



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113980313 A

(43) 申请公布日 2022.01.28

(21) 申请号 202111617532.6

C08K 9/04 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.28

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 7/00 (2006.01)

(71) 申请人 苏州太湖电工新材料股份有限公司

地址 215214 江苏省苏州市吴江区汾湖经济开发区北厍育才路36号

(72) 发明人 程小荣 吴斌 马俊锋 张春琪

崔益华 包睿瀚 张超

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有

限公司 32103

代理人 汪青

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种耐电晕聚酰亚胺复合薄膜的制备方法
及复合薄膜

(57) 摘要

本发明涉及一种耐电晕聚酰亚胺复合薄膜的制备方法及复合薄膜。该制备方法包括以下步骤：将羟基取代的苯硫酚键合到含钛纳米材料上，得到改性含钛纳米材料，通过光还原工艺在改性含钛纳米材料上生成贵金属纳米颗粒，得到贵金属纳米颗粒修饰后的含钛纳米材料，将贵金属纳米颗粒修饰后的含钛纳米材料加入到二酐前驱体和二胺前驱体中进行原位聚合，得到聚酰亚胺前驱体复合材料；采用流延法将聚酰亚胺前驱体复合材料制备成聚酰亚胺前驱体薄膜，再进一步使聚酰亚胺前驱体薄膜亚胺化，得到聚酰亚胺薄膜。本发明制备得到的聚酰亚胺薄膜不仅具有优异的介电性能，而且具有优异的耐电晕性能和力学性能。



1. 一种耐电晕聚酰亚胺复合薄膜的制备方法,其特征在于:所述制备方法包括以下步骤:

1) 将羟基取代的苯硫酚键合到含钛纳米材料上,得到改性含钛纳米材料,所述含钛纳米材料为选自二氧化钛纳米管、二氧化钛纳米颗粒、钛酸钡纳米颗粒或钛酸铜钙纳米颗粒中的一种或多种的组合;

2) 通过光还原工艺在所述改性含钛纳米材料上生成贵金属纳米颗粒,得到贵金属纳米颗粒修饰后的含钛纳米材料,其中,所述贵金属纳米颗粒通过羟基取代的苯硫酚与所述含钛纳米材料化学连接;

3) 将所述贵金属纳米颗粒修饰后的含钛纳米材料加入到二酐前驱体和二胺前驱体中进行原位聚合,得到聚酰亚胺前驱体复合材料;

4) 采用流延法将所述聚酰亚胺前驱体复合材料制备成聚酰亚胺前驱体薄膜,再进一步使所述聚酰亚胺前驱体薄膜亚胺化,得到聚酰亚胺薄膜。

2. 根据权利要求1所述的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜的制备方法,其特征在于:所述羟基取代的苯硫酚为选自2-羟基苯硫酚、3-羟基苯硫酚或4-羟基苯硫酚中的一种或多种的组合;和/或,所述羟基取代的苯硫酚与所述含钛纳米材料的投料质量比为1-3:100。

3. 根据权利要求1或2所述的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜的制备方法,其特征在于:步骤1)中,将羟基取代的苯硫酚键合到含钛纳米材料上的方法为:将所述含钛纳米材料、羟基取代的苯硫酚与水混合,然后将混合物放入充有氩气保护的高压容器中、在 60~80 °C 下进行加热处理。

4. 根据权利要求1所述的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜的制备方法,其特征在于:所述贵金属纳米颗粒选自Au、Ag或Pt纳米颗粒;和/或,所述贵金属纳米颗粒的粒径为10-60nm。

5. 根据权利要求1或4所述的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜的制备方法,其特征在于:所述步骤2)中,所述光还原工艺包括:首先,将氯金酸溶液、硝酸银溶液或氯铂酸溶液与所述改性含钛纳米材料在充有氩气保护的高压容器中、在50-70°C下加热处理得到混合物,其中,所述氯金酸溶液、硝酸银溶液或氯铂酸溶液的浓度为2-15mg/L;其次,将前述得到的混合物置于200-400W的氙灯紫外光下照射2-6小时。

6. 根据权利要求1所述的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜的制备方法,其特征在于:所述二氧化钛纳米管的直径为15-55nm,长度为200-500nm;和/或,所述二氧化钛纳米颗粒的粒径为50-100 nm;所述钛酸钡纳米颗粒的粒径为150-300nm;和/或,所述钛酸铜钙纳米颗粒的粒径为 150-300nm。

