



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105874003 B

(45)授权公告日 2019.04.05

(21)申请号 201480070304.3

(22)申请日 2014.12.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105874003 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(30)优先权数据

61/920237 2013.12.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/071858 2014.12.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/100223 EN 2015.07.02

(73)专利权人 因特瓦产品有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 J·F·奥加拉 S·卡卡腊拉

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

代理人 郭广迅

(51)Int.Cl.

C08L 23/10(2006.01)

C08L 23/06(2006.01)

C08L 53/00(2006.01)

C08L 53/02(2006.01)

C08L 25/04(2006.01)

C08L 25/16(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08K 13/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 101333317 A, 2008.12.31, 说明书第3页倒数第2段-第4页第1段、第4页第3-4段、第5页第3段、第8页第2段和第4段、第11页第3段、第12页第1段.

审查员 胡言丽

权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

搪塑组合物

(57)摘要

一种热塑性聚丙烯组合物,其包含聚丙烯、氢化嵌段共聚物、3至6wt%的高密度聚乙烯、5至10wt%的加工油和大于或等于3wt%的表面改性剂,所述表面改性剂包括超高分子量聚二烷基硅氧烷、与二氧化硅组合的超高分子量聚二烷基硅氧烷、聚烯烃硅氧烷或其组合,其中重量百分比是基于组合物的总重量。



实施例 6

实施例 7

1. 一种热塑性聚丙烯组合物,其包含聚丙烯、氢化嵌段共聚物、3至6wt%的高密度聚乙烯、加工油和大于或等于3wt%的表面改性剂,所述表面改性剂包括超高分子量聚二烷基硅氧烷、与二氧化硅组合的超高分子量聚二烷基硅氧烷、聚烯烃硅氧烷或其组合,其中重量百分比是基于组合物的总重量。

2. 如权利要求1所述的组合物,其中所述加工油以基于组合物总重量计5至10wt%的量存在。

3. 如权利要求1或2所述的组合物,其中所述聚丙烯为共聚物。

4. 如权利要求1或2所述的组合物,其中根据ASTM D1238,使用粉末状聚丙烯、2.16千克的负载和230℃的温度测定,所述聚丙烯具有60至1200克/10分钟的熔体流动速率。

5. 如权利要求1或2所述的组合物,其中根据ASTM D1238,使用颗粒状聚丙烯、2.16千克的负载和230℃的温度测定,所述聚丙烯具有60至1200克/10分钟的熔体流动速率。

6. 如权利要求1或2所述的组合物,其中所述聚丙烯以基于组合物的总重量计20至30wt%的量存在。

7. 如权利要求1或2所述的组合物,其中所述氢化嵌段共聚物具有基于氢化嵌段共聚物的总重量计1至30重量百分比的烯基芳族成分。

8. 如权利要求1或2所述的组合物,其中所述氢化嵌段共聚物以基于组合物的总重量计50至60重量百分比的量存在。

9. 如权利要求1或2所述的组合物,其中所述表面改性剂包括与二氧化硅组合的超高分子量聚二烷基硅氧烷。

10. 如权利要求1或2所述的组合物,其中所述氢化嵌段共聚物包括苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯共聚物和苯乙烯-(乙烯-丙烯)-苯乙烯共聚物的组合。

11. 如权利要求1或2所述的组合物,其包含20至30重量百分比的聚丙烯和50至60重量百分比的氢化嵌段共聚物。

12. 一种制备制品的方法,其包括将根据权利要求1至11中任一项所述的热塑性聚丙烯组合物搪塑。

搪塑组合物

[0001] 背景

[0002] 积极地寻求热塑性聚烯烃组合物作为用于制造品的供选择的材料,所述制造品由聚氯乙烯、热塑性聚氨酯和/或再循环聚合物制成。在汽车领域,热塑性聚烯烃组合物用于制造制品如内部护套,包括仪表盘外壳、门板、气囊套和座套。许多这些制品的表面外观和设计具有复杂的表面特征,如轮廓和几何技术纹理。

