜。采用本发明组合物制备的薄膜具有优异的渗透扩散原理的透汽、结构连续、可阻隔尺寸大于5nm固体粉尘、气溶胶、细菌、病毒及液体等物质，其与天然或者化学制品的层合物更是可以起到很好的阻隔效果，起到防护作用。

透汽阻隔型热塑性树脂的组合物及其制备的薄膜

技术领域

本发明涉及一种透汽阻隔型热塑性树脂的组合物及其制备的薄膜；更具体地讲，本发明涉及一种具有高透汽阻隔性能的热塑性弹性体树脂材料、极性热塑性树脂材料及相容剂的热塑性树脂材料组合物及其制备的连续性透汽阻隔薄膜。该薄膜用于防护隔离。

背景技术

随着工业的发展，气候恶劣、污染等造成了人类的各种生存危机，比如各种特异病毒细菌如 SARS、MERS、Ebola、雾霾、暴雨、空气污染等，人类从工业城市化重新走向了户外、走向了自然。阻隔型热塑性树脂材料成为了国内外关注的研究焦点，其中选择性气体透过膜材料更是受关注，尤其是透汽的阻隔材料，在保护的同时，又能起到呼吸的效果。但是目前国内外均只是集中在合成及改性开发，并未对成型工艺以及后期应用关键控制点进行相应的控制，尤其是阻隔效果的控制，有些专利技术为增加透汽性和爽滑度，加入了填料，同时也牺牲了阻隔性能，产生了不连续结构，因此在生产至终端使用之间形成了无法匹配的技术障碍，造成了消费者无法正确的认识和使用产品。

CN101358020 公开了一种改性聚醚酯薄膜材料的改性配方，其通过添加有机功能材料而提高产品的热稳定性。CN1032220C 公开了一种以聚醚酯酰胺为主要成分、可渗透水蒸气的热塑性薄膜，该薄膜提高了产品的透湿率和机械强度。CN101346228 公开了一种防水、可透水蒸气的多层膜，具有至少一个第一层和一个第二层，其中所有的层都由选自聚醚酯类、聚醚酰胺类或聚醚氨基甲酸酯类的热塑性聚合物构成，并彼此连接。US 7,422,795 B2 公开了一种具有有机软段和有机硬段的弹性体薄膜。US 6,749,923 公开了一种在底材上成膜的高透湿薄膜。US 6,261,674 公开了一种两层可呼吸聚合物薄膜，该薄膜第二层比第一层透湿率低。US 6,114,024 公开了一种 5 层可呼吸薄膜，芯层和粘胶层共挤出拉伸成膜。US 2016/0176168 A1 公开了一种一层不亲水材料和一层亲水材料组成的具有一层非连续结构。CN205167769U 公开了一种三层结构防水透湿薄膜，其中中间层为不连续结构的非极性树脂材料。CN201220512715.1 公开了一种三层结

构的防水透汽膜，其中中间层为极性树脂材料，表层为非极性树脂材料。CN98812871.3 公开了一种优异水蒸气透气和优异防液体渗透阻隔性的非极性树脂材料物理和阻隔性能改善的非连续结构的透气薄膜。

发明内容

本发明的目的是一种透汽阻隔型热塑性树脂组合物及其制备的薄膜，其中所制备的薄膜具有具有优异的渗透扩散原理的透汽、结构连续、可阻隔尺寸大于 5nm 固体粉尘、气溶胶、细菌、病毒及液体等物质，其与天然或者化学制品的层合物更是可以起到很好的阻隔效果，起到防护作用。

一方面，为了实现上述本发明的目的，本发明提供了一种透汽阻隔型热塑性树脂的组合物，其中，按质量百分比计，该组合物包括：

1-99%含有 5%以上比例的亲水链段的非无定型热塑性树脂材料、0.01-99%的极性热塑性树脂材料、0-30%的充当相容剂的热塑性树脂材料。该组合物中无无机填料。

在上述本发明的组合物中，含有 5%以上比例的亲水链段的热塑性弹性体树脂材料可为以下树脂的一种或者任意多种的共混物：二元羧酸和二元醇、环氧化合物的共聚物或共混物、和/或二元酰胺和二元醇、环氧化合物的共聚物或共混物、和/或二元异氰酸和二元醇、环氧化合物的共聚物或共混物、和/或含有离子表面活性剂的亲水基（团），如羧酸基（ $-\text{COOH}$ ）、磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、硫酸基与磷酸基等的共聚物或共混物、和/或含有阳离子表面活性剂，如氨基（ $-\text{NH}_2$ ）、季铵基的共聚物或共混物、和/或含有非离子表面活性剂，如由含氧基团组成的醚基、羟基（ $-\text{OH}$ ）、醛基（ $-\text{CHO}$ ）羰基、嵌段聚醚的共聚物或共混物。亲水链段的比例优选为 5%~95%，更为优选地为 5%~90%，亲水链段在配方中占比将影响透汽率，但是太高将造成无法形成连续性的薄膜，机械强度降低。

在上述本发明的组合物中，含有极性基团其它热塑性树脂材料为一种或一种以上的选自于如下一组的热塑性树脂材料：聚氯乙烯树脂、偏二氯乙烯树脂、醋酸乙烯酯树脂、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩乙醛、聚苯乙烯、AS 树脂、SAN 树脂、SBS 树脂、ABS 树脂、压克力树脂、尼龙树脂、聚缩醛树脂、聚甲醛树脂、聚碳酸酯树脂（PC）、聚醚树脂、

赛璐珞、醋酸纤维素塑料、热可塑性聚酯、环氧树脂、热塑性丙烯酸树脂等的共聚物或共混物或改性树脂。

在上述本发明的组合物中，充当相容剂的热塑性树脂材料为一种或一种以上的选自于如下一组的物质：环状酸酐型（MAH）接枝聚合物或者共混物、和/或羧酸型接枝聚合物或者共混合物、和/或环氧型接枝聚合物或者共混合物、和/或恶唑啉型接枝聚合物或者共混合物、和/或酰亚胺型接枝聚合物或者共混合物、和/或异氰酸酯型接枝聚合物或者共混合物、和/或低分子型反应型相容剂及其混合物。

优选地，按质量百分比计，本发明的组合物为：3-95%含有5%以上比例的亲水链段的热塑性弹性体树脂材料、1-99%的极性热塑性树脂材料、0-28%的充当相容剂的热塑性树脂材料。更为优选地，本发明的组合物为：3-95%含有5%以上比例的亲水链段的热塑性弹性体树脂材料、2-99%的极性热塑性树脂材料、0-25%的充当相容剂的热塑性树脂材料。

在本发明中，当热塑性树脂组合物包括30%-60%的极性热塑性树脂材料时，应当使用充当相容剂的极性热塑性树脂材料。在本发明的一优选方案中，本发明的组合物包括：40-70%的含有5%以上比例的亲水链段的热塑性弹性体树脂材料、30-60%的极性热塑性树脂材料、1-10%的充当相容剂的热塑性树脂材料。

一方面，为实现本发明的发明目的，本发明还提供了一种由上述组合物制备的透汽阻隔型热塑性树脂薄膜，该薄膜的厚度为1-250 μm ，优选为2-100 μm ，更优选为2-80 μm 最优。采用 ASTM E96-2000 D 法测试，本发明薄膜的透汽率应在 $100\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以上，优选在 $600\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ ， $1000\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以上更优，其中超高透湿透湿更为优选 $1200\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以上。

