

(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
2016 年 3 月 31 日 (31.03.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/045339 A1

(51) 国际专利分类号:

C23C 22/73 (2006.01) C25D 11/32 (2006.01)
C25D 11/26 (2006.01) C03C 17/22 (2006.01)
C25D 11/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/075292

(22) 国际申请日: 2015 年 3 月 27 日 (27.03.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201410498674.9 2014 年 9 月 26 日 (26.09.2014) CN

(71) 申请人: 中山大学 (SUN YAT-SEN UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国广东省广州市海珠新港西路 135 号,
Guangdong 510270 (CN)。

(72) 发明人: 吕树申 (LV, Shushen); 中国广东省广州市
海珠新港西路 135 号, Guangdong 510275 (CN)。 罗
智勇 (LUO, Zhiyong); 中国广东省广州市海珠新港
西路 135 号, Guangdong 510275 (CN)。 莫冬传
(MO, Dongchuan); 中国广东省广州市海珠新港西路
135 号, Guangdong 510275 (CN)。

(74) 代理人: 广州市深研专利事务所 (GUANGZHOU
SHENYAN PATENT AGENT OFFICE); 中国广东省

广州市越秀区先烈中路 100 号黄花岗科贸街 C 幢
305 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, 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)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR OXYFLUORIDATION HYDROPHILIC TREATMENT OF METALS AND METALLOIDS

(54) 发明名称: 一种金属及类金属的氟氧化亲水处理方法

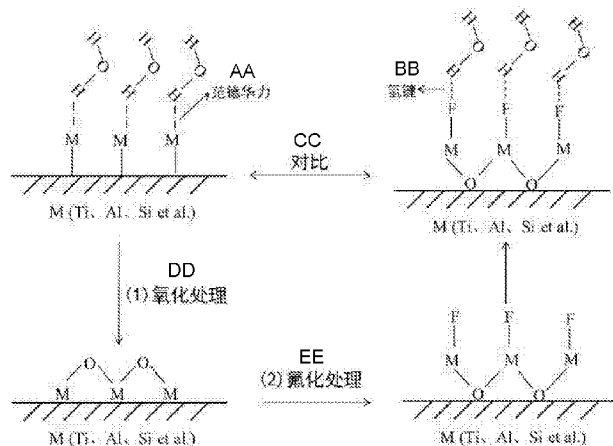


图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: Disclosed is a method for oxyfluorination hydrophilic treatment of metals and metalloids, comprising the following steps: (1) polishing the surface of a metal or metalloid to be clean, ultrasonically cleaning same successively using acetone, ethanol and deionized water, removing pollutants, and drying; (2) calcining the material in an air atmosphere at 100-1000°C to form a layer of oxide film on the surface of the material; (3) under the condition of a constant temperature of 10-50°C and at a lower fluorine concentration, forming an oxyfluoride layer with -F end groups by means of electromigration or free diffusion; and (4) measuring the fluorine content of the surface layer of the obtained material and measuring the hydrophilic performance. In the present invention, the reagents and materials are cheap and simply and easily obtainable, the operation method is also very simple, the variables during the operation are easily controllable, and the oxyfluorination-treated product has an excellent hydrophilic performance and better stability. By constructing a hydrophilic interface on the metals, metalloids and oxides thereof, there are wide applications in the aspects of material self-cleaning, biological pollution prevention, pool boiling heat transfer enhancement etc.

(57) 摘要:

[见续页]

WO 2016/045339 A1

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明公开了一种金属及类金属的氟氧化亲水处理方法，包括如下步骤：（1）将金属或类金属材料表面打磨干净，依次用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗，除去污染物，烘干；（2）将材料在 100 °C -1000 °C 的空气气氛中煅烧，使材料表面形成一层氧化膜；（3）在 10-50 °C 恒温条件及较低的氟离子浓度下，利用电迁移或自由扩散的方式，形成带有 -F 末端基团的氟氧化物层；（4）所得材料表层氟含量测定以及亲水性能测定。本发明的试剂及材料廉价且简单易得，操作方法也非常简单，操作过程中变量容易控制，氟氧化处理后的产品亲水性能上佳，稳定性较好。通过在金属、类金属及其氧化物的亲水界面构筑，在材料自清洁，防生物污染，增强池沸腾传热等方面具有广泛的应用。

