

(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
2019年3月14日 (14.03.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/047469 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01G 19/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/074485
- (22) 国际申请日: 2018年1月29日 (29.01.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710802843.7 2017年9月7日 (07.09.2017) CN
- (71) 申请人: 昆明鼎邦科技股份有限公司(KUNMING DIBOO TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国云南省昆明市五华区学府路296号科技园创业大厦8410室, Yunnan 650031 (CN)。
- (72) 发明人: 杨斌(YANG, Bin); 中国云南省昆明市五华区学府路296号科技园创业大厦8410室, Yunnan 650031 (CN)。戴卫平(DAI, Weiping); 中国云南省昆明市五华区学府路296号科技园创业大厦8410室, Yunnan 650031 (CN)。陈巍(CHEN, Wei); 中国云南省昆明市五华区学府路296号科技园创业大厦8410室, Yunnan 650031 (CN)。韩龙(HAN,

Long); 中国云南省昆明市五华区学府路296号科技园创业大厦8410室, Yunnan 650031 (CN)。陈浩(CHEN, Hao); 中国云南省昆明市五华区学府路296号科技园创业大厦8410室, Yunnan 650031 (CN)。杨堃(YANG, Kun); 中国云南省昆明市五华区学府路296号科技园创业大厦8410室, Yunnan 650031 (CN)。谢慧(XIE, Hui); 中国云南省昆明市五华区学府路296号科技园创业大厦8410室, Yunnan 650031 (CN)。杨寿云(YANG, Shouyun); 中国云南省昆明市五华区学府路296号科技园创业大厦8410室, Yunnan 650031 (CN)。郑春阳(ZHENG, Chunyang); 中国云南省昆明市五华区学府路296号科技园创业大厦8410室, Yunnan 650031 (CN)。速斌(SU, Bin); 中国云南省昆明市五华区学府路296号科技园创业大厦8410室, Yunnan 650031 (CN)。邵丹(SHAO, Dan); 中国云南省昆明市五华区学府路296号科技园创业大厦8410室, Yunnan 650031 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市迪斯卓越专利代理事务所(SHENZHEN DISI-ELITE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY); 中国广东省深圳市福

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR TIN(II) SULFIDE

(54) 发明名称: 一种硫化亚锡的制备方法

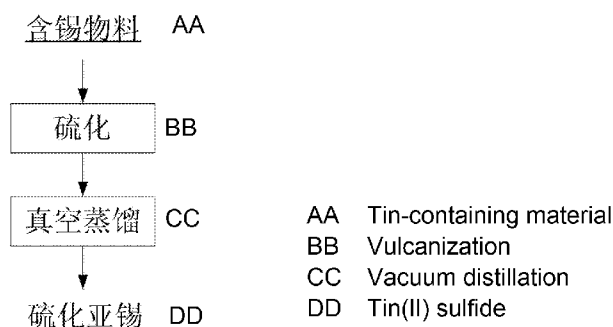


图 1

(57) Abstract: Provided is a preparation method for tin(II) sulfide. The method comprises: a tin-containing material first undergoing a vulcanization reaction with sulfur to be transformed into a sulfide, followed by removal of impurities therein by means of vacuum distillation to obtain a tin(II) sulfide of high purity. The described method has advantages such as highly adaptable raw materials, high purity of product, stable components, and a good operation environment.

(57) 摘要: 提供一种硫化亚锡的制备方法。该方法包括: 先将含锡物料与硫磺进行硫化反应, 使其转变为硫化物, 然后通过真空蒸馏脱除其中的杂质, 得到高纯度的硫化亚锡。该方法具有原料适应性强、产品纯度高、成分稳定、作业环境好等优点。



WO 2019/047469 A1

田区香蜜湖街道紫竹七道中国经贸大厦
22楼F, 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, 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))。

一种硫化亚锡的制备方法

技术领域

本发明涉及一种硫化亚锡的制备方法，属于有色金属材料制备领域。

背景技术

硫化亚锡其光学直接带隙和间接带隙分别为 1.2~1.5eV 和 1.0~1.1eV，与太阳辐射中的可见光匹配很好的光谱匹配，非常适合作为太阳能电池中的光吸收层，是一种非常有潜力的太阳能电池材料。硫化亚锡被认为是比石墨更好的润滑剂，因此在刹车片行业中常被添加到摩擦材料中以改进刹车片的摩擦系数和磨损率。