7. 根据权利要求1所述的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜的制备方法,其特征在于:所述含钛纳米材料与所述贵金属纳米颗粒的质量比为1:0.01~0.05,二者合计占所述耐电晕聚酰亚胺复合薄膜总质量的10~20%。

8. 根据权利要求1所述的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜的制备方法,其特征在于:所述二酐前驱体为选自均苯四甲酸二酐、4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐、双酚A型二酐BPADA中的一种或多种的组合,所述二胺前驱体为选自4,4'-二氨基-2, 2'-二甲基-1,1'-联苯或间苯二胺PDA中的一种或两种的组合。

9. 根据权利要求1或8所述的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜的制备方法,其特征在于:所述二酐前驱体与二胺前驱体的摩尔比为0.98-1.05:1。

10. 根据权利要求1所述的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜的制备方法,其特征在于:在所述原位聚合之前,对所述贵金属纳米颗粒修饰后的含钛纳米材料进行硅烷偶联剂改性。

11. 根据权利要求10所述的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜的制备方法,其特征在于:所述硅烷偶联剂为选自KH570、KH550或KH560中的一种或多种的组合。

12. 一种如权利要求1-11中任一项所述的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜的制备方法制备得到的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜。

13. 根据权利要求12所述的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜,其特征在于:所述的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜在20kHz,1kv的条件下的耐电晕时间在460小时以上。

一种耐电晕聚酰亚胺复合薄膜的制备方法及其复合薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐电晕聚酰亚胺复合薄膜的制备方法及其复合薄膜。

背景技术

[0002] 因为具有良好的稳定性以及介电性能,聚酰亚胺薄膜在各个不同的工业部门得到了广泛应用。随着聚酰亚胺薄膜应用领域的不断扩展,工业界对聚酰亚胺的各种性能的要求也越来越高,比如在保持力学性能的同时,要求更好的耐电晕性能和介电性能等。

[0003] 已知,掺杂无机颗粒可以提高聚酰亚胺薄膜的耐电晕性能。典型的掺杂无机颗粒为含有钛或钛酸的无机颗粒,例如二氧化钛颗粒、钛酸钡颗粒、钛酸铜钙颗粒等。但是,这些无机颗粒的掺入特别是量较大时会使聚酰亚胺薄膜介质损耗性能降低。采用贵金属纳米颗粒对掺杂的无机颗粒进行表面修饰,则可以减少聚酰亚胺薄膜介质损耗性能降低的程度。例如,杨阳等人在中国专利CN103755958A中公开了在钛酸铜钙陶瓷颗粒的表面包裹银颗粒,并进一步制备得到聚酰亚胺/钛酸铜钙包覆银纳米颗粒复合材料和薄膜,该薄膜与未改性的聚酰亚胺相比,介电常数明显提高,而介电损耗仍保持在较低的水平。

[0004] 然而,虽然通过贵金属颗粒修饰提高了介电性能,但是引起了新的问题:现有技术中的贵金属纳米颗粒修饰工艺制备的聚酰亚胺复合材料的耐电晕性能和力学性能下降。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术的缺点和不足,提供一种改进的聚酰亚胺复合薄膜的制备方法,该方法制备得到的聚酰亚胺复合薄膜不仅具有优异的介电性能,而且具有优异的耐电晕性能和力学性能。

[0006] 本发明还提供一种聚酰亚胺复合薄膜,其不仅具有优异的介电性能,而且具有优异的耐电晕性能和力学性能。

[0007] 为解决以上技术问题,本发明采取的一种技术方案如下:

一种耐电晕聚酰亚胺复合薄膜的制备方法,包括以下步骤:

1)将羟基取代的苯硫酚键合到含钛纳米材料上,得到改性含钛纳米材料,所述含钛纳米材料为选自二氧化钛纳米管、二氧化钛纳米颗粒、钛酸钡纳米颗粒或钛酸铜钙纳米颗粒中的一种或多种的组合;

2)通过光还原工艺在所述改性含钛纳米材料上生成贵金属纳米颗粒,得到贵金属纳米颗粒修饰后的含钛纳米材料,其中,所述贵金属纳米颗粒通过羟基取代的苯硫酚与所述含钛纳米材料化学连接;

3)将所述贵金属纳米颗粒修饰后的含钛纳米材料加入到二酐前驱体和二胺前驱体中进行原位聚合,得到聚酰亚胺前驱体复合材料;