发明名称：一种金属及类金属的氟氧化亲水处理方法

[1] 技术领域

[2] 本发明涉及一种金属及类金属的氟氧化亲水处理方法。

[3] 背景技术

[4] 亲水界面材料的研究成果，在材料自清洁，增强沸腾换热效率，防生物污染以及生物医药领域有着十分重要的意义。亲水界面的构筑，主要从表面粗糙度以及表面化学成分两方面着手。就控制材料表面微观结构而言，2008年，王慧等通过阳极氧化并辅以液相乘积，制备出了超亲水的铝合金界面（CN101665972）；2012年，王波等利用化学腐蚀的方法，在铝表面刻蚀出微观结构，从而得到亲水性能上佳的界面（CN102825260A）；2013年，蒋毅坚等在铝表面沉积一层树枝状微结构，从而得到超亲水界面（CN103668140A）。另一方面，秦大可等通过利用多种化学物质对玻璃表面进行改性，得到防雾性能显著地超亲水玻璃界面（CN103482883A）。亲水界面的研究以及相关工艺技术已经日臻成熟。

[5] 氟是一种电负性极强的化学元素，能与大多数物质发生反应，这在一定程度上决定了氟处理技术的普适性；同时，由于这种极强的电负性的存在，将大大提高材料界面的极性，从而可以同水等具有缺电子H的物质形成较强的氢键作用，大大提高界面的亲水性能。但是，由于氟元素具有极强的电负性，所以大多数氟化物都是离子型化合物，极易溶于水，这样就大大限制了氟化技术的应用，如何形成含有稳定-F末端基团的含氟层成为氟化亲水技术的核心，这是本专利要解决的主要问题，也是主要创新点所在。

[6] 含氟的化学物质用于亲水界面的改性早已有之。2007年，Howarter等基于玻璃表面的羟基基团，通过中间连接试剂，将含氟的表面活性剂键接到玻璃表面，从而制备出具有较好的亲水防雾性能的玻璃。但是，该研究所用到的氟试剂为疏水的全氟烷烃，亲水性能的实现主要依托于中间连接试剂在外界刺激下的顺反异构。本工艺中，与氟元素直接相连的是电负性弱的金属或类金属元素（

Ti、Al、Cu、Si等），从而可以使电子云较大幅度偏向于氟原子，使其能与含有缺电子H的物质（如水、醇等）形成较强的氢键作用，大大增强界面的浸润性，同时为了稳定带有-F末端基团的氟化物，我们通过氟氧化的方式，形成-O-M-F的结构（氟氧化物的稳定性Albu在2008年已报导），这一结构中，由于O元素也具有较强的电负性，所以可以避免电子云过度偏向于氟原子而形成离子型化合物，同时又可以将-F末端集团稳定在体系庞大的氧化物网络中，增强亲水界面的稳定性。形成机理如图1所示。

[7] 发明内容

[8] 本发明的目的在于通过氟氧化技术，将氟基团键接在金属及类金属表面，从而大大提高材料界面的亲水程度，达到超亲水效果，为后续的自我清洁等应用做准备。

[9] 为了实现上述目的，本发明采用如下技术方案：

[10] 一种金属及类金属的氟氧化亲水处理方法，其特征在于包括如下步骤：

[11] （1）材料的前处理：将金属或类金属材料表面打磨干净，依次用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗，除去玻璃表面有机以及无机类污染物，烘干；

[12] （2）材料界面的氧化处理：将材料在100℃-1000℃的空气气氛中煅烧，使材料表面形成一层氧化膜；

[13] （3）材料界面的氟化处理：在10-50℃恒温条件及较低的氟离子浓度下，利用电迁移或自由扩散的方式，使氟离子达到材料界面并与氧化物发生反应，形成带有-F末端基团的稳定的氟氧化物层；