[0003] 已发现涉及旋转模具的旋转成形工艺在各种模塑制品的制备中是有用的。搪塑是一种旋转成形,其中小于旋转模具的整个内表面被加热。也就是说,在搪塑工艺中,预加热的模具与容纳未加热的聚合物粉末的贮器连续接触。当聚合物粉末与加热的模具表面接触时,其熔融并填充模具的所有方位。因此,模具表面的相关部分必须被加热到足以在待模塑的聚合物中获得期望的熔体粘度的温度。

[0004] 已发现搪塑工艺对于具有复杂表面特征的模塑制品的制备是特别有利的。理想地,搪塑组合物需要具有良好的熔体流动(在成形温度下低熔体粘度)以及在搪塑温度下很少或没有降解。重要的是,模塑制品的表面能够承受与制品的使用相关的磨损和撕扯。具体地,必要的是,模塑制品具有稳固的耐刮痕和耐损伤特性。

[0005] 因此,在本领域需要这样的热塑性聚烯烃组合物,其具有良好的熔体流动,在成形过程中很少或没有降解,以及具有良好的耐刮痕和耐损伤特性。

[0006] 简述

[0007] 以上描述的和其他的特征由以下附图和详述例示。

[0008] 在一个实施方案中,公开的组合物包含聚丙烯、氢化嵌段共聚物、3至6重量百分比(wt%)的高密度聚乙烯、5至10wt%的加工油和至少3wt%的表面改性剂,所述表面改性剂包括超高分子量聚二烷基硅氧烷、与二氧化硅组合的超高分子量聚二烷基硅氧烷、聚烯烃硅氧烷或其组合,其中重量百分比是基于组合物的总重量。

[0009] 附图的简要描述

[0010] 现在参照附图,其为示例性实施方案,并且其中相同的元件有相同的编号。

[0011] 图1-4包含显示如以下所讨论的对实施例进行的测试的结果的图片。

[0012] 详述

[0013] 长期以来在寻找具有良好的耐刮痕性和耐损伤性的搪塑组合物。当表面改性添加剂首先被开发以解决刮痕和损伤问题时,认识到耐刮痕性和耐损伤性应是稳固且长期存在的。如本文所示,耐刮痕性和耐损伤性不是采用表面改性添加剂的必然结果。表面改性添加剂的作用对于热塑性组合物是特异性的,并且预期在热塑性聚烯烃组合物中起作用的表面改性添加剂事实上是不成功的,如以下进一步解释和描述的。进一步发现单独的表面改性剂是不够的,并且耐刮痕和耐损伤性需要高密度聚乙烯。

[0014] 聚丙烯可以是均聚丙烯或聚丙烯共聚物。聚丙烯和橡胶的共聚物或嵌段共聚物有时被称为冲击改性的聚丙烯。这样的共聚物通常是异相的并且每个组分具有足够长的节段以具有无定形相和结晶相二者。另外,聚丙烯可以包括均聚物和共聚物的组合、具有不同熔融温度的均聚物的组合或具有不同熔体流动速率的均聚物的组合。

[0015] 在一个实施方案中,聚丙烯包括结晶聚丙烯,如全同立构聚丙烯。结晶聚丙烯定义为具有大于或等于20%,或更具体地大于或等于25%,或甚至更具体地大于或等于30%的结晶度含量的聚丙烯。结晶度可以通过差示扫描量热法(DSC)测定。

[0016] 在一些实施方案中,聚丙烯具有大于或等于134℃,或更具体地大于或等于140℃,或甚至更具体地大于或等于145℃的熔融温度。

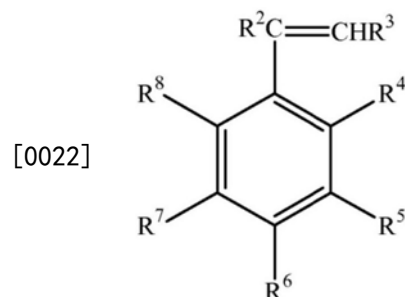
[0017] 聚丙烯具有60至1200克每10分钟(g/10min)的熔体流动速率(MFR)。在该范围内,熔体流动速率可以大于或等于70g/10min。还在该范围内,熔体流动速率可以小于或等于600,或更具体地小于或等于400,或更具体地小于或等于200g/10min。熔体流动速率可以根据ASTM D1238,使用粉末状或颗粒状聚丙烯、2.16千克的负载和230℃的温度测定。