硫化亚锡可通过锡与硫直接化合制成，将金属锡粉末和硫混合后在 500-600℃ 下烧结 6h，冷却后将生成物破碎即可得到硫化亚锡。专利 CN201210404428.3 中采用锡与浓盐酸和硫化钠反应制备粗品硫化亚锡，再经过水洗纯化除 Cl⁻，真空干燥得到 91%-99%的硫化亚锡。目前硫化亚锡的制备方法存在生产条件苛刻，杂质过多，产品质量不稳定且不易控制等问题。

发明内容

本发明的目的是提供一种硫化亚锡的制备方法，先将含锡物料与硫磺进行硫化反应，使其转变为硫化物，然后通过真空蒸馏去除其中的杂质，进行提纯。

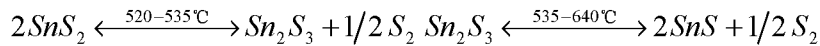
本发明工作机理：含锡物料经过硫化反应后，将其中的金属转化为硫化物。硫化过程中发生的反应为 $\text{Sn} + \text{S} = \text{SnS}$ ， $\text{Sn} + 2\text{S} = \text{SnS}_2$ ，因此硫化后得到的产物中可能含有 Sn、SnS、SnS₂、S 中的一种或几种，产物的种类根据加入硫磺的量不同而变化。按照原料中的锡与硫完全反应计算加入硫磺量，当加入过量的硫磺时，反应生成二硫化锡，硫化后产物为二硫化锡和过量的硫；加入硫磺量不足时，部分锡与硫磺反应生成硫化亚锡，部分未能反应，仍以金属态存在，硫化后产物为金属锡和硫化亚锡。

基于各金属及其硫化物饱和蒸汽压的差异，采用真空蒸馏的方法实现硫化物的分离及提纯，从而可制得高纯度的硫化亚锡。其中 Sn、SnS 和 S 的饱和蒸汽压与温度分别具有如下关系：

$$\lg P_{\text{Sn}}^* = -15500T^{-1} + 10.355(Pa), \quad \lg P_{\text{SnS}}^* = -10601T^{-1} + 12.27(Pa)$$

$$\ln P_{\text{S}}^* = 89.273 - 13463T^{-1} - 8.9643 \ln T(Pa)$$

由此可知在本发明的蒸馏温度下，SnS 和 S 的饱和蒸汽压远大于 Sn 的饱和蒸汽压，蒸馏时优先挥发，因此可以通过真空蒸馏实现其金属与硫化物的分离。锡主要有三种硫化物：SnS、SnS₂、Sn₂S₃，在一定温度下这三种物质发生如下转变：



由此说明 SnS 是锡稳定的硫化物。因此无论硫化后的产物是何种组成，真空蒸馏后所得到的挥发物均为硫化亚锡，且通过真空蒸馏，硫化亚锡的品质得到提高，可得到高纯度的硫化亚锡。