[14] （4）所得材料表层氟含量测定以及亲水性能测定：利用EDS对材料表层的氟含量进行测定，利用高速摄影仪对水滴在界面上的浸润效果进行表征。

[15] 在上述处理方法中，步骤（1）中采用砂纸进行打磨，并用化学抛光布进行抛光。

[16] 在上述处理方法中，步骤（1）中超声清洗的频率为50-100KHZ，烘箱温度为10-100℃。

[17] 在上述处理方法中，步骤（2）中煅烧的时间2-10小时，能确保形成表层氧化层而不至于破坏基体。

- [18] 在上述处理方法中，步骤（3）中温度恒定是通过恒温水浴槽来实现，反应容器置于水浴槽中。
- [19] 在上述处理方法中，步骤（3）中所述较低的氟离子浓度是指 20% 质量以下，最好是 10% 质量以下，能确保部分氟化而形成稳定的氟氧化物。
- [20] 在上述处理方法中，所述金属为 Ti、Al、Cu、Pb、Fe 等常见金属以及镧系金属等，其本质在于这些元素本身的电负性小，可以和电负性大的氟元素形成具有很强极性的化学键，从而形成亲水界面；同时由于氟元素几乎可以与所有物质反应，所以该技术对可以与氟、氧进行反应的所有金属都适用。
- [21] 在上述处理方法中，所述类金属为 Si、Ge、As、Sb 等，主要也归因于这些元素本身电负性较小，又能与氟、氧元素反应的特点。非金属元素不适用于该氟氧化处理主要是因为其电负性较大，与氟元素形成的化学键极性不够，无法形成超亲水表面。
- [22] 与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：
- [23] 本发明提供的金属及类金属的氟氧化亲水处理方法，试剂及材料廉价且简单易得，操作方法也非常简单，操作过程中变量容易控制，氟氧化处理后的产品亲水性能上佳，稳定性较好。本发明通过在金属、类金属及其氧化物的亲水界面构筑，在材料自清洁，防生物污染，增强池沸腾传热等方面具有广泛的应用。
- [24] 附图说明
- [25] 图 1 为金属及类金属界面氟氧化亲水机理分析图；
- [26] 图 2 为 Ti、Al 以及玻璃氟氧化处理前后的静态接触角变化；
- [27] 图 3 为：（a）纯钛片；（b）氧化处理后的钛片以及氧化处理后再在含 0.1wt% NH_4F ，1wt% 水的乙二醇电解液中，25 °C、40V 的电压下，分别阳极氧化（c）0.5h；（d）1h；（e）1.5h；（f）2h 后的 SEM 图和接触角（5ul 水滴）；
- [28] 图 4 为 5ul 水滴在钛片界面接触角以及氟含量随氟处理时间的变化趋势图。
- [29] 具体实施方式
- [30] 实施例 1：
- [31] 第一步 材料的前处理：将 Ti 材料表面分别用砂纸及化学抛光布打磨干净，依

次用分析纯丙酮、乙醇、去离子水在 80KHZ 超声清洗 30min，分别除去玻璃表面有机以及无机类污染物，用烘箱在 50 °C 烘干。

[32] 第二步 材料界面的氧化处理：将 Ti 材料在 450 °C 的空气气氛中煅烧 4h，使材料表面形成一层氧化膜。

[33] 第三步 材料界面的氟化处理：氧化处理的样品，在 25 °C 恒温条件及含 0.1wt% NH_4F ，1wt% 水的乙二醇电解液中，40V 的电压下反应 2h，使氟离子达到材料界面并与氧化物发生反应，形成带有 -F 末端基团的稳定的氟氧化物层。

[34] 第四步 用摄像机拍下 5ul 去离子水在界面上的静态效果，以确定静态接触角的大小。

[35] 所得工件，表面接触角为 10°，浸润性趋于超亲水状态，在此基础上增加表面粗糙度，将进一步增强界面的亲水性能。（如图 2）

[36] 如图 3 所示为（a）纯钛片、（b）氧化处理后的钛片以及氧化处理后再在含 0.1wt% NH_4F ，1wt% 水的乙二醇电解液中，25 °C、40V 的电压下，分别阳极氧化（c）0.5h；（d）1h；（e）1.5h；（f）2h 后的 SEM 图和 5ul 水滴在界面的静态接触角，从图可知界面微观结构变化不大，而接触角呈下降趋势；对界面进一步的成分分析可知，界面氟含量随氟处理时间的延长而增加，这是界面静态接触角变小的直接原因。（如图 4）

[37] 实施例 2：

[38] 第一步 材料的前处理：将 Al 材料表面分别用砂纸及化学抛光布打磨干净，依次用分析纯丙酮、乙醇、去离子水在 80KHZ 超声清洗 30min，分别除去玻璃表面有机以及无机类污染物，用烘箱在 50 °C 烘干。

[39] 第二步 材料界面的氟氧化处理：在 25 °C 恒温条件及含 3wt% HF ，8wt% 水的乙二醇电解液中，40V 的电压下反应 1h，先由于氧离子与界面作用形成氧化层，再使氟离子达到材料界面并与氧化物发生反应，形成带有 -F 末端基团的稳定的氟氧化物层。