4)采用流延法将所述聚酰亚胺前驱体复合材料制备成聚酰亚胺前驱体薄膜,再进一步使所述聚酰亚胺前驱体薄膜亚胺化,得到聚酰亚胺薄膜。

[0008] 优选地,所述羟基取代的苯硫酚为选自2-羟基苯硫酚、3-羟基苯硫酚或4-羟基苯

硫酚中的一种或多种的组合。

[0009] 进一步地,所述羟基取代的苯硫酚与所述含钛纳米材料的质量比为1~3:100。

[0010] 进一步地,步骤1)中,将羟基取代的苯硫酚键合到含钛纳米材料上的方法为:将含钛纳米材料、羟基取代的苯硫酚与水混合,然后将混合物放入充有氩气保护的高压容器中、在60~80℃下进行加热处理。

[0011] 进一步地,所述贵金属纳米颗粒选自Au、Ag或Pt纳米颗粒,所述贵金属纳米颗粒的粒径为10-60nm。

[0012] 优选地,所述步骤2)中,所述光还原工艺包括:首先,将氯金酸溶液、硝酸银溶液或氯铂酸溶液与所述改性含钛纳米材料在充有氩气保护的高压容器中、在50-70℃下加热处理得到混合物,其中,所述氯金酸溶液、硝酸银溶液或氯铂酸溶液的浓度为2-15mg/L;其次,将前述得到的混合物置于200-400W的氙灯紫外光下照射2-6小时。

[0013] 现有技术中采用贵金属纳米颗粒修饰含有钛或钛酸的无机颗粒制备聚酰亚胺薄膜时,通常在无机颗粒与聚酰亚胺之间进行接枝改性,而忽略了无机颗粒与贵金属纳米颗粒之间的分散以及连接效果,影响了聚酰亚胺薄膜的耐电晕性能。发明人在大量实验研究中发现,通过羟基取代的苯硫酚对含钛纳米材料和贵金属纳米颗粒进行化学连接,可以有效改善二者之间的分散和连接效果,并最终获得具有优异耐电晕性能和力学性能的聚酰亚胺复合薄膜。

[0014] 在本发明的一个实施方式中,所述含钛纳米材料为二氧化钛纳米管,与其他含钛纳米材料相比,其具有更高的比表面积和反应活性。

[0015] 在本发明的一些实施方式中,所述二氧化钛纳米管的直径为15-55nm,长度为200-500nm。

[0016] 在本发明的一些实施方式中,所述二氧化钛纳米颗粒的粒径为50-100nm。

[0017] 在本发明的一些实施方式中,所述钛酸钡纳米颗粒的粒径为150-300nm。

[0018] 在本发明的一些实施方式中,所述钛酸铜钙纳米颗粒的粒径为150-300nm。

[0019] 在本发明的一些实施方式中,所述含钛纳米材料与所述贵金属纳米颗粒的质量比为1:0.01~0.05,二者合计占所述聚酰亚胺复合材料总质量的10~20%。

[0020] 在本发明的一些实施方式中,在所述原位聚合之前,对所述贵金属纳米颗粒修饰后的含钛纳米材料进行硅烷偶联剂改性。

[0021] 优选地,所述硅烷偶联剂选自KH570、KH550或KH560中的一种或多种的组合。

[0022] 在一些具体实施方式中,所述二酐前驱体为选自均苯四甲酸二酐、4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐、双酚A型二酐BPADA中的一种或多种的组合,所述二胺前驱体选自4,4'-二氨基-2,2'-二甲基-1,1'-联苯或间苯二胺PDA中的一种或两种的组合。

[0023] 在一些优选实施方式中,所述二酐前驱体与二胺前驱体的摩尔比为0.98-1.05:1。

[0024] 本发明还提供一种上述制备方法制备得到的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜产品,该产品力学性能优良,同时耐电晕性能明显提高。

[0025] 在根据本发明的一些优选实施方式中,所述的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜在20kHz,1kV的条件下的耐电晕时间在460小时以上。

[0026] 在根据本发明的一些优选实施方式中,所述的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜在厚度为25±0.2厘米时的拉伸强度在140兆帕以上。