例如，本发明的热塑性树脂组合物可通过熔融共混后通过成膜模具流延到非镜面粗糙表面形成单层及以上的厚度1 μm -250 μm 的透汽阻隔型热塑性树脂薄膜。

在本发明中，薄膜透汽率与组合物的热塑性弹性体树脂材料和极性热塑性树脂材料以及相容剂的热塑性树脂材料的比例有较大的关系，尤其是相容剂，相容剂用于调节两个材料的相不相容程度，如果越相容，将越不透汽，但如果完全不相相容将造成薄膜的机械强度下降。

在本发明中，薄膜透汽率及阻隔性还与厚度及工艺有关系。厚度越厚透气率下降，阻隔性加强，工艺及运输中对薄膜具有破坏力的环节越多，如压合辊、辊面清洁等等，阻隔性将降低。

由本发明的组合物所制备的透汽阻隔型热塑性树脂薄膜，该薄膜的结构连续，具有如附图 9 的透汽原理和连续结构。

本发明中，透汽阻隔型热塑性树脂薄膜可以是单层或者两层以上结构的，其中两层以上结构的每层材料均采用同一种组合物，透汽水平一致，这样不会因为层数的增加而改变透汽能力，同时也不会因为材料的不同导致出现分层和不连续。其中两层以上结构时，不存在有不连续层，均为连续结构，不存在物理间隙。层数越多阻隔性越强，同时只要厚度恒定，透汽率舒适度就不会下降。

本发明的透汽阻隔型热塑性树脂薄膜，可阻隔尺寸大于 5nm 固体粉尘及物质、细菌、病毒及液体等物质，优选为阻隔 20nm 以上物质，更为优选的为 80nm 以上。

作为本发明的一具体实施方式，本发明的透汽阻隔型热塑性树脂组合物可包括：5%-95%的含有 5%以上比例的亲水链段的热塑性弹性体树脂材料、5-95%的极性热塑性树脂材料、以及 0-25%的充当相容剂的热塑性树脂材料。

作为本发明的另一具体实施方式，本发明的透汽阻隔型热塑性树脂组合物可包括：5%-95%的含有 5%以上比例的亲水链段的热塑性弹性体树脂材料、10-90%的极性热塑性树脂材料、以及 1-25%的充当相容剂的热塑性树脂材料。

在本发明中，可用双螺杆或单螺杆将上述组合物经机械混合后，进行预混熔融造粒或直接熔融挤出成膜，根据不同配方进行优选。

在本发明中，可以是多台挤出机共挤形成多层结构、也可以是多层模腔或多层风环结构形成多层结构、也可以是多层分配器形成多层结构，也可以是上述的三种方法的一种、两种、或者三种任意组合形成的多层结构，优选的为 3 层及以上的连续性薄膜结构。对应模腔或风环或分配器的挤出机可以为 1 台，可以是多台，优选的为 2 台以上。

在本发明中，所述的热塑性树脂组合物熔融加工温度为比三种热塑性树脂最高熔点的高 10 摄氏度，比三种热塑性树脂的最低分解温度低 10 摄氏度，避免因为加工温度过低造成未融化物质或者胶点的出现，使得薄膜出现不连续孔洞，同时也避免加工温度过高，造成材

料的降解，甚至穿孔。

在本发明中，所述的热塑性树脂组合物通过熔融共混后通过成膜模具流延到非镜面粗糙表面，可以是粗糙辊、也可以是粗糙纸带、也可以是粗糙的塑料树脂带、也可以是粗糙的金属钢带。在成型时，有将流延出的浆料贴压至非镜面粗糙表面的装置，贴压的压力为 0.01-0.6MPa，优选的为 0.1-0.5MPa，更为优选的为 0.1-0.45MPa，过低将导致薄膜的粗糙表面无法形成，过高将导致薄膜穿孔。

在本发明中，所述的非镜面粗糙表面，在冷却成膜时表面温度可以是 0℃至权利要求 1-5 所述的组合物中的最低软化点，更优的是低于最低软化点 5℃；更优的是低于最低软化点 10℃。在本发明中非镜面粗糙表面的温度如果过高容易造成薄膜的粘连问题，从而产生破坏，降低生产速度。过低又容易造成薄膜的纹理不清晰，膜与膜之间粘连，不利于后期使用。

在本发明中，所述的非镜面粗糙表面，可以是各种图案与纹理，如乱点状、砂状、花纹、Logo、格子、皮革纹等单独或者混合型形状；

在本发明中，所述的非镜面粗糙表面，其表面的粗糙深度应比所述薄膜的厚度浅 0.1 μm 以上，更优的浅 0.5 μm 以上，最优的浅 1 μm 以上。

在本发明中，所述的非镜面粗糙表面制备的透汽阻隔型热塑性树脂薄膜具有与非镜面表面一致的粗糙表面。

在本发明中，各种加工工序可为中间特殊工序、切边、分卷、分切成卷等，优选其中任意工序结合或单独进行，其中中间特殊工序可为表面处理、溶剂清洗、印刷、在线熟化、涂布涂料或涂胶等，优选表面处理、印刷、上浆、在线熟化。其中表面处理方式有在线或者线下，优选为在线，方式包括压印颜料、图案、哑化成型；上浆主要是根据需求进行涂料、胶液等的刷涂工艺；进行各种在线熟化方式，优选为与生产线速度匹配的在线方式，如 CN101767465A 所述方式。

在本发明中，中间特殊工序对产品的性能造成改变，尤其在透湿率、外观、强度、手感、韧性等方面。

在本发明中，所述制备的透汽阻隔型热塑性树脂薄膜，其中所述的薄膜具有阻隔功能，可以通过达因值低于 50 的液体阻隔测试、可以通过血液阻隔测试 (ASTM F1670)、可以通过病毒细菌阻隔测试 (ASTM F1671)、可以通过静水压阻隔 1400mmH₂O 或以上的测试结果

(AATCC 127)、可以阻隔 5nm 以上固体颗粒、气溶胶 (YY/T 0506.5-2009)。

再一方面,为了实现本发明的发明目的,本发明还提供了一种透汽阻隔型热塑性树脂薄膜的层合物,其中,该层合物包括:

至少一层本发明所述的透汽阻隔型热塑性树脂连续结构的薄膜;

至少一层具有天然或者化学制品层;

其中,所述的天然或者化学制品是不连续薄膜、和/或非织造制品、和/或黏胶制品、和/或纺织纤维制品。

其中,热塑性树脂制品层是热塑性树脂薄膜或者热塑性树脂纤维制品,该热塑性树脂纤维制品为纺织纤维和/或非织造材料。

优选地,所述的纺织纤维为选自如下一组的纤维材料:聚酯及其衍生物纤维、尼龙及其衍生物纤维、氨纶及其衍生物纤维、以及丙纶及其衍生物纤维。

优选地,所述的非织造制品为选自如下一组:湿法非织造法、缝编非织造法、合成革法、膜裂法非织造法、纺粘法、熔喷法、水刺法、针刺法、热粘合法、化学粘合法等。优选地,非织造制品本身具有一定的防渗漏。

采用本发明的聚醚酯热塑性弹性体组合物制备的薄膜以及层合物,具有同样的阻隔效果,起到防护作用。

采用本发明的透汽阻隔性热塑性树脂组合物制备的薄膜以及层合物,在透气性能、透湿性能、湿阻抗值、以及机械性能方面,均有优异的表现。

下面,结合附图和具体实施方式对本发明作进一步的说明,但这些具体实施方式只是针对本发明某些特定的具体实施方式的说明而已,并非是对本发明的限定。

附图说明

图 1 是根据本发明一实施方式单层挤出工艺的示意图;