本发明利用了金属与其硫化物蒸汽压的不同，实现硫化物的分离和提纯，原料适应性强，包括但不限于精锡。

本发明中含锡物料硫化反应速度很快，因而反应时间短，相应的制备硫化亚锡的时间也得以缩短，提高生产效率。

本发明加硫比例灵活，无论加入任何比例的硫磺，其真空蒸馏后所得到的挥发物均为硫化亚锡，真空蒸馏能进一步提高其品质，得到高纯度的硫化亚锡。

本发明所采用的技术方案包括以下步骤：

步骤一、将含锡物料加热至一定温度，然后加入硫磺使其与含锡物料充分硫化，待其反应完全后取出反应物，

步骤二、将反应物加入到真空蒸馏炉内进行真空提纯。

其中，步骤一所述含锡物料可以是精锡或含有铜、铁、镍等杂质的粗锡。

其中，步骤一所述含锡物料加热的温度为 200℃-600℃。

其中，步骤一所述的硫化方法可以采用将含锡物料加热后，加入硫磺搅拌使其硫化或将锡粉与硫磺混合加热后使其硫化或将含锡物料颗粒化后加入硫磺，在一定温度下使其硫化。

其中，步骤二所述反应物置于石墨坩埚后加入真空炉内进行真空蒸馏。

其中，步骤二所述真空蒸馏的温度为 900℃-1350℃，真空蒸馏的真空度为 1-500Pa。

本发明具有以下优点：

- (1) 原料适应性强，可以是精锡或含有铜、铁、镍等杂质的粗锡；
- (2) 硫化反应时间短，生产效率高；

- (3) 加硫比例灵活，均能通过真空蒸馏得到高纯度的硫化亚锡；
- (4) 产品纯度高，成分稳定；
- (5) 生产过程无废渣和废气产生，作业环境好。

附图说明

图 1 为本发明工艺流程图。

图 2 为本发明工艺生产的硫化亚锡 XRD 检测。

具体实施方式

以下结合实施例对本发明做进一步说明。

一种硫化亚锡的制备方法，含锡物料经过硫化、真空蒸馏得到硫化亚锡产品。

实施例 1

步骤一、将 3N 精锡加热到 320℃，使其呈熔融状态，根据原料中的锡与硫磺完全反应计算理论需要的硫磺量，然后加入理论值 0.8 倍的硫磺并搅拌，使其与精锡充分反应，待其反应完全后取出反应物。

步骤二、将反应物加入到真空蒸馏炉内进行真空提纯。真空蒸馏的温度为 1150℃，真空蒸馏的真空度为 25Pa，真空蒸馏的时间为 1.5h。

经化学检测，真空蒸馏所得到的挥发物硫化亚锡成分为 Sn78.76%，S20.7%，其它（Pb、Sb、Cd）<0.5%，所得到的硫化亚锡的 XRD 检测结果如图 2 所示。理论计算硫化亚锡中锡的含量为 $119/(119+31) \times 100\% = 78.8\%$ ，由此可计算硫化亚锡中锡的纯度为 $78.76\%/78.8\% = 99.95\%$ 。

实施例 2

步骤一、将铜锡合金加热到 450℃，使其呈熔融状态，根据原料中的锡与硫磺完全反应计算理论需要的硫磺量，然后加入理论值 1.2 倍的硫磺并搅拌，使其与精锡充分反应，待其反应完全后取出反应物。

步骤二、将反应物加入到真空蒸馏炉内进行真空提纯。真空蒸馏的温度为 1350℃，真空蒸馏的真空度为 40Pa，真空蒸馏的时间为 2h。

经化学检测，真空蒸馏所得到的挥发物硫化亚锡成分为 Sn78.65%，S20.95%，其它（Pb、Sb、Cd 等）<0.4%。理论计算硫化亚锡中锡的纯度为 $119/(119+31) \times 100\% = 78.8\%$ ，由此可计算硫化亚锡中锡的纯度为 $78.65\%/78.8\% = 99.81\%$ 。

实施例 3

步骤一、将 4N 锡粉加热到 370°C，使其呈熔融状态，根据原料中的锡与硫磺完全反应计算理论需要的硫磺量，然后按照理论值加入硫磺并搅拌，使其与锡粉充分反应，待其反应完全后取出反应物。

步骤二、将反应物加入到真空蒸馏炉内进行真空提纯。真空蒸馏的温度为 1050°C，真空蒸馏的真空度为 60Pa，真空蒸馏的时间为 2h。

经化学检测，真空蒸馏所得到的挥发物硫化亚锡成分为 Sn78.795%，S21.17%，其它（Pb、Sb、Cd 等）<0.04%。理论计算硫化亚锡中锡的纯度为 $119/(119+31) \times 100\% = 78.8\%$ ，由此可计算硫化亚锡中锡的纯度为 $78.795\%/78.8\% = 99.994\%$ 。