[0027] 在根据本发明的一些优选实施方式中,所述的耐电晕聚酰亚胺复合薄膜在厚度为 25 ± 0.2 厘米时的断裂伸长率在30%以上。

[0028] 进一步地,所述聚酰亚胺薄膜的厚度为5-35微米。

[0029] 在本发明的一个实施方式中,所述耐电晕聚酰亚胺复合薄膜还包括硅烷偶联剂。通过硅烷偶联剂对贵金属纳米颗粒修饰后的含钛纳米材料进行表面接枝改性,可以进一步提高其在聚酰亚胺薄膜中的分散性。

[0030] 由于上述技术方案的运用,本发明与现有技术相比具有下列优点:

1) 本发明创造性地采用羟基取代的苯硫酚物来化学连接含钛纳米材料和贵金属纳米颗粒,从而在含钛纳米材料的表面上修饰分布均匀、稳固的贵金属纳米颗粒,使得贵金属纳米颗粒几乎不在含钛纳米材料上团聚,改善了二者的分散性和连接效果。

[0031] 2) 本发明创造性地将上述贵金属纳米颗粒修饰后的含钛纳米材料作为聚酰亚胺复合薄膜的组分,使得聚酰亚胺复合薄膜在保持良好介电性能的同时,具有优异的力学性能和耐电晕性能。

附图说明

[0032] 图1为实施例1中金纳米颗粒修饰后的二氧化钛纳米管的TEM图;

图2为实施例1中金纳米颗粒修饰后的二氧化钛纳米管用于EDS元素分析时的TEM图,图中黑框为选定的EDS元素分析区域;

图3为图2黑框选中区域的EDS元素分析图。

具体实施方式

[0033] 发明人通过研究发现,现有技术中包含贵金属纳米颗粒的聚酰亚胺复合薄膜的耐电晕性能较差和力学性能下降,主要是由于现有技术的工艺存在贵金属纳米颗粒易于团聚以及其与掺杂无机颗粒之间连接效果不佳导致。发明人基于大量实验研究基础,提出了改进的制备工艺,成功解决这一问题。

[0034] 本发明通过采用羟基取代的苯硫酚对含钛纳米材料进行表面修饰,羟基取代的苯硫酚中的羟基连接含钛纳米材料的钛原子,在含钛纳米材料的表面形成分布均匀,连接牢固的功能基团,再通过羟基取代的苯硫酚上的巯基连接贵金属纳米颗粒,从而在含钛纳米材料的表面上修饰分布均匀、稳固的贵金属纳米颗粒,如此,在最终制备的聚酰亚胺薄膜中,含钛纳米材料、贵金属纳米颗粒分散良好并且二者之间相稳固地连接。实验证明,通过本发明方法所制备的聚酰亚胺薄膜,具有显著提高的耐电晕性能和力学性能。

[0035] 下面结合具体实施例详细说明本发明的技术方案,以便本领域技术人员更好理解和实施本发明的技术方案,但并不因此将本发明限制在所述的实例范围之内。

[0036] 实施例1

采用如下方法制备聚酰亚胺薄膜:

1) 制备二氧化钛纳米管:在高压反应釜中按照质量比1:5加入粒径为50nm的锐钛矿相二氧化钛粉末和10M浓度的NaOH溶液,密封后在140℃的条件下水热反应72小时;待反应釜冷却后,将白色固体从高压反应釜中移出并用0.1M盐酸溶液洗涤,然后用大量去离子水冲洗直至流出溶液的pH值为中性,并在80℃下干燥,得到二氧化钛纳米管。

[0037] 2) 二氧化钛纳米管的改性:将二氧化钛纳米管、4-羟基苯硫酚与去离子水按质量比100:3:2混合,然后将混合物放入充有氩气保护的高压容器中在 70℃ 下加热处理24 小时,得到改性的二氧化钛纳米管。

[0038] 3) 修饰金纳米颗粒:向高压容器中注入10 mg/mL的氯金酸(HAuCl_4)溶液,氯金酸溶液与改性的二氧化钛纳米管的质量比为3:100。然后,高压容器继续保持氩气氛和密封,在60℃下加热处理2小时,随后将反应混合物在室温下保持搅拌,自然冷却。将冷却后的反应混合物边搅拌边用300W的氙灯紫外光照射4 小时,在改性的二氧化钛纳米管上光还原氯金酸溶液生成金纳米颗粒,将产物用蒸馏水和乙醇反复洗涤,并在 80℃下干燥,得到金纳米颗粒修饰后的二氧化钛纳米管。