[40] 第三步 用摄像机拍下 5ul 去离子水在界面上的静态效果，以确定静态接触角的大小。

- [41] 所得工件，表面接触角为 4° ，浸润性为超亲水状态，性能优异，稳定性上佳。
。（如图 2）
- [42] 实施例 3：
- [43] 第一步 材料的前处理：将玻璃片（普通载玻片）依次用分析纯丙酮、乙醇、去离子水在 80KHZ 超声清洗 30min，分别除去玻璃表面有机以及无机类污染物，用烘箱在 50°C 烘干。
- [44] 第二步 材料界面的氟化处理：由于玻璃本身为氧化物，所以氧化步骤可以省略，将玻璃片静置于含有 2wt% HF 的水溶液中反应 140min，温度恒定为 25°C ，通过扩散作用，使氟离子链接于玻璃表面。
- [45] 第三步 用摄像机拍下 3ul 去离子水在界面上的静态效果，以确定静态接触角的大小。
- [46] 所得工件，表面接触角为 5.5° ，浸润性为超亲水状态，性能优异，稳定性上佳
（如图 2）。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种金属及类金属的氟氧化亲水处理方法，其特征在于包括如下步骤：
- （1）材料的前处理：将金属或类金属材料表面打磨干净，依次用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗，除去玻璃表面有机以及无机类污染物，烘干；
- （2）材料界面的氧化处理：将材料在 100 °C -1000 °C 的空气气氛中煅烧，使材料表面形成一层氧化膜；
- （3）材料界面的氟化处理：在 10-50 °C 恒温条件及较低的氟离子浓度下，利用电迁移或自由扩散的方式，使氟离子达到材料界面并与氧化物发生反应，形成带有 -F 末端基团的稳定的氟氧化物层；
- （4）所得材料表层氟含量测定以及亲水性能测定：利用 EDS 对材料表层的氟含量进行测定，利用高速摄影仪对水滴在界面上的浸润效果进行表征。
- [权利要求 2] 如权利要求 1 所述的处理方法，其特征在于步骤（1）中采用砂纸进行打磨，并用化学抛光布进行抛光。
- [权利要求 3] 如权利要求1所述的处理方法，其特征在于步骤（1）中超声清洗的频率为50-100KHZ，烘箱温度为10-100°C。
- [权利要求 4] 如权利要求1所述的处理方法，其特征在于步骤（2）中煅烧的时间为2-10小时。
- [权利要求 5] 如权利要求1所述的处理方法，其特征在于步骤（3）中温度恒定是通过恒温水浴槽来实现，反应容器置于水浴槽中。
- [权利要求 6] 如权利要求1所述的处理方法，其特征在于步骤（3）中所述较低的氟离子浓度是指20%质量以下。
- [权利要求 7] 如权利要求6所述的处理方法，其特征在于步骤（3）中所述较低的氟离子浓度是指10%质量以下。
- [权利要求 8] 权利要求1所述的处理方法，其特征在于所述金属为Ti、Al、Cu、

Pb、Fe或镧系金属。

[权利要求 9]