权利要求书

1、一种硫化亚锡的制备方法，其特征在于，步骤包括：

步骤一、将含锡物料加热至一定温度，然后加入硫磺使其与含锡物料充分硫化，待其反应完全后取出反应物；

步骤二、将反应物加入到真空蒸馏炉内进行真空提纯。

2、根据权利要求 1 所述的一种硫化亚锡的制备方法，其特征在于：步骤一中含锡物料是精锡或含有铜、铁、镍杂质的粗锡。

3、根据权利要求 1 所述的一种硫化亚锡的制备方法，其特征在于：步骤一中硫磺加入量为含锡物料的 1.1-1.5 倍。

4、根据权利要求 1 所述的一种硫化亚锡的制备方法，其特征在于：步骤一中硫化反应的时间为 5-30min。

5、根据权利要求 1 所述的一种硫化亚锡的制备方法，其特征在于：步骤一中含锡物料加热的温度为 200℃-600℃。

6、根据权利要求 1 所述的一种硫化亚锡的制备方法，其特征在于：步骤二中真空蒸馏的温度为 900℃-1350℃。

7、根据权利要求 1 所述的一种硫化亚锡的制备方法，其特征在于：步骤二中真空蒸馏的真空度为 1-500Pa。

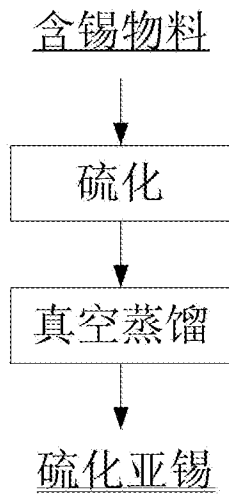


图 1

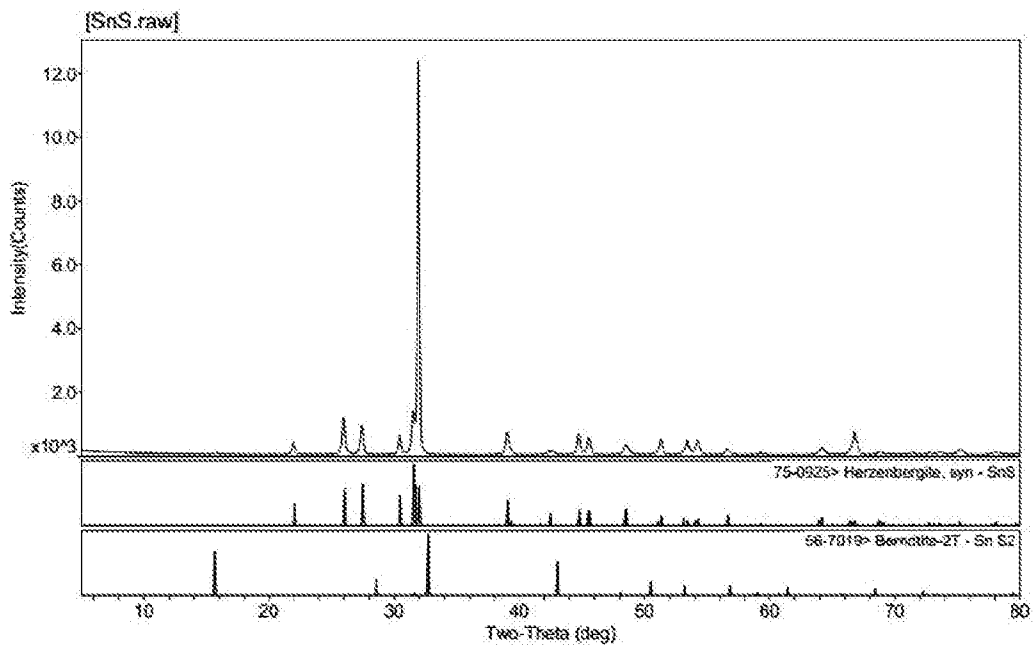


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/074485

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C01G 19/00(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)		
C01G 19/-		
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, VEN, WEB OF SCIENCE: 硫化亚锡, 硫化, 锡, SnS, 提纯, stannum sulfide, tin sulfide, sulfurize, sulphurize, sulfur, sulphur, stannum, tin, purify		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	宋兴诚主编 (SONG, Xingcheng editor-in-chief). "重有色金属冶炼 (Non-official translation: Heavy Nonferrous Metal Smelting)" 冶金工业出版社 (<i>Metallurgical Industry Press</i>), 30 April 2011 (2011-04-30), fifth article, section 1.2.2.2	1-7
PX	CN 107522223 A (KUNMING DINGBANG TECHNOLOGY CO., LTD.) 29 December 2017 (2017-12-29) claims 1-7	1-7
A	CN 105016378 A (BOHAI UNIVERSITY) 04 November 2015 (2015-11-04) entire document	1-7
A	US 3642464 A (UNIV MINNESOTA) 15 February 1972 (1972-02-15) entire document	1-7
A	US 6303545 B1 (CHEMETALL GMBH) 16 October 2001 (2001-10-16) entire document	1-7
A	CN 102942214 A (SHANGHAI JINGSHENG FINE CHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 27 February 2013 (2013-02-27) entire document	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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
21 May 2018		05 June 2018
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/074485

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107522223	A	29 December 2017	None			
CN	105016378	A	04 November 2015	CN	105016378	B	17 August 2016
US	3642464	A	15 February 1972	None			
US	6303545	B1	16 October 2001	WO	9952997	A8	27 January 2000
				JP	3605565	B2	22 December 2004
				ES	2192846	T3	16 October 2003
				PL	343175	A1	30 July 2001
				EP	1070109	B1	19 March 2003
				WO	9952997	A1	21 October 1999
				DE	19815992	A1	14 October 1999
				AT	234907	T	15 April 2003
				DE	19815992	C2	14 September 2000
				KR	100400682	B1	08 October 2003
				EP	1070109	A1	24 January 2001
				JP	2002511517	A	16 April 2002
CN	102942214	A	27 February 2013	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/074485