[0039] 4) 硅烷偶联剂改性:将金纳米颗粒修饰后的二氧化钛纳米管按照质量分数10%-20%加入到KH570硅烷偶联剂的无水乙醇的溶液中,KH570和无水乙醇的体积比为1:10,并超声分散处理10分钟;随后在400℃下油浴处理4小时;油浴结束后将得到的絮状物反复用无水乙醇、去离子水清洗,抽滤并在室温下自然干燥,得到硅烷偶联剂改性的金纳米颗粒修饰后的二氧化钛纳米管。

[0040] 5) 将硅烷偶联剂改性的金纳米颗粒修饰后的二氧化钛纳米管加入到均苯四甲酸二酐的DMF溶液中,使得加入后体系的固含量为10,在80℃水浴下超声分散处理1小时;加入占前述体系质量分数为5%的间苯二胺(PDA)并搅拌分散均匀;待 PDA 完全溶解后,向混合溶液中缓慢加入双酚A型二酐BPADA,加入的PDA和BPADA的摩尔比例为 1:1.01;继续搅拌4小时得到聚酰亚胺前驱体聚酰胺酸(PAA)溶液;将聚酰胺酸(PAA)超声处理 10分钟后放入真空干燥箱内真空除去溶液内的气泡。

[0041] 6) 利用流延法将聚酰亚胺前驱体聚酰胺酸(PAA)溶液制备得到聚酰亚胺前驱体薄膜,再将聚酰亚胺前驱体薄膜亚胺化,得到聚酰亚胺薄膜,厚度为25.1微米。

[0042] 其中,金纳米颗粒修饰后的二氧化钛纳米管的TEM图如图1所示,其中颗粒状的为金纳米颗粒,可见金纳米颗粒成功修饰在二氧化钛纳米管上。图2为EDS元素分析时对应的TEM图,其中黑色部分为背景,白色部分为金纳米颗粒修饰后的二氧化钛纳米管样品,对图2中黑框选定的区域进行EDS元素分析,元素分析图如图3所示,可见,金纳米颗粒修饰后的二氧化钛纳米管引入了Au元素,说明金纳米颗粒成功修饰在二氧化钛纳米管上。

[0043] 实施例2

制备聚酰亚胺复合薄膜的工艺基本同实施例1,区别仅在于:步骤3)中采用硝酸银溶液替换氯金酸溶液。

[0044] 实施例3

制备聚酰亚胺复合薄膜的工艺基本同实施例1,区别仅在于:步骤3)中采用氯铂酸溶液替换氯金酸溶液。

[0045] 实施例4

制备聚酰亚胺复合薄膜的工艺基本同实施例1,区别仅在于:步骤2)中采用2-羟基苯硫酚替换4-羟基苯硫酚。

[0046] 实施例5

制备聚酰亚胺复合薄膜的工艺基本同实施例1,区别仅在于:步骤2)中采用3-羟基苯硫酚替换4-羟基苯硫酚。

[0047] 实施例6

制备聚酰亚胺薄膜的工艺基本同实施例1,区别仅在于:不进行步骤1),直接将粒径为50nm的锐钛矿相二氧化钛纳米颗粒替换步骤2)中的二氧化钛纳米管。

[0048] 实施例7

制备聚酰亚胺薄膜的工艺基本同实施例1,区别仅在于:不进行步骤1),采用粒径为50nm的钛酸铜钙纳米颗粒替换步骤2)中的二氧化钛纳米管。

[0049] 对比例1

制备聚酰亚胺薄膜的工艺基本同实施例1,区别仅在于:不进行步骤2),即不采用4-羟基苯磺酚对二氧化钛纳米管进行改性。

[0050] 对比例2

制备聚酰亚胺薄膜的工艺基本同实施例1,区别仅在于:步骤2)中采用多巴胺替换4-羟基苯磺酚。

[0051] 对比例3

向均苯四甲酸二酐的DMF溶液中加入占DMF溶液质量分数为5%的间苯二胺(PDA)并搅拌分散均匀;待PDA完全溶解后,向混合溶液中缓慢加入双酚A型二酐BPADA,加入的PDA和BPADA的摩尔比例为1:1.01;继续搅拌4小时得到聚酰亚胺前驱体聚酰胺酸(PAA)溶液;将聚酰胺酸(PAA)超声处理10分钟后放入真空干燥箱内真空除去溶液内的气泡。利用流延法将聚酰亚胺前驱体聚酰胺酸(PAA)溶液制备得到聚酰亚胺薄膜,厚度为10微米。