[0018] 热塑性聚烯烃组合物包含基于组合物总重量的20至30wt.%的聚丙烯。在该范围内,聚丙烯的量可以大于或等于22wt%。还在该范围内,聚丙烯的量可以小于或等于27wt%,或小于或等于25wt%。

[0019] 氢化嵌段共聚物是包括以下的共聚物:(A)至少一个源自烯基芳族化合物的嵌段和(B)至少一个源自共轭二烯的嵌段,其中在嵌段(B)中的脂族不饱和基团成分通过氢化还原。嵌段(A)和(B)的排列包括线性结构和所谓的具有支链的径向远距嵌段(teleblock)结构。

[0020] 这些结构中优选的是包含二嵌段(A-B嵌段)、三嵌段(A-B-A嵌段或B-A-B嵌段)、四嵌段(A-B-A-B嵌段)和五嵌段(A-B-A-B-A嵌段或B-A-B-A-B嵌段)结构的线性结构,以及含A和B的总共6个或多个嵌段的线性结构。更优选的是二嵌段、三嵌段和四嵌段结构,其中A-B二嵌段和A-B-A三嵌段结构是特别优选的。

[0021] 提供嵌段(A)的烯基芳族化合物由下式表示



[0023] 其中R2和R3各自独立地表示氢原子、C1-C8烷基、C2-C8烯基等;R4和R8各自独立地表示氢原子、C1-C8烷基、氯原子、溴原子等;以及R5-R7各自独立地表示氢原子、C1-C8烷基、C2-C8烯基等,或R4和R5与中心芳环一起形成萘基,或R5和R6与中心芳环一起形成萘基。

[0024] 烯基芳族化合物的具体实例包括苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基二甲苯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、二乙烯基苯、溴苯乙烯、氯苯乙烯等,和包含前述烯基芳族化合物的至少一个的组合。其中,优选苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯和乙烯基二甲苯,更优选苯乙烯。

[0025] 共轭二烯的具体实例包括1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯等。其中优选的是1,3-丁二烯和2-甲基-1,3-丁二烯,更优选的是1,3-丁二烯。

[0026] 除了共轭二烯以外,氢化嵌段共聚物可以包含小部分的低级烯烃,例如乙烯、丙

烯、1-丁烯、二环戊二烯、非共轭二烯等。

[0027] 烯基芳族成分可以为基于氢化嵌段共聚物的总重量1至约30重量百分比。在该范围内,烯基芳族成分可以大于或等于5重量百分比,或大于或等于10重量百分比。还在该范围内,烯基芳族成分可以小于或等于20重量百分比,或小于或等于15重量百分比。

[0028] 对共轭二烯掺入氢化嵌段共聚物主链中的模式没有具体限定。例如,当共轭二烯为1,3-丁二烯时,其掺入可以是约1%至约99%的1,2-掺入,以及剩下的为1,4-掺入。

[0029] 氢化嵌段共聚物优选地被氢化至这样的程度,源自共轭二烯的脂族链部分中的不饱和键小于50%,更优选地小于20%,还更优选地小于10%保持未还原。源自烯基芳族化合物的芳族不饱和键可以被氢化至高达约25%的程度。

[0030] 如使用聚苯乙烯标准,通过凝胶渗透色谱法(GPC)所测定的,氢化嵌段共聚物优选地具有约5,000至约500,000AMU的数均分子量。在该范围内,数均分子量可以优选地为至少约10,000AMU,更优选地至少约30,000AMU,还更优选地至少约45,000AMU。还在该范围内,数均分子量可以优选地为高达约300,000AMU,更优选地高达约200,000AMU,还更优选地高达约150,000AMU。