<p>A. 主题的分类 C01G 19/00(2006.01)i</p> <p>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</p>																							
<p>B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C01G 19/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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、VEN、WEB OF SCIENCE: 硫化亚锡、硫化、锡、SnS、提纯、stannum sulfide、tin sulfide、sulfurize、sulphurize、sulfur、sulphur、stannum、tin、purify</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <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>宋兴诚主编. "《重有色金属冶炼》" 冶金工业出版社, 2011年 4月 30日 (2011 - 04 - 30), 第五篇, 第1.2.2.2节</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 107522223 A (昆明鼎邦科技股份有限公司) 2017年 12月 29日 (2017 - 12 - 29) 权利要求1-7</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105016378 A (渤海大学) 2015年 11月 4日 (2015 - 11 - 04) 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 3642464 A (UNIV MINNESOTA) 1972年 2月 15日 (1972 - 02 - 15) 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 6303545 B1 (CHEMETALL GMBH) 2001年 10月 16日 (2001 - 10 - 16) 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102942214 A (上海精胜精细化工科技有限公司) 2013年 2月 27日 (2013 - 02 - 27) 全文</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 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</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	宋兴诚主编. "《重有色金属冶炼》" 冶金工业出版社, 2011年 4月 30日 (2011 - 04 - 30), 第五篇, 第1.2.2.2节	1-7	PX	CN 107522223 A (昆明鼎邦科技股份有限公司) 2017年 12月 29日 (2017 - 12 - 29) 权利要求1-7	1-7	A	CN 105016378 A (渤海大学) 2015年 11月 4日 (2015 - 11 - 04) 全文	1-7	A	US 3642464 A (UNIV MINNESOTA) 1972年 2月 15日 (1972 - 02 - 15) 全文	1-7	A	US 6303545 B1 (CHEMETALL GMBH) 2001年 10月 16日 (2001 - 10 - 16) 全文	1-7	A	CN 102942214 A (上海精胜精细化工科技有限公司) 2013年 2月 27日 (2013 - 02 - 27) 全文	1-7
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	宋兴诚主编. "《重有色金属冶炼》" 冶金工业出版社, 2011年 4月 30日 (2011 - 04 - 30), 第五篇, 第1.2.2.2节	1-7																					
PX	CN 107522223 A (昆明鼎邦科技股份有限公司) 2017年 12月 29日 (2017 - 12 - 29) 权利要求1-7	1-7																					
A	CN 105016378 A (渤海大学) 2015年 11月 4日 (2015 - 11 - 04) 全文	1-7																					
A	US 3642464 A (UNIV MINNESOTA) 1972年 2月 15日 (1972 - 02 - 15) 全文	1-7																					
A	US 6303545 B1 (CHEMETALL GMBH) 2001年 10月 16日 (2001 - 10 - 16) 全文	1-7																					
A	CN 102942214 A (上海精胜精细化工科技有限公司) 2013年 2月 27日 (2013 - 02 - 27) 全文	1-7																					
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																						
2018年 5月 21日	2018年 6月 5日																						
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																						
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	徐东勇																						
传真号 (86-10)62019451	电话号码 62084852																						

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/074485

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	107522223	A	2017年 12月 29日	无			
CN	105016378	A	2015年 11月 4日	CN	105016378	B	2016年 8月 17日
US	3642464	A	1972年 2月 15日	无			
US	6303545	B1	2001年 10月 16日	WO	9952997	A8	2000年 1月 27日
				JP	3605565	B2	2004年 12月 22日
				ES	2192846	T3	2003年 10月 16日
				PL	343175	A1	2001年 7月 30日
				EP	1070109	B1	2003年 3月 19日
				WO	9952997	A1	1999年 10月 21日
				DE	19815992	A1	1999年 10月 14日
				AT	234907	T	2003年 4月 15日
				DE	19815992	C2	2000年 9月 14日
				KR	100400682	B1	2003年 10月 8日
				EP	1070109	A1	2001年 1月 24日
				JP	2002511517	A	2002年 4月 16日
CN	102942214	A	2013年 2月 27日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)