[0052] 对比例4

制备聚酰亚胺薄膜的工艺基本同实施例6,区别仅在于:不进行步骤2),即不采用4-羟基苯磺酚对二氧化钛纳米颗粒进行改性。

[0053] 对比例5

制备聚酰亚胺薄膜的工艺基本同实施例7,区别仅在于:不进行步骤2),即不采用4-羟基苯磺酚对二氧化钛纳米颗粒进行改性。

[0054] 根据GB/T22689-2008/IEC60304:1991对实施例1-7、对比例1-5的薄膜进行耐电晕性能测试(试验参数:20kHz,1kv);根据GB/T 13542.2-2009以50毫米/分钟的拉伸速度对样品进行力学性能测试,结果见表1。

表 1 各实施例、对比例复合薄膜的性能比较

	薄膜厚度(微米)	耐电晕时间(小时)	拉伸强度(兆帕)	断裂伸长率(%)
实施例 1	25.1	500	148	32
实施例 2	25.1	489	146	31
实施例 3	25.0	501	148	32
实施例 4	25.1	490	147	31
实施例 5	25.0	493	148	32
实施例 6	25.1	463	146	31
实施例 7	25.1	460	138	27
对比例 1	25.0	457	139	28
对比例 2	25.0	482	146	31
对比例 3	25.1	373	127	21
对比例 4	25.0	452	137	27
对比例 5	25.0	448	135	26

[0055] 由表1对比可知,本发明的聚酰亚胺薄膜比普通的不采用4-羟基苯硫酚对二氧化钛纳米管进行改性,或者采用含有羟基和氨基的多巴胺对二氧化钛纳米管进行改性的相应薄膜的耐电晕性能明显提升。因此,本发明的聚酰亚胺薄膜的耐电晕性能显著高于普通聚酰亚胺薄膜。