如权利要求1所述的处理方法，其特征在于所述类金属为Si、Ge、As或Sb。

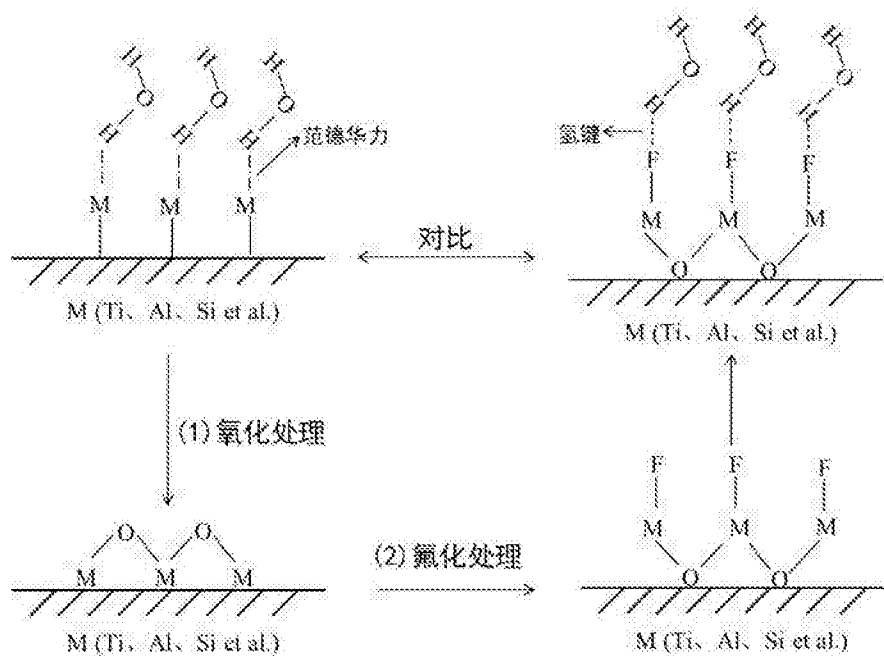


图 1

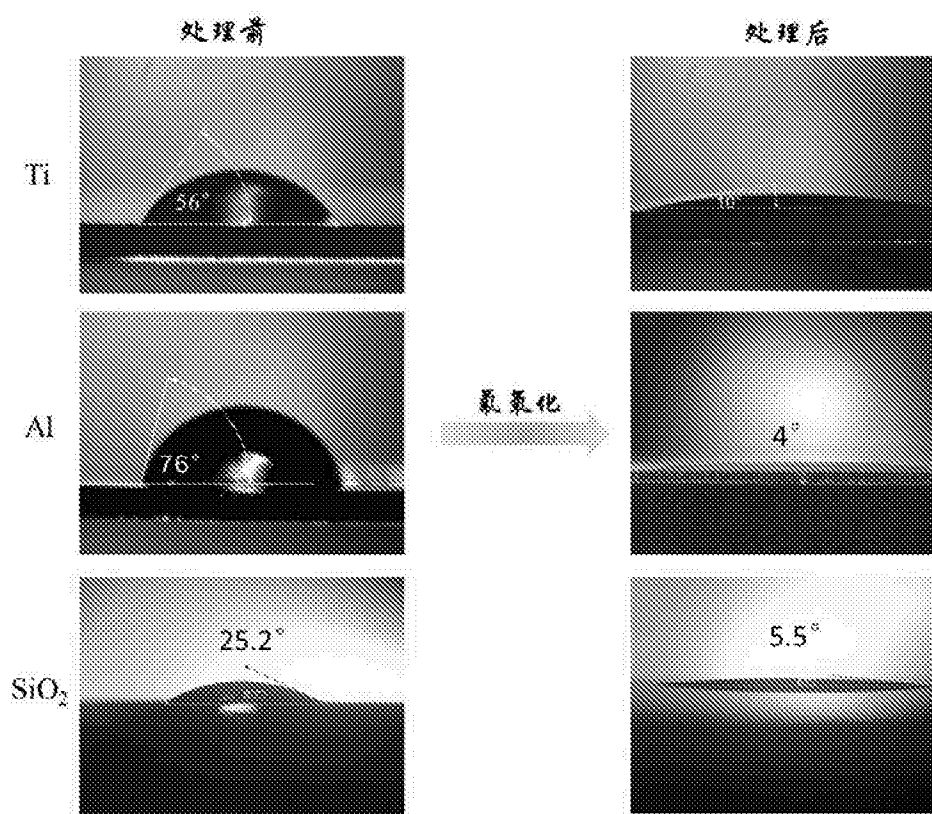


图 2

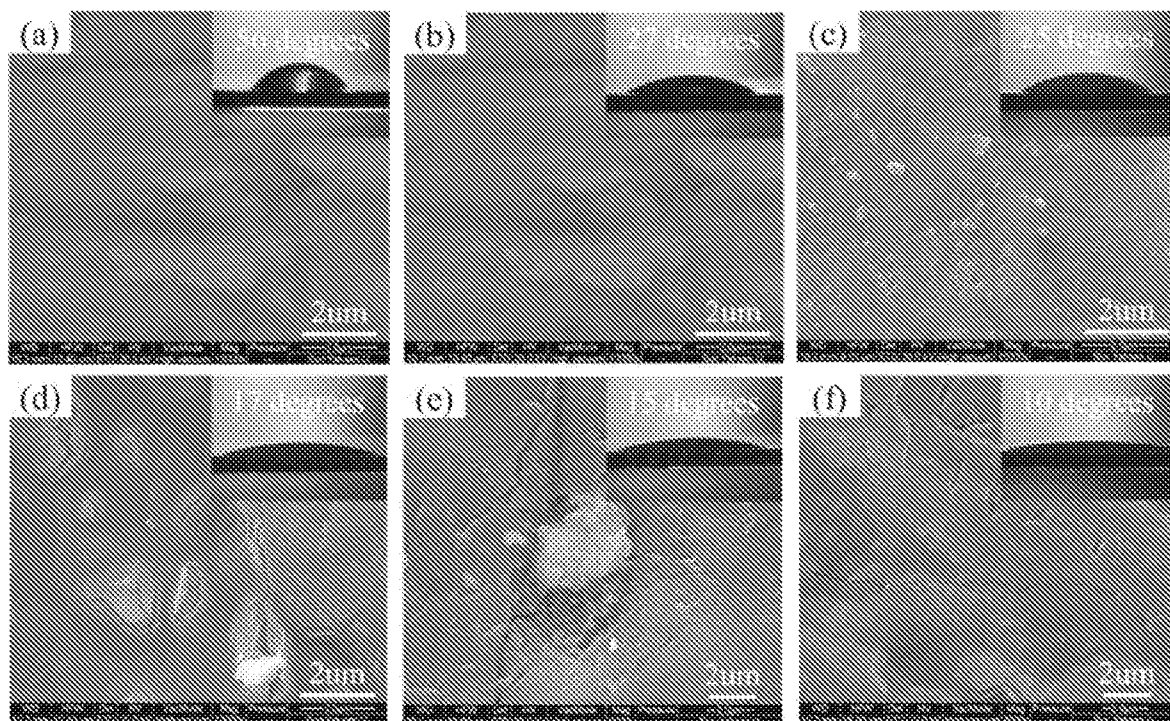


图 3

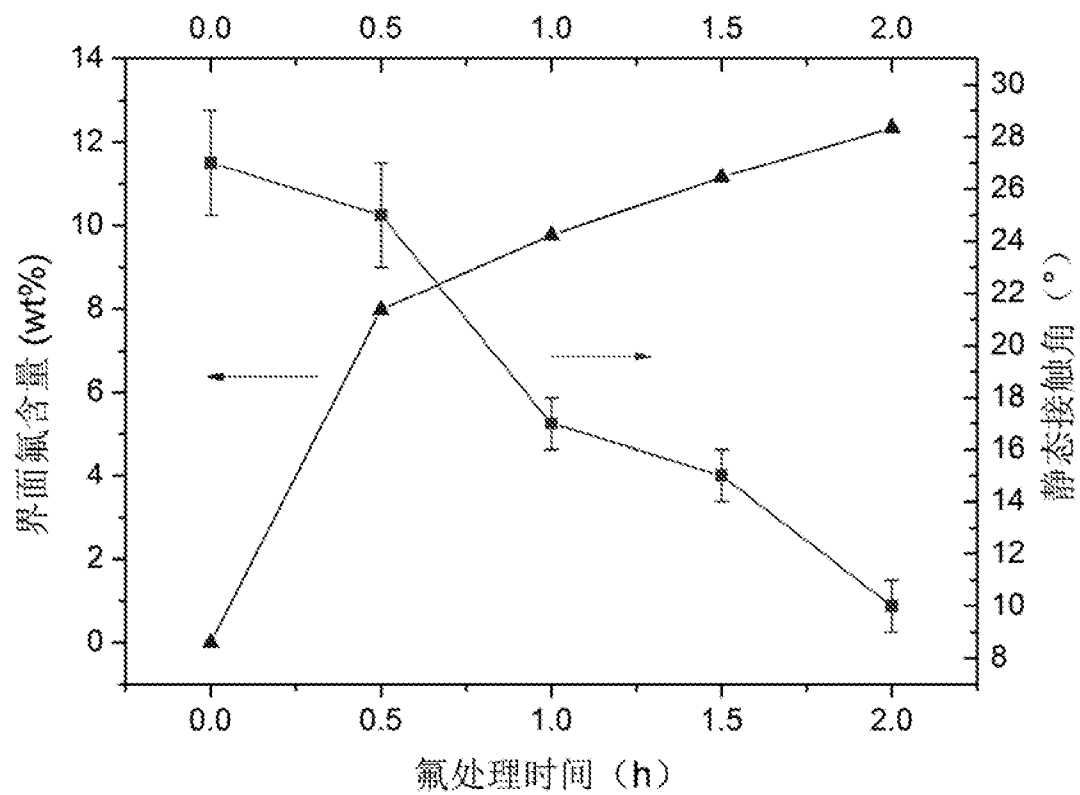


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/075292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 22/73 (2006.01) i; C25D 11/26 (2006.01) i; C25D 11/08 (2006.01) i; C25D 11/32 (2006.01) i; C03C 17/22 (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)