[0031] 通过GPC测量的氢化嵌段共聚物的分子量分布未被具体限定。共聚物可以具有任意的重均分子量与数均分子量之比。

[0032] 这些氢化嵌段共聚物中的一些具有引起结晶度的氢化共轭二烯聚合物链。氢化嵌段共聚物的结晶度可以通过使用差示扫描量热仪(DSC),例如Perkin-Elmer Co制造的DSC-II型来测定。熔化热可以通过例如10°C/min的加热速率,在惰性气氛如氮中测量。例如,可以将样品加热到估计的熔点以上的温度,通过以10°C/min的速率降低温度来冷却,允许保持约1分钟,然后再以10°C/min的速率加热。

[0033] 氢化嵌段共聚物可以具有任何程度的结晶度。考虑到得到的树脂组合物的机械强度的平衡,根据上述技术测量的具有约-40°C至约200°C的熔点或不具有固定熔点(即,不具有结晶度)的那些氢化嵌段共聚物是优选的。更优选地,氢化嵌段共聚物具有至少约0°C,还更优选地至少约20°C,仍然更优选地至少约50°C的熔点。

[0034] 由于氢化共轭二烯聚合物链,氢化嵌段共聚物可以具有任何玻璃化转变温度(T_g)。从得到的树脂组合物的低温冲击强度的角度来说,其优选地具有高达约0°C,更优选地高达约-120°C的T_g。共聚物的玻璃化转变温度可以通过前述DSC方法测量或由使用力学频谱计观察的随温度变化的粘弹性行为测量。

[0035] 特别优选的氢化嵌段共聚物为苯乙烯-(乙烯-丁烯)二嵌段、苯乙烯-(乙烯-丙烯)二嵌段、苯乙烯-(乙烯-丙烯)-苯乙烯三嵌段和苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯三嵌段共聚物。

[0036] 适合的氢化嵌段共聚物包括市售的那些,例如,来自Kraton Polymers(原来是Shell Chemical Company的一个部门)的KRATON®,和来自Asahi Chemical的TUFTEC®。明确考虑的是氢化嵌段共聚物的混合物具有基于氢化嵌段共聚物的总重量1至30重量百分比的重均烯基芳族成分。例如,30克的具有50重量份的烯基芳族成分的第一氢化嵌段共聚物与70克的具有20重量份的烯基芳族成分的第二氢化嵌段共聚物的混合物将具有通过 $(0.3 \times 50) + (0.7 \times 20)$ 计算的29的重均烯基芳族成分。

[0037] 氢化嵌段共聚物可以基于组合物的总重量50至60重量百分比的量存在。在该范围

内,嵌段共聚物可以大于或等于52重量百分比的量存在。还在该范围内,氢化嵌段共聚物可以小于或等于57重量百分比的量存在。

[0038] 高密度聚乙烯(HDPE)可以是均聚乙烯或聚乙烯共聚物。此外,高密度聚乙烯可以包括均聚物和共聚物的组合、具有不同的熔融温度的均聚物的组合或具有不同熔体流动速率并且一般地具有0.941至0.965g/cm³的密度的均聚物的组合。

[0039] 在一些实施方案中,高密度聚乙烯具有大于或等于124℃,或更具体地大于或等于126℃,或甚至更具体地大于或等于128℃的熔融温度。

[0040] 高密度聚乙烯具有大于或等于20克每10分钟且小于或等于40克每10分钟(g/10min)的熔体流动速率(MFR)。在该范围内,熔体流动速率可以大于或等于25g/10min。还在该范围内,熔体流动速率可以小于或等于35g/10min。熔体流动速率可以根据ASTM D1238,使用粉末状或颗粒状聚乙烯、2.16千克的负载和190℃的温度测定。