图 2 是根据本发明另一实施方式两层或多层挤出工艺的示意图。

图 3 是根据本发明另一实施方式多层分配器挤出工艺的示意图。

图 4 是根据本发明另一实施方式多层模内挤出工艺的示意图。

图 5 是根据本发明另一实施方带式成膜示意图

图 6 是根据本发明另一实施方辊式成膜示意图

图 7 两层或多层薄膜同一材质连续性示意图

图 8 薄膜连续性表面粗糙凸起 SEM 示意图

图 9 薄膜的渗透扩散透汽原理图

具体实施方式

在下面的各具体实施方式中，克重、剥离力、平整度、透湿率等测试方法如下：

(1) 厚度检测标准：

A) 检测仪器：分析天平，精度 0.001g；

B) 采样标准：在幅宽方向距边 15 mm 起，每相距约 60 mm 取样，在长度方向上每隔 300mm 取样。称样尺寸为 100x100mm，取样块数为幅宽和长度方向上共 100 块；

(2) 阻隔血液检测标准：

A) 检测标准：ASTM F 1670；

B) 采样标准：

1、每个材料，组成，部位（非均一性材料设计时）或其他条件下随机选取 3 个样；

2、如果材料为在两个纤维层中夹有一层密封层，则材料边缘的毛细作用可导致实验结果出现假阳性，而导致结果不合格。此时应将实验样品的边缘封好，以避免毛细作用影响。在实验进行前应以粘合剂、封口胶、固体石蜡或付有粘和剂的泡沫对样品进行封固；

3、密封只对边缘的试样，留下中心 57mm 的开放区域进行测试；

4、若试样制作成品时要经过杀菌处理，则需对试样进行杀毒处理。杀毒过程不能影响试样的性能，必须符合制造厂家的要求；

5、试样在实验前，应在温度为 $(21 \pm 5)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 30~80% 的条件下处理至少 24 小时。6、如果允许，可以使用其他预处理条件（如灭菌），评价性能；

C) 检测方法：试样在指定的时间和压力下（首先 0kPa 保持 5 分钟，之后以 13.8kPa 保持 1 分钟，然后再以 0kPa 保持 54 分钟）承受模拟体液（合成血）的穿透试验。以肉眼观察判断渗透的发生。合成血液有任何穿透证据则构成失败。结果报告体现为合格/不合格。

(3) 阻隔病毒标准：

A) 检测标准: ASTM F 1671;

B) 采样标准:

1、每个材料, 组成, 部位 (非均一性材料设计时) 或其他条件下随机选取 3 个样;

2、如果材料为在两个纤维层中夹有一层密封层, 则材料边缘的毛细作用可导致实验结果出现假阳性, 而导致结果不合格。此时应将实验样品的边缘封好, 以避免毛细作用影响。在实验进行前应以粘合剂、封口胶、固体石蜡或付有粘和剂的泡沫对样品进行封固;

3、密封只对边缘的试样, 留下中心 57mm 的开放区域进行测试;

4、若试样制作成品时要经过杀菌处理, 则需对试样进行杀毒处理。杀毒过程不能影响试样的性能, 必须符合制造厂家的要求;

5、试样在实验前, 应在温度为 $(21 \pm 5) ^\circ\text{C}$ 、相对湿度 30~80% 的条件下处理至少 24 小时。6、如果允许, 可以使用其他预处理条件 (如灭菌), 评价性能;

C) 检测方法: 试样在指定的时间和压力下 (首先 0kPa 保持 5 分钟, 之后以 13.8kPa 保持 1 分钟, 然后再以 0kPa 保持 54 分钟) 承受噬菌体液体 Phi-X174 的穿透试验。当没有发生液体渗透现象时, 通过一种分析程序来确定病毒是否通过试样到另一面。有液体或病毒穿透证据则失败。结果报告体现为合格/不合格。

(4) 透湿率:

模拟 ASTM E96 蒸馏水正杯 D 法测试, 风速为 1m/s, 湿度为 50%, 温度为 38 摄氏度, 东洋精机公司产的透湿设备。

(5) 静水压测试标准:

A) 检测标准: GB/T 4744-2013

B) 本标准以织物承受的静水压来表示水透过织物所遇到的阻力。在标准大气条件下, 试样的一面承受持续上升的水压, 直到另一面出现三处渗水点为止, 记录第三处渗水点出现时的压力值, 并以此评价试样的防水性能。对于薄膜产品测试时必须在薄膜表面上加一层目数为 50 目左右的尼龙或者涤纶网。

(6) 细微颗粒测试标准:

A) 检测标准: YY/T 0506.5-2009

B) 本试验是在分别固定在一个容器上的试件上进行的。在这些容器中, 5 个携带枯草杆菌滑石粉的容器, 1 个加入未染菌滑石

粉的容器作为对照。在各容器底部离试件下方近距离插入 1 个培养皿。支撑容器的设备靠 1 个气体球式振荡器使其振荡, 穿透试件的滑石粉全部落到培养皿上, 取出培养皿并培养。对生长的菌落进行计数。样品在 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 和 $65\% \pm 5\%$ 的相对湿度下进行状态调节和试验。无粉末透过即为通过测试。

(7) 针孔测试标准:

A) 检测标准: 自配穿透性液体;

B) 采样标准: 每个材料随机选取 3 个样;

C) 穿透性液体刷涂至缝合处, 60min 后若出现渗液则失败, 若无渗液即无孔隙产生。

实例一~十一

如表 1 所示, 将实例一至实例十一的配方计量后混合物, 直接投入三台挤出机熔融, 经粗糙深度 $0.5\text{ }\mu\text{m}$, 温度 30°C 的雾点粗糙辊成型薄膜 (见图 5), 加工温度为比最高熔点成分高 30°C , 经表面处理加工工序, 切边, 收卷, 最终制备成 $9\text{ }\mu\text{m}$ 雾点状 (见图 8) 连续性 (见图 7) 透汽阻隔型热塑性树脂薄膜成品 (见图 8), 制膜速度 80m/min 。其中所述的薄膜分别具有 2500、2430、2500、2255、2000、500、700、800、1100、1300、 $3120\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 的高透汽率, 除配方十一的静水压只有 $1200\text{mmH}_2\text{O}$ 外, 其余静水压阻隔均达到了 $6000\text{mmH}_2\text{O}$ 以上的测试结果 (AATCC 127, 加网测试), 具有阻隔功能。除配方十一无法通过外, 其余均可通过达因值 42 的液体阻隔测试、可以通过血液阻隔测试 (ASTM F1670)、可以通过病毒细菌阻隔测试 (ASTM F1671)、可以阻隔 5nm 以上固体颗粒、气溶胶 (YY/T 0506.5-2009)。说明了薄膜的配方中的极性热塑性树脂材料再一定的比例范围内会有影响, 尤其是随着比例的增加, 有负面的作用, 其相分离程度对透汽度有一定的帮助。

实例十二~十六

实施例十二、实施例十三、实施例十四分别是将实例四的配方计量后混合物, 直接投入单台挤出机熔融, 经三层分配器 (见图 3) 单层模具、单层分配器三层模具 (见图 4), 三层分配器三层模具, 实施例十五和实施例十六则是投入三台挤出机三层分配器单层模具熔融, 三台挤出机三层分配器三层模具熔融, 其余同实施例四最终制备成 $12\text{ }\mu\text{m}$ 雾点状三层、三层、九层、九层、二十七层的表面雾点状的