C23C 22; C25D 11; C03C 17

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)

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI, WEB OF SCIENCE:

Ti, Al, Cu, Pb, Fe, La, Ce, Pr, Nd, Si, Ge, As, Sb, HF, NH₄F, LV, LUO, MO, titanium, alumin^{um}, copper, lead, plumbum, iron, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, rare earth, metal, silicon, silica, germanium, arsenic, antimony, fluorid+, +hydrophilic+, wettability, contact angle, anodization, anode, oxida+, calcine, bake, burn

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104233278 A (UNIV SUN YAT-SEN) 24 December 2014 (24.12.2014) claims 1-9	1-9
X	Sorachon Yoriya et al. Effect of Anodization Parameters on Morphologies of TiO ₂ Nanotube Arrays and Their Surface Properties. J. Chem. Chem. Eng. 25 August 2012 (25.08.2012) page 687 "2. Experimental Section", page 690 "3.4 Contact Angle Results", table 2, ISSN: 1934-7375	1-8

☒ 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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 12 June 2015	Date of mailing of the international search report 30 June 2015
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 DONG, Gang Telephone No. (86-10) 62084724

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2015/075292

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103693859 A (UNIV SUN YAT-SEN) 02 April 2014 (02.04.2014) claims 1-4, and embodiments 1-3	1-7, 9
X	CN 103949167 A (UNIV BEIJING AERONAUTICS & ASTRONAUTICS) 30 July 2014 (30.07.2014) claims 1-3 and 8, and embodiments 1, 2, 4 and 6	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/075292

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104233278 A	24 December 2014	None	
CN 103693859 A	02 April 2014	None	
CN 103949167 A	30 July 2014	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/075292

A. 主题的分类

C23C 22/73(2006.01)i; C25D 11/26(2006.01)i; C25D 11/08(2006.01)i; C25D 11/32(2006.01)i; C03C 17/22(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)

C23C 22; C25D 11; C03C 17

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))

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI, WEB OF SCIENCE: 吕树申, 罗智勇, 莫冬传, Ti, 钛, 铝, Al, 铜, Cu, 铅, Pb, 铁, Fe, 镧, La, 铈, Ce, 镨, Pr, 钕, Nd, 稀土, 金属, 硅, Si, 锗, Ge, 砷, As, 锑, Sb, 玻璃, 氟, HF, NH₄F, 亲水, 接触角, 煅烧, 灼烧, 氧化膜, 氧化层, 阳极氧化, LV, LUO, MO, titanium, alumin?um, copper, lead, plumbum, iron, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, rare earth, metal, silicon, silica, germanium, arsenic, antimony, fluorid+, +hydrophilic+, wettability, contact angle, anodization, anode, oxida+, calcine, bake, burn

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
PX	CN 104233278 A (中山大学) 2014年 12月 24日 (2014 - 12 - 24) 权利要求1-9	1-9
X	Sorachon Yoriya等. "Effect of Anodization Parameters on Morphologies of TiO ₂ Nanotube Arrays and Their Surface Properties" J. Chem. Chem. Eng., 第6卷卷, 2012年 8月 25日 (2012 - 08 - 25), 第687页 "2. Experimental Section", 第690页 "3.4 Contact Angle Results", 表2, ISSN: 1934-7375	1-8
X	CN 103693859 A (中山大学) 2014年 4月 2日 (2014 - 04 - 02) 权利要求1-4, 实施例1-3	1-7, 9
X	CN 103949167 A (北京航空航天大学) 2014年 7月 30日 (2014 - 07 - 30) 权利要求1-3和8, 实施例1、2、4和6	1-8

☐ 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

2015年 6月 12日

国际检索报告邮寄日期

2015年 6月 30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)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

董刚

电话号码 (86-10)62084724

国际申请号	PCT/CN2015/075292
-------	-------------------

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	104233278	A	2014年 12月 24日	无	
CN	103693859	A	2014年 4月 2日	无	
CN	103949167	A	2014年 7月 30日	无	

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)