[0041] 组合物可以包含基于组合物的总重量3至6wt%的高密度聚乙烯。在该范围内,高密度聚乙烯的量可以大于或等于3.5wt%。还在该范围内,聚烯烃的量可以小于或等于5.5wt%。

[0042] 适合的加工油的说明性实例是那些相容的加工油,其包括烃基油,所述烃基油主要包含石蜡组分。在一个实施方案中,加工油将为非芳族加工油。

[0043] 适合的加工油具有约100至约1000范围内的平均分子量(根据ASTM D2502由运动粘度计算)。应选择加工油的平均分子量以避免在正常的服务使用条件下从组合物中迁移。在一个实施方案中,加工油的平均分子量将为400至800。

[0044] 适合的加工油的市售实例包括Paralux加工油和Hydrobrite加工油,分别商购自Chevron和Crompton。

[0045] 加工油的说明性实例包括主要包含石蜡组分的烃基油。加工油可以是非芳族加工油。

[0046] 适合的加工油具有100至1000的平均分子量(根据ASTM D2502由运动粘度计算)。应选择加工油的平均分子量以避免在正常的服务使用条件下从组合物中迁移。加工油的平均分子量可以为400至800。

[0047] 适合的加工油的市售实例包括Paralux加工油和Hydrobrite加工油,分别商购自Chevron和Crompton。

[0048] 加工油以基于组合物的总重量5至10重量百分比的量存在。在该范围内,加工油可以大于或等于6wt%的量存在。还在该范围内,加工油可以小于或等于9wt%的量存在。

[0049] 如上所述,表面改性剂包括超高分子量聚二烷基硅氧烷,如聚二甲基硅氧烷、与二氧化硅组合的超高分子量聚二烷基硅氧烷、聚烯烃硅氧烷及其组合。超高分子量聚二烷基硅氧烷具有大于或等于40,000,更具体地大于或等于100,000,更具体地大于或等于200,000的分子量。聚二烷基硅氧烷分子量可以小于或等于600,000。超高分子量聚二烷基硅氧烷可以作为色母粒,特别是聚烯烃色母粒如聚丙烯色母粒的部分被包括。

[0050] 上述表面改性剂作为MB-50商购自Dow Silicone,作为Genioplast S Pellets商购自Wacker Chemie以及作为Tegomer Antiscratch L商购自Evonik。

[0051] 表面改性剂可以基于组合物的总重量大于或等于3重量百分比的量使用。表面改性剂可以基于组合物的总重量小于或等于10重量百分比的量存在。

[0052] 组合物还可以包含着色剂、抗氧化剂、光稳定剂等。通常，着色剂以基于组合物的总重量小于或等于5重量百分比的量存在。其他添加剂可以基于组合物的总重量小于或等于1重量百分比的量存在。

[0053] 一般地，本发明可以供选择地包括本文公开的任何适宜的组分，由本文公开的任何适宜的组分组成，或基本上由本文公开的任何适宜的组分组成。本发明可以另外地或供选择地被配制以避免，或基本上不含有在现有技术的组合物中所使用的，或对于实现本发明的功能和/或目的的不必要的任何组分、材料、成分、助剂或物种。

[0054] 通过以下非限定性实例进一步说明本发明。

实施例

[0055] 实施例1-7

[0056] 使用如表1所示的基础组合物配方制备实施例1-7。

[0057] 表1

[0058]

材料/供应商	描述	量(以重量百分比计)
聚丙烯AP5995-HA, 得自Flint Hills Resources	具有100 g/10 min的MFR 的聚丙烯	26.3
Kraton G 1643, 得自Kraton Polymers	具有20%的烯基芳族成分 的氢化嵌段共聚物	43.9
Kraton G 1726	具有30%的烯基芳族成分 的氢化嵌段共聚物	17.5
浓色母料, 来自Americhem Ebony		3.5
B-2215, 来自 Ciba	热稳定剂	0.2
Tinuvin-234, 来自 Ciba	UV稳定剂	0.2
Uvinal 5050H, 来自 BASF	光稳定剂	0.2
Cyasorb 3853S, 来自 CYTEC	光稳定剂	0.3
硬脂酸锌		0.4
Paralux 6001R	加工油	7.5