[0056] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

[0057] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

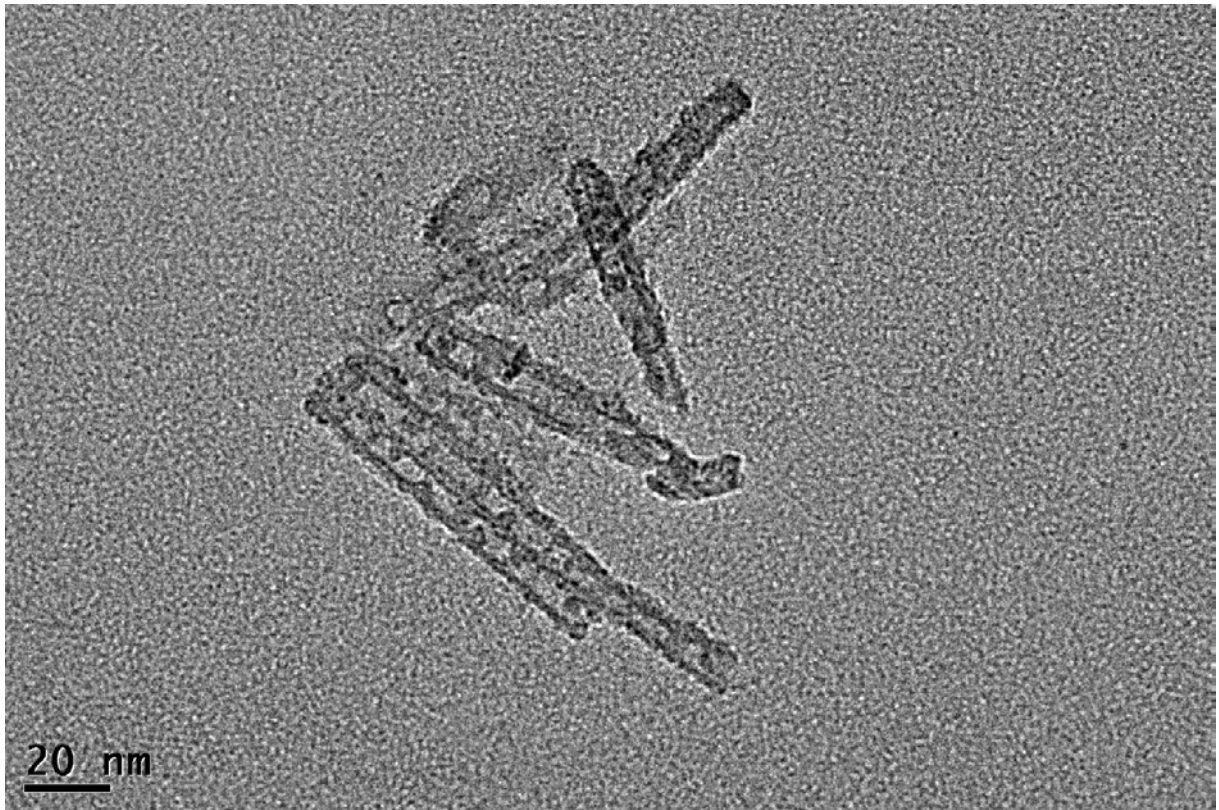


图1

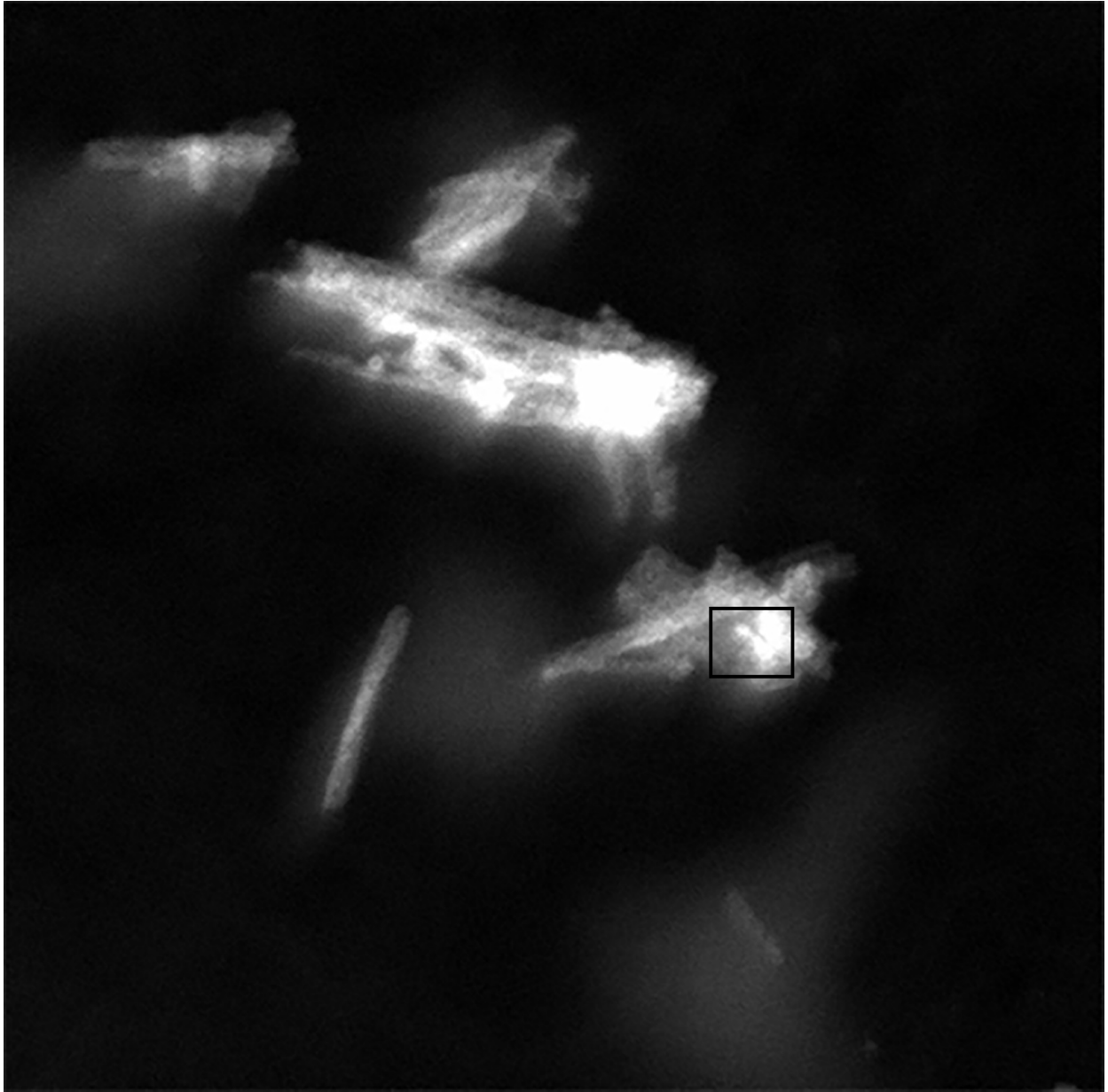


图2

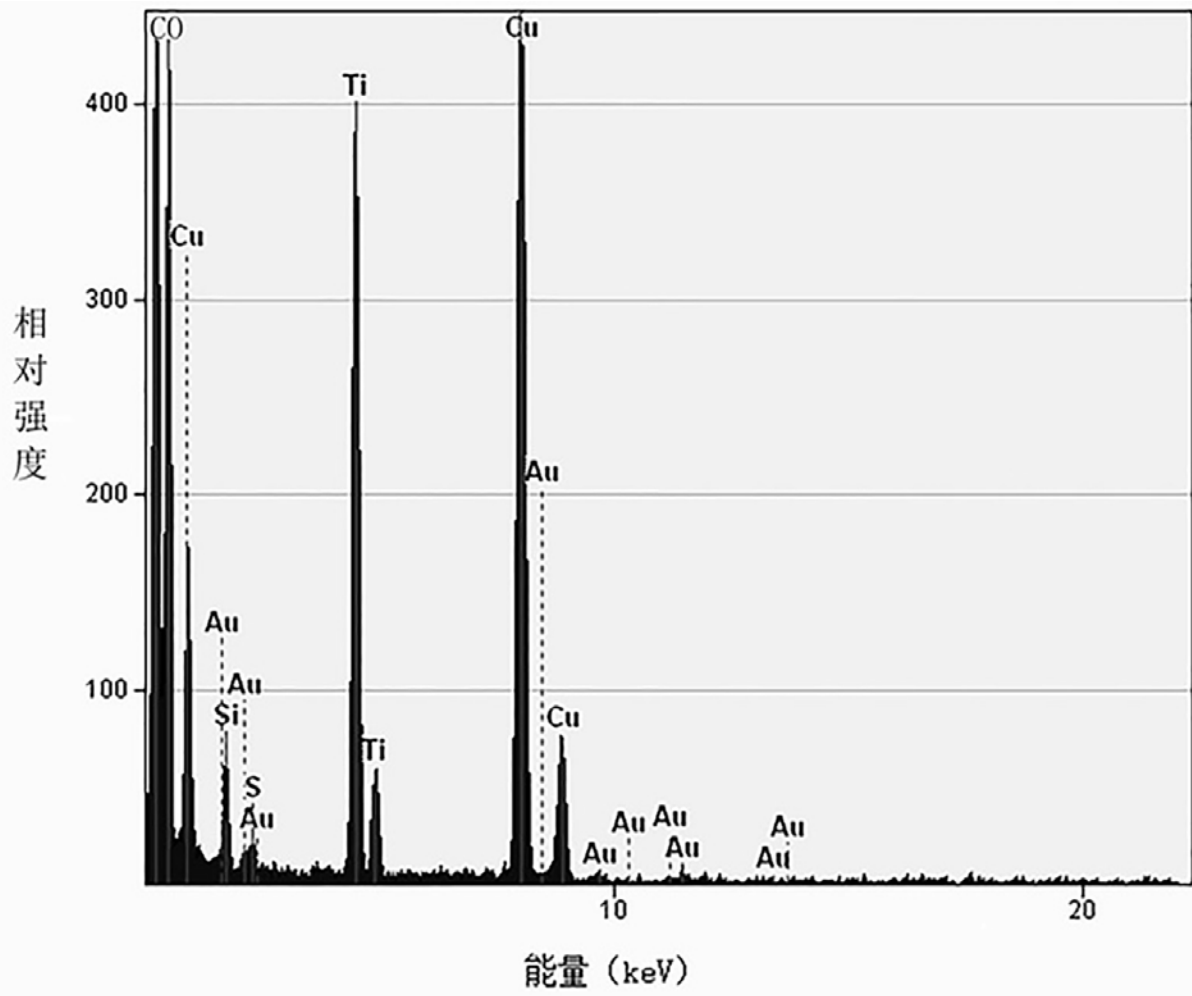


图3