各层连续的透汽阻隔型热塑性树脂薄膜成品，制膜速度 80m/min。其中所述的薄膜分别具有 2200、2350、2321、2334g/m²*24h 的高透汽率，静水压阻隔达到了 9000、9000、9250、9250、10000mmH₂O 以上的测试结果 (AATCC 127, 加网测试)，具有阻隔功能。其余均可通过达因值 42 的液体阻隔测试、可以通过血液阻隔测试 (ASTM F1670)、可以通过病毒细菌阻隔测试 (ASTM F1671)、可以阻隔 5nm 以上固体颗粒、气溶胶 (YY/T 0506.5-2009)。说明了薄膜的层数对透汽率没有影响，对阻隔性能有好处。

实例十七~二十

实施例十七、实施例十八、实施例十九、实施例二十分别是将实例四的配方计量后混合物，直接投入单台挤出机熔融，经单层分配器 (见图 1) 单层模具，分别在粗糙深度 9 μm，温度 30℃ 的雾点粗糙辊成型薄膜、粗糙深度 0.5 μm，温度 30℃ 的 0.1mm*0.1mm 规格方格状粗糙辊成型薄膜、粗糙深度 0.5 μm μm，温度 160℃ (其中一组分的最低软化点) 的雾点粗糙辊成型薄膜、粗糙深度 0.5 μm，温度 100℃ 的雾点粗糙高温带成型薄膜 (见图 6)，其余同实施例四最终制备成 9 μm 雾点状单层表面雾点状、方格状、无法成膜、雾点状的透汽阻隔型热塑性树脂薄膜成品，制膜速度 80m/min。其中所述的薄膜分别具有 3345、2192、无数据、2334g/m²*24h 的高透汽率，静水压阻隔达到了 10、9000、无数据、8900mmH₂O 的测试结果 (AATCC 127, 加网测试)。除实施例十七和实施例十九外，其余均可通过达因值 42 的液体阻隔测试、可以通过血液阻隔测试 (ASTM F1670)、可以通过病毒细菌阻隔测试 (ASTM F1671)、可以阻隔 5nm 以上固体颗粒、气溶胶 (YY/T 0506.5-2009)。说明了成型设施的粗糙深度过高将造成阻隔性下降厉害，表面形态对透汽率有一些影响，成型时温度过高将导致无法成膜，带状成膜或者辊状成膜均可。

实例二十~二十七

实施例二十至实施例二十六分别是将实例四的配方计量后混合物，直接投入单台挤出机熔融，经单层分配器 (见图 1) 单层模具，其余同实施例四最终制备成 2 μm、5 μm、12 μm、15 μm、25 μm、33 μm、50 μm 雾点状单层表面雾点状的连续透汽阻隔型热塑性树脂薄膜成品，制膜速度 80m/min。其中所述的薄膜分别具有 2933、2789、2203、2105、1988、1671、1100g/m²*24h 的高透汽率，静水压阻隔达

到了 1000、3000、12000、18000、30000、35000、45000mmH₂O 的测试结果 (AATCC 127, 加网测试)。除实施例二十外, 其余均可通过达因值 42 的液体阻隔测试、可以通过血液阻隔测试 (ASTM F1670)、可以通过病毒细菌阻隔测试 (ASTM F1671)、可以阻隔 5nm 以上固体颗粒、气溶胶 (YY/T 0506.5-2009)。说明了厚度越薄阻隔性越差, 越厚透汽率越低, 但如果保持薄膜的连续性还是有一定的阻隔能力。

实例二十七~三十二

如表 2 所示, 将实例二十七至实例三十二的配方计量后混合物, 其余同实施例四, 最终制备成 9 μ m 雾点状 (见图 8) 连续性 (见图 7) 透汽阻隔型热塑性树脂薄膜成品 (见图 8), 制膜速度 80m/min。其中所述的薄膜分别具有 2630、2100、500、2123、2278、780、2550g/m²*24h 的高透汽率, 除配方三十二的静水压只有 1800mmH₂O 外, 其余静水压阻隔均达到了 6000mmH₂O 以上的测试结果 (AATCC 127, 加网测试), 具有阻隔功能。均可通过达因值 42 的液体阻隔测试、可以通过血液阻隔测试 (ASTM F1670)、可以通过病毒细菌阻隔测试 (ASTM F1671)、可以阻隔 5nm 以上固体颗粒、气溶胶 (YY/T 0506.5-2009)。说明了薄膜的配方中的相容剂的加入其中极性的部分有利于透汽, 比例增加后透汽略有下降, 比例增加过多将大幅降低透汽, 在除相容剂外的两个成分相分离时, 相容剂的加入有利于阻隔性能的提高, 但对透汽率有影响。

表 1

配方重量比例	实例一	实例二	实例三	实例四	实例五	实例六	实例七	实例八	实例九	实例十	实施例十一
含有 5%以上比例的亲水链段的热塑性弹性体树脂材料	94	90	85	80	75	6	10	20	25	30	50
充当相容剂的热塑性树脂材料	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
极性热塑性树脂材料	6	10	15	20	25	94	90	80	75	70	50
注：实施例一到十含有 20~60%以上比例的亲水链段的热塑性弹性体树脂材料选自：二元羧酸和二元醇、环氧化合物的共聚物或共混物、和/或二元酰胺和二元醇、环氧化合物的共聚物或共混物；极性热塑性树脂材料选自：含胺、乙烯基团或者酯基团的共聚物或共混物。											

表 2

配方重量比例	实例二十七	实例二十八	实例二十九	实例三十	实例三十一	实例三十二	实例三十三
含有 5%以上比例的亲水链段的 热塑性弹性体树脂材料	94	75	65	90	79	70	47.5
充当相容剂的热塑性树脂 材料	1	5	15	5	1	10	5
极性热塑性树脂材料	5	20	20	5	20	20	47.5
注：实施例十一到十六含有 20~60%以上比例的亲水链段的热塑性弹性体树脂材料：二元羧酸和二元醇、环氧化合物的共聚物或共 混合物、和/或二元酰胺和二元醇、环氧化合物的共聚物或共混合物、极性热塑性树脂材料：含胺或者醇基团的共聚物或共混合物；充当相容 剂的热塑性树脂材料选自：环状酸酐型（MAH）接枝聚合物或者共混合物、和/或羧酸型接枝聚合物或者共混合物、和/或环氧型接枝聚合 物或者共混合物。							

权 利 要 求

1、一种用于制备透汽阻隔型薄膜的、无无机填料的热塑性树脂组合物，其中，按质量百分比计，该热塑性树脂组合物包括：

1-99%的含有 5%以上比例的亲水链段的非无定型热塑性树脂材料、0.01-99%的极性热塑性树脂材料、以及 0-30%的充当相容剂的热塑性树脂材料。

2、如权利要求 1 所述的组合物，其中，所述的含有 5%以上比例的亲水链段的热塑性非无定型弹性体树脂材料可为以下树脂的一种或者任意多种的共混物：二元羧酸和二元醇、环氧化合物的共聚物或共混物；二元酰胺和二元醇、环氧化合物的共聚物或共混物；二元异氰酸和二元醇、环氧化合物的共聚物或共混物；含有离子表面活性剂的亲水基团的共聚物或共混物；含有阳离子表面活性剂基团的共聚物或共混物；和/或含有非离子表面活性剂基团的共聚物或共混物。

3、如权利要求 2 所述的组合物，其中，所述的离子表面活性剂的亲水基团为羧酸基、磺酸基、硫酸基或磷酸基；所述的阳离子表面活性剂的基团为氨基或季铵基；所述的非离子表面活性剂的基团为由含氧基团组成的醚基、羟基、醛基、羰基、或嵌段聚醚基。