[0059] 将基础组合物与5重量百分比的各种表面改性剂组合(显示在表2中)，在一些情况下有5重量百分比的HDPE(也显示在表2中)并且在一些情况下没有HDPE。

[0060] 表2

[0061]

Genioplast Pellet S, 来自 Wacker Chemie	超高分子量聚二甲基硅氧烷和二氧化硅
MB50-001, 来自 Dow Silicones	在聚丙烯中的超高分子量聚二甲基硅氧烷色母粒
Irgasurf SR 100B, 来自 BASF	官能化的聚硅氧烷
Tegomer H SI 6440, 来自 Evonik	共聚酯硅氧烷
Tegomer Antiscratch L, 来自 Evonik	聚烯烃硅氧烷
OnCap, 来自 PolyOne	芥酸酰胺
ALATHON H6030, 来自 Equistar	在190°C下具有30g/10min的熔融指数的HDPE

[0062] 配方显示在表3中。将材料压塑,随后通过Ford实验室测试方法BN 108-04评价耐刮痕性和耐损伤性。目测划痕的存在或不存在。明显的圆形图案被评价为“划痕”(S),模糊的圆形图案被评价为“轻微划痕”(SS),并且无圆形图案被评价为“无划痕”(NS)。划痕测试的图片显示在图1和2中。

[0063] 表3

[0064]

	基础*	1	2*	3*	4*	5	6	7*
Genioplast S	—	—	—	X	—	—	X	—
MB50	—	X	—	—	—	—	—	—
Irgasurf	—	—	X	—	—	—	—	—
Tegomer 6440	—	—	—	—	X	—	—	—
Tegomer Ant iscratch L	—	—	—	—	—	X	—	—
OnCap	—	—	—	—	—	—	—	X
HDPE	—	X	X	—	X	X	X	—
评价	S	NS	S	SS	S	NS	NS	S

[0065] *比较例

[0066] 从以上结果可以看出,不是所有表面改性剂都能够成功地防止热塑性聚丙烯组合物中的刮痕和损伤。仅有与HDPE组合的超高分子量聚二烷基硅氧烷或聚烯烃硅氧烷成功地提供了耐刮痕性。

[0067] 实施例8

[0068] 使用Genioplast S和HDPE的全部配方被重新配制。组合物显示在表4中。量以基于组合物的总重量的重量百分比计。

[0069] 表4

[0070]

聚丙烯	23.5
Kraton G 1643	39.1
KratonG 1726	15.7
浓色母料	3.1
B-2215, 来自 Ciba	0.2
Tinuvin-234, 来自 Ciba	0.2
Uvinal 5050H, 来自 BASF	0.2
Cyasorb 3853S, 来自 CYTEC	0.3
硬脂酸锌	0.4
Paralux 6001R	8.4
HDPE	4.5
Genioplast S	4.5

[0071] 将组合物搪塑并进行上述的划痕测试。在900克下在250次循环后没有观察到痕迹。也将组合物压塑并通过5指刮痕测试根据标准Ford方案进行测试。该测试显示在2和3牛顿下无痕迹。结果也显示在图3中。根据BMW方法GS 97034-2对凝塑铸造外壳进行指甲刮痕测试,直到施加15牛的力都未观察到痕迹。结果显示在图4中。

[0072] 实施方案1:一种热塑性聚丙烯组合物,包含聚丙烯、氢化嵌段共聚物、3至6wt%的高密度聚乙烯、5至10wt%的加工油和大于或等于3wt%的表面改性剂,所述表面改性剂包括超高分子量聚二烷基硅氧烷、与二氧化硅组合的超高分子量聚二烷基硅氧烷、聚烯烃硅氧烷或其组合,其中重量百分比基于组合物的总重量。