4、如权利要求 1 所述的组合物，其中，所述的极性热塑性树脂材料为一种或一种以上的选自于如下一组的热塑性树脂材料：聚氯乙烯树脂、偏二氯乙烯树脂、醋酸乙烯酯树脂、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩乙醛、聚苯乙烯、AS 树脂、SAN 树脂、SBS 树脂、ABS 树脂、压克力树脂、尼龙树脂、聚缩醛树脂、聚甲醛树脂、聚碳酸酯树脂(PC)、聚砜树脂、赛璐珞、醋酸纤维素塑料、热可塑性聚酯、环氧树脂、热塑性丙烯酸树脂、或其共聚物或共混物。

5、如权利要求 1 所述的组合物，其中，所述的充当相容剂的热塑性树脂材料为一种或一种以上的选自于如下一组的物质：环状酸酐型(MAH)接枝聚合物或者共混物；羧酸型接枝聚合物或者共混合物；环氧型接枝聚合物或者共混合物；恶唑啉型接枝聚合物或者共混合

物；酰亚胺型接枝聚合物或者共混合物；异氰酸酯型接枝聚合物或者共混合物；和/或低分子型反应型相容剂及其混合物。

6、如权利要求 1 所述的组合物，其中，按质量百分比计，该组合物包括：3-95%含有 5%以上比例的亲水链段的热塑性弹性体树脂材料、1-99%的极性热塑性树脂材料、0-28%的充当相容剂的热塑性树脂材料。

7、如权利要求 6 所述的组合物，其中，按质量百分比计，该组合物包括：40-70%的含有 5%以上比例的亲水链段的热塑性弹性体树脂材料、30-60%的极性热塑性树脂材料、1-10%的充当相容剂的热塑性树脂材料。

8、一种由权利要求 1-7 之一所述的组合物制备的透汽阻隔型热塑性树脂薄膜，该薄膜具有单层或者两层以上结构，该薄膜的厚度为 1-250 μm ，优选为 2-100 μm 。

9、如权利要求 6 所述的透汽阻隔型热塑性树脂薄膜，其中，单层或者两层以上的表面均为连续结构。

10、如权利要求 9 所述的透汽阻隔型热塑性树脂薄膜，其中，在冷却成膜时表面温度是 0℃至所述组合物中的最低软化点，更优的是低于最低软化点 5℃。

11、如权利要求 9 所述的透汽阻隔型热塑性树脂薄膜，其中，表面的粗糙深度应比所述薄膜的厚度浅 0.1 μm 以上，更优浅 0.5 μm 以上，最优浅 1 μm 以上。

12、如权利要求 8 所述的透汽阻隔型热塑性树脂薄膜，其中所述的薄膜具有 300g/m²*24h 或以上的透汽率（ASTM E96-2000 D 法），优选的为 700 g/m²*24h 或以上的透湿率，更为优选的为 1000 g/m²*24h 或以上的高透汽率。

13、一种透汽阻隔型热塑性树脂薄膜的层合物，其中，该层合物包括：

至少一层如权利要求 8-12 所述的透汽阻隔型热塑性树脂薄膜；

至少一层天然或者化学制品层；

其中，所述的天然或者化学制品是不连续薄膜、非织造制品、黏胶制品、和/或纺织纤维制品。

14、如权利要求 13 所述的层合物，其中，所述的纺织纤维为选自如下一组的纤维材料：聚酯及其衍生物纤维、尼龙及其衍生物纤维、氨纶及其衍生物纤维、以及丙纶及其衍生物纤维、聚烯烃及其衍生物纤维等。

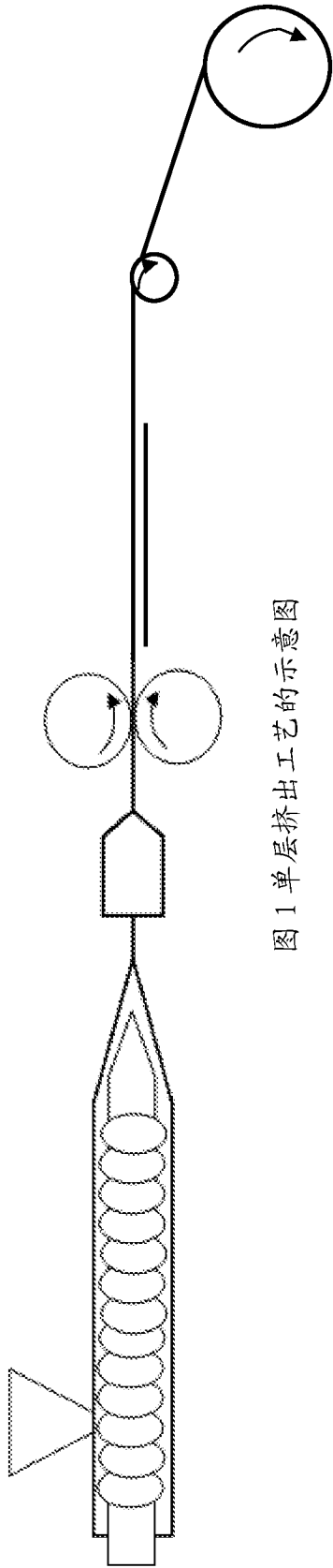


图 1 单层挤出工艺的示意图

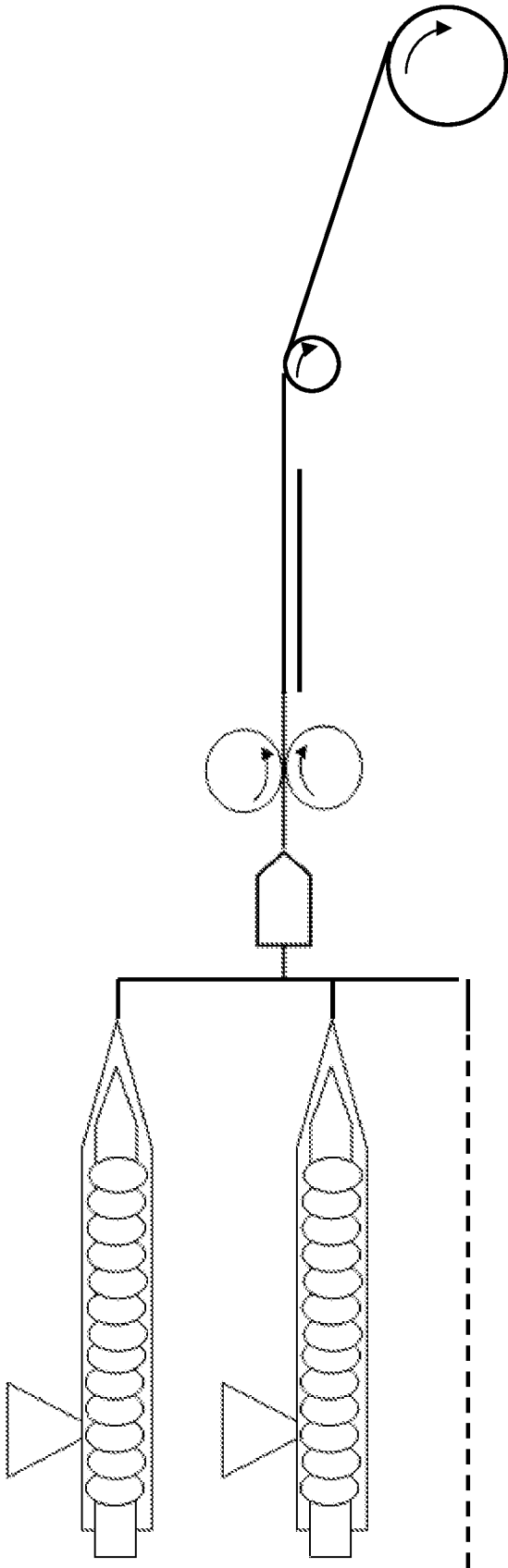


图 2 两层或多层挤出工艺的示意图

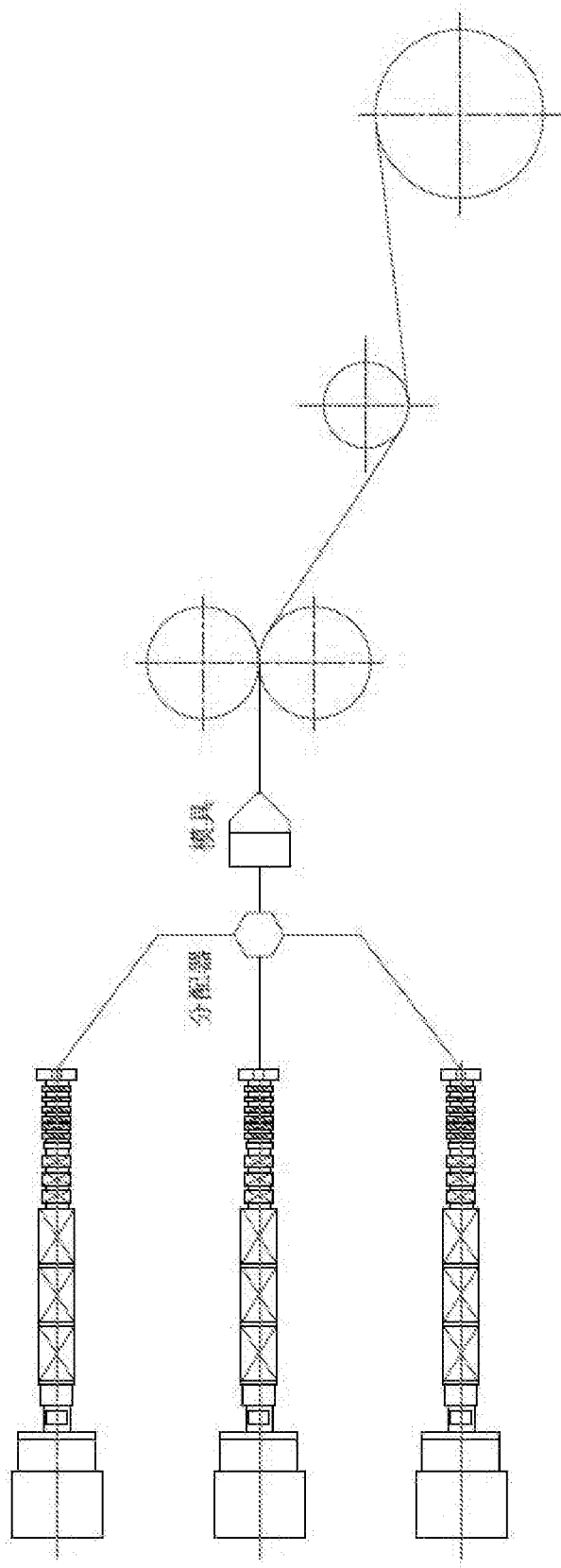


图 3 是根据本发明另一实施方式多层分配器挤出工艺的示意图

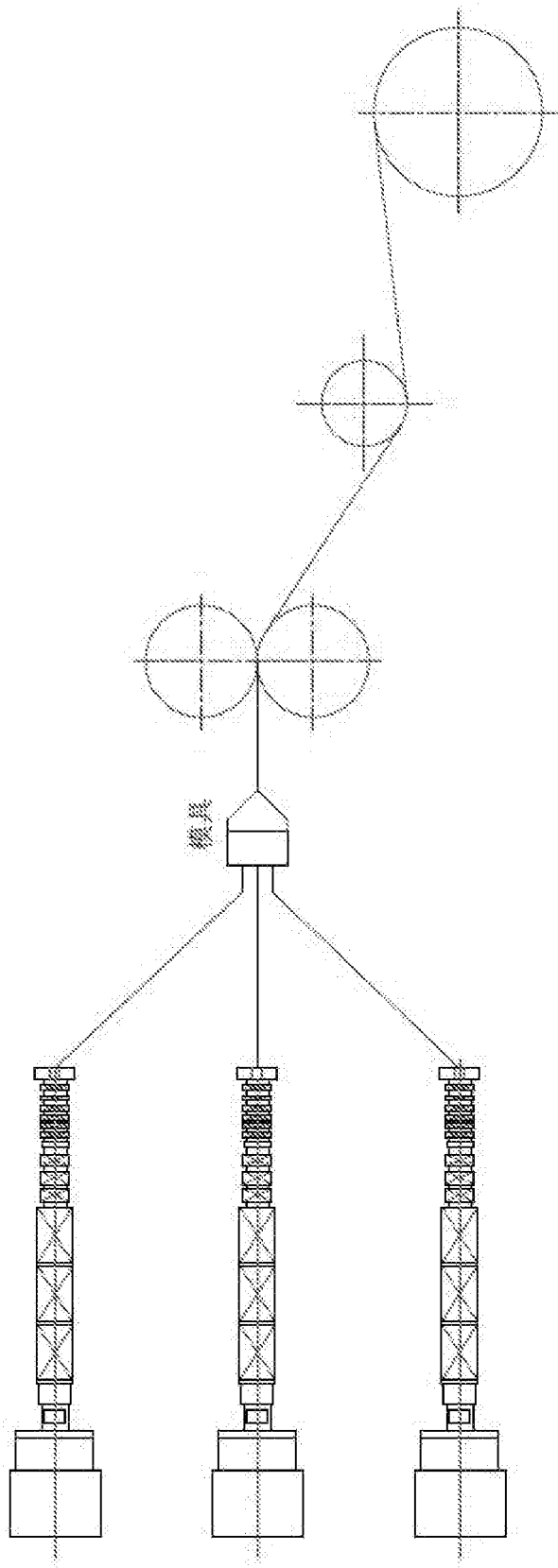


图 4 是根据本发明另一实施方式多层膜内挤出工艺的示意图

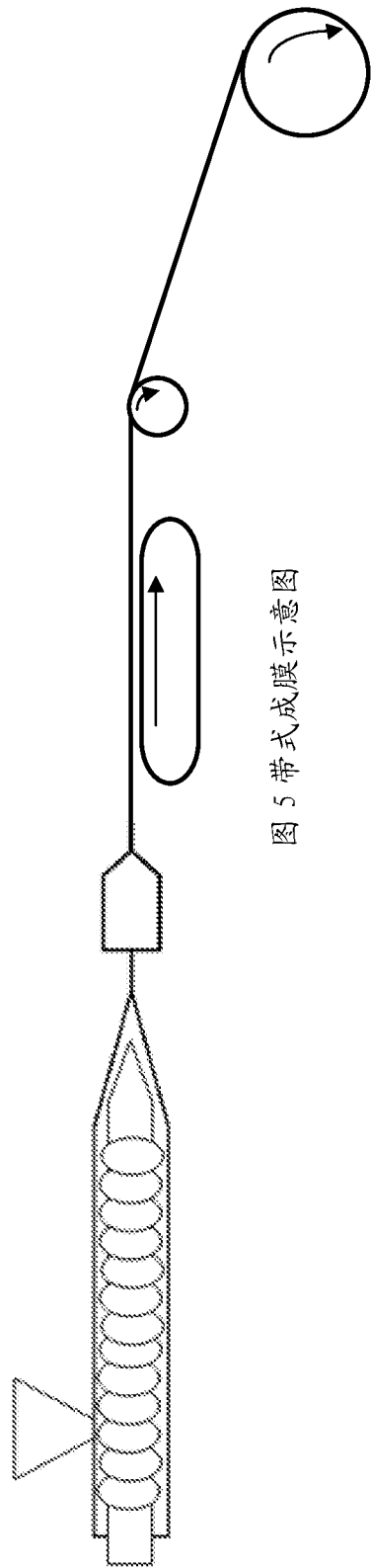


图 5 带式成膜示意图

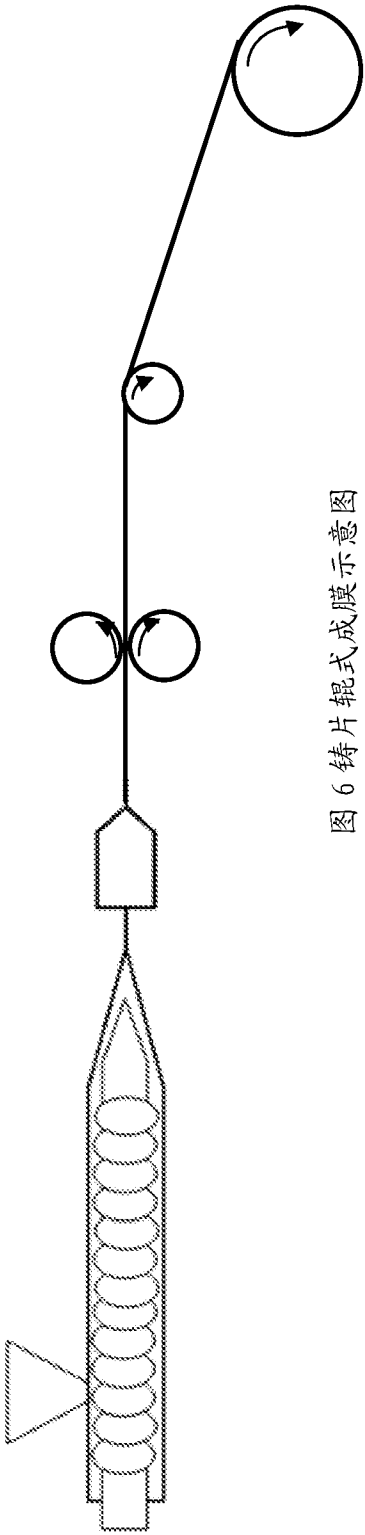


图 6 铸片辊式成膜示意图

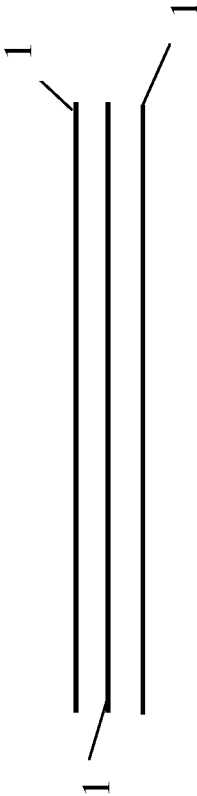


图 7 两层或多层薄膜同一材质连续性示意图



图 8 薄膜连续性表面粗糙凸起 SEM 示意图

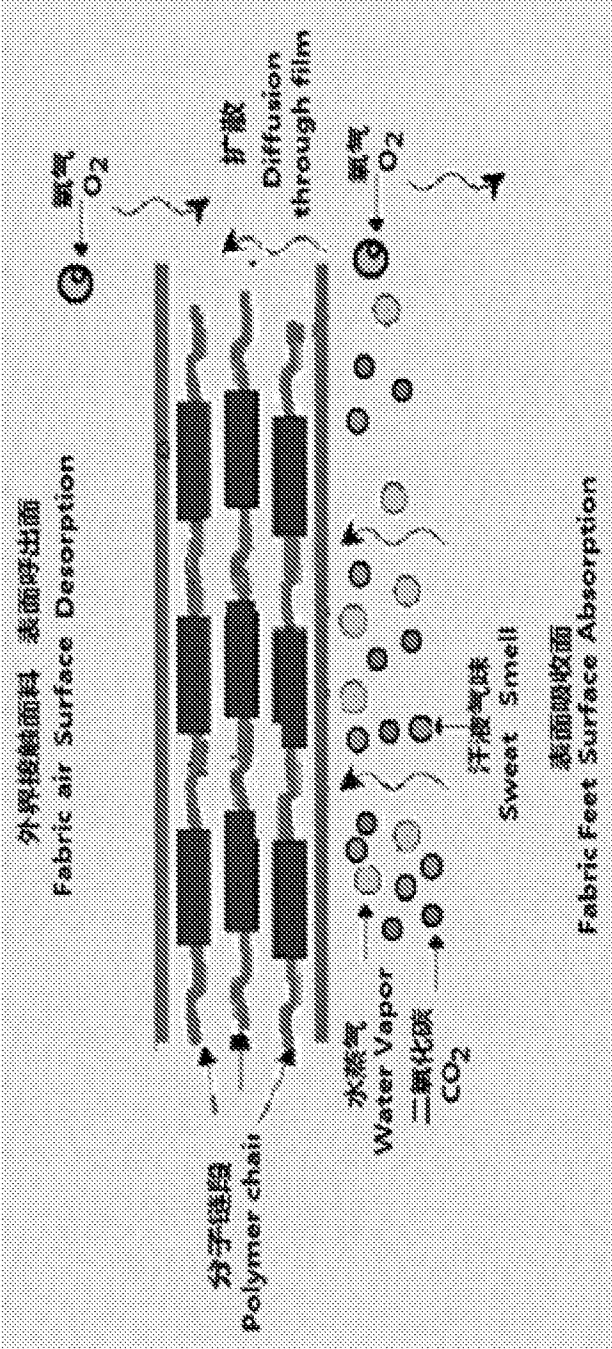


图 9 薄膜的渗透扩散原理图

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/082435

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/12 (2006.01) i; C08L 67/02 (2006.01) i; C08L 77/00 (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 27/-; C08L 67/-; C08L 77/-

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)

CPRSABS; WPI; EPODOC: 金万达, 聚醚酰胺, 聚醚酯, 相容, 透气, 透汽, 阻隔, 阻挡, polyether amide, polyether ester, vapor perme+, compatibili+, compatili

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1219905 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 16 June 1999 (16.06.1999), claims 1-73	1-14
X	CN 1118737 A (ELF ATOCHEM S.A.) 20 March 1996 (20.03.1996), description, page 2, line 21 to page 9, line 23, and embodiment	1-14
X	CN 103747955 A (FIBERWEB INC.) 23 April 2014 (23.04.2014), claims 1-44	1-14
X	US 2013029550 A1 (IBCO SRL et al.) 31 January 2013 (31.01.2013), claims 1-46	1-14

☐ 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

16 January 2018

Date of mailing of the international search report

25 January 2018

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

WANG, Dongtao

Telephone No. (86-10) 62084413

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/082435

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1219905 A	16 June 1999	DE 69707874 D1	06 December 2001
		NO 321783 B1	03 July 2006
		EP 0906192 A1	07 April 1999
		HK 1019215 A1	13 September 2002
		AU 3371697 A	05 January 1998
		JP 2000511125 A	29 August 2000
		AU 727684 B2	21 December 2000
		BR 9709413 A	10 August 1999
		AT 207811 T	15 November 2001
		CN 1083328 C	24 April 2002
		CZ 297188 B6	13 September 2006
		EP 0906192 B1	31 October 2001
		DE 69707874 T2	20 June 2002
		WO 9745259 A1	04 December 1997
		NO 985590 D0	27 November 1998
		CZ 9803921 A3	16 June 1999
		PT 906192 T	28 March 2002
		KR 20000016142 A	25 March 2000
		ES 2167754 T3	16 May 2002
		TR 9802464 T2	22 March 1999
		PT 906192 E	28 March 2002
		NO 985590 A	29 January 1999
		DK 0906192 T3	17 December 2001
		CA 2256624 A1	04 December 1997
CN 1118737 A	20 March 1996	JP H083329 A	09 January 1996
		ES 2142464 T5	01 July 2006
		NO 310296 B1	18 June 2001
		KR 0153041 B1	01 December 1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/082435

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
		FR 2721320 A1	22 December 1995
		CA 2152034 C	13 February 2001
		NO 952375 D0	15 June 1995
		DK 0688826 T4	08 May 2006
		NO 952375 A	21 December 1995
		US 5800928 A	01 September 1998
		DE 69514723 T3	17 August 2006
		AU 2172195 A	18 January 1996
		EP 0688826 B1	26 January 2000
		US 5869414 A	09 February 1999
		DK 0688826 T3	26 June 2000
		FI 953025 A	21 December 1995
		DE 69514723 T2	21 June 2000
		CA 2152034 A1	21 December 1995
		AT 189246 T	15 February 2000
		DE 19522333 A1	21 December 1995
		EP 0688826 B2	11 January 2006
		FR 2721320 B1	14 August 1996
		JP 2696788 B2	14 January 1998
		IL 114131 A	11 April 1999
		CN 1050799 C	29 March 2000
		FI 953025 A0	19 June 1995
		ES 2142464 T3	16 April 2000
		AU 673646 B2	14 November 1996
		IL 114131 D0	31 October 1995
		DE 69514723 D1	02 March 2000
		EP 0688826 A1	27 December 1995
		FI 113180 B	15 March 2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/082435

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103747955 A	23 April 2014	DK 2723568 T3	23 October 2017
		US 9827755 B2	28 November 2017
		EP 2723568 B1	27 September 2017
		CN 103747955 B	22 March 2017
		EP 2723568 A2	30 April 2014
		WO 2012177996 A2	27 December 2012
		EP 2723568 A4	08 April 2015
		WO 2012177996 A3	04 April 2013
		ES 2643697 T3	23 November 2017
		US 2012328841 A1	27 December 2012
US 2013029550 A1	31 January 2013	CA 2793037 A1	29 September 2011
		WO 2011116475 A1	29 September 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/082435

A. 主题的分类

B32B 27/12(2006.01)i; C08L 67/02(2006.01)i; C08L 77/00(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 27/-; C08L 67/-; C08L 77/-

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))

CPRSABS;WPI;EPODOC:金万达, 聚醚酰胺, 聚醚酯, 相容, 透气, 透汽, 阻隔, 阻挡, polyether amide, polyether ester, vapor perme+, compatibili+, compatili

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 1219905 A (纳幕尔杜邦公司, 普罗格特-甘布尔公司) 1999年 6月 16日 (1999 - 06 - 16) 权利要求1-73	1-14
X	CN 1118737 A (埃尔夫阿托化学有限公司) 1996年 3月 20日 (1996 - 03 - 20) 说明书第2页第21行至第9页第23行和实施例	1-14
X	CN 103747955 A (纤维网公司) 2014年 4月 23日 (2014 - 04 - 23) 权利要求1-44	1-14
X	US 2013029550 A1 (IBCO SRL等) 2013年 1月 31日 (2013 - 01 - 31) 权利要求1-46	1-14

☐ 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

2018年 1月 16日

国际检索报告邮寄日期

2018年 1月 25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

王东涛

电话号码 (86-10)62084413

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/082435

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	1219905	A	1999年 6月 16日	DE	69707874	D1	2001年 12月 6日
				NO	321783	B1	2006年 7月 3日
				EP	0906192	A1	1999年 4月 7日
				HK	1019215	A1	2002年 9月 13日
				AU	3371697	A	1998年 1月 5日
				JP	2000511125	A	2000年 8月 29日
				AU	727684	B2	2000年 12月 21日
				BR	9709413	A	1999年 8月 10日
				AT	207811	T	2001年 11月 15日
				CN	1083328	C	2002年 4月 24日
				CZ	297188	B6	2006年 9月 13日
				EP	0906192	B1	2001年 10月 31日
				DE	69707874	T2	2002年 6月 20日
				WO	9745259	A1	1997年 12月 4日
				NO	985590	D0	1998年 11月 27日
				CZ	9803921	A3	1999年 6月 16日
				PT	906192	T	2002年 3月 28日
				KR	20000016142	A	2000年 3月 25日
				ES	2167754	T3	2002年 5月 16日
				TR	9802464	T2	1999年 3月 22日
				PT	906192	E	2002年 3月 28日
				NO	985590	A	1999年 1月 29日
				DK	0906192	T3	2001年 12月 17日
				CA	2256624	A1	1997年 12月 4日
CN	1118737	A	1996年 3月 20日	JP	H083329	A	1996年 1月 9日
				ES	2142464	T5	2006年 7月 1日
				NO	310296	B1	2001年 6月 18日
				KR	0153041	B1	1998年 12月 1日
				FR	2721320	A1	1995年 12月 22日
				CA	2152034	C	2001年 2月 13日
				NO	952375	D0	1995年 6月 15日
				DK	0688826	T4	2006年 5月 8日
				NO	952375	A	1995年 12月 21日
				US	5800928	A	1998年 9月 1日
				DE	69514723	T3	2006年 8月 17日
				AU	2172195	A	1996年 1月 18日
				EP	0688826	B1	2000年 1月 26日
				US	5869414	A	1999年 2月 9日
				DK	0688826	T3	2000年 6月 26日
				FI	953025	A	1995年 12月 21日
				DE	69514723	T2	2000年 6月 21日
				CA	2152034	A1	1995年 12月 21日
				AT	189246	T	2000年 2月 15日
				DE	19522333	A1	1995年 12月 21日
				EP	0688826	B2	2006年 1月 11日
				FR	2721320	B1	1996年 8月 14日
				JP	2696788	B2	1998年 1月 14日
				IL	114131	A	1999年 4月 11日
				CN	1050799	C	2000年 3月 29日
				FI	953025	A0	1995年 6月 19日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/082435

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)		
							ES	2142464	T3	2000年 4月 16日		
							AU	673646	B2	1996年 11月 14日		
							IL	114131	D0	1995年 10月 31日		
							DE	69514723	D1	2000年 3月 2日		
							EP	0688826	A1	1995年 12月 27日		
							FI	113180	B	2004年 3月 15日		
CN	103747955	A	2014年 4月 23日				DK	2723568	T3	2017年 10月 23日		
							US	9827755	B2	2017年 11月 28日		
							EP	2723568	B1	2017年 9月 27日		
							CN	103747955	B	2017年 3月 22日		
							EP	2723568	A2	2014年 4月 30日		
							WO	2012177996	A2	2012年 12月 27日		
							EP	2723568	A4	2015年 4月 8日		
							WO	2012177996	A3	2013年 4月 4日		
							ES	2643697	T3	2017年 11月 23日		
							US	2012328841	A1	2012年 12月 27日		
US	2013029550	A1	2013年 1月 31日				CA	2793037	A1	2011年 9月 29日		
							WO	2011116475	A1	2011年 9月 29日		

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)