[0073] 实施方案2:实施方案1所述的组合物,其中所述聚丙烯为共聚物。

[0074] 实施方案3:实施方案1或2所述的组合物,其中如根据ASTM D1238,使用粉末状或颗粒状聚丙烯、2.16千克的负载和230℃温度所测定的,所述聚丙烯具有60至1200克/10分钟的熔体流动速率。

[0075] 实施方案4:前述实施方案中任一项所述的组合物,其中所述聚丙烯以基于组合物的总重量计20至30wt%的量存在。

[0076] 实施方案5:前述实施方案中任一项所述的组合物,其中所述氢化嵌段共聚物具有基于氢化嵌段共聚物的总重量计1至约30重量百分比的烯基芳族成分。

[0077] 实施方案6:前述实施方案中任一项所述的组合物,其中所述氢化嵌段共聚物以基于组合物的总重量计50至60重量百分比的量存在。

[0078] 实施方案7:前述实施方案中任一项所述的组合物,其中所述表面改性剂包括与二氧化硅组合的超高分子量聚二烷基硅氧烷。

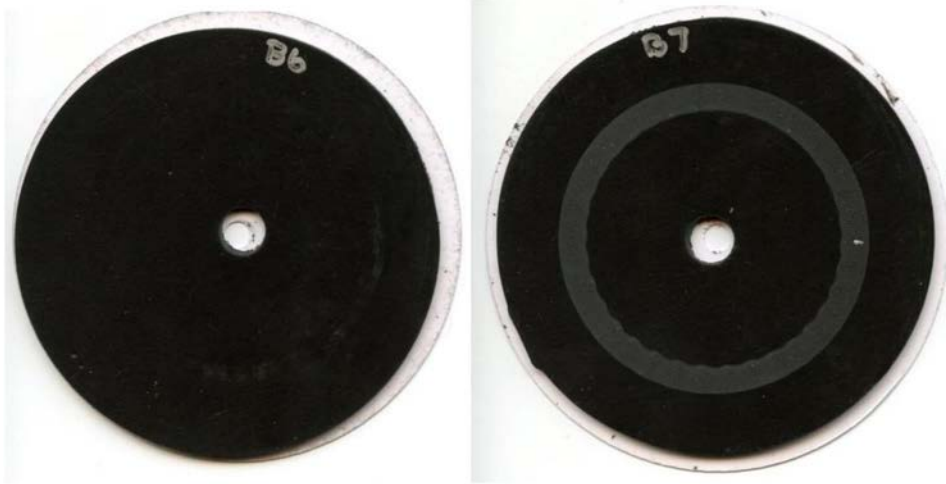
[0079] 本文公开的所有范围包括端点,并且端点可以独立地彼此结合(例如,“高达25wt.%,或更具体地5wt.%至20wt.%”的范围,包括范围“5wt.%至25wt.%”的端点和所有中间值,等等)。“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。此外,术语“第一”、“第二”等在本文中不表示任何顺序、数量或重要性,而是用于表示彼此不同的元件。术语“一个(a)”、“一个(an)”和“该(the)”在本文中不表示对量的限制,而应解释为覆盖单数和复数形式,除非在本文中另有规定或明显与上下文矛盾。如本文所使用的后缀“(或多个……)”旨在包括其修饰的术语的复数形式,从而包括一个或多个该术语(例如,膜(或多张膜)包括一张或多张膜)。在整个说明书中提及“一个实施方案”、“另一个实施方案”、“实施方案”等等,

是指与实施方案关联描述的具体元件(例如,特征、结构和/或性质)包括在本文描述的至少一个实施方案中,并且在其他实施方案中可以存在或不存在。此外,应理解的是所描述的元件可以任何适合的方式在各种实施方案中组合。

[0080] 虽然描述了具体的实施方案,但申请人或本领域其他技术人员可以作出目前未预见或目前可能未预见的供选择的方案、修改、变化、改进和基本上等同的方案。因此,提交的和可以修改的所附权利要求旨在包括所有这样的供选择的方案、修改、变化、改进和基本上等价的方案。



图1



实施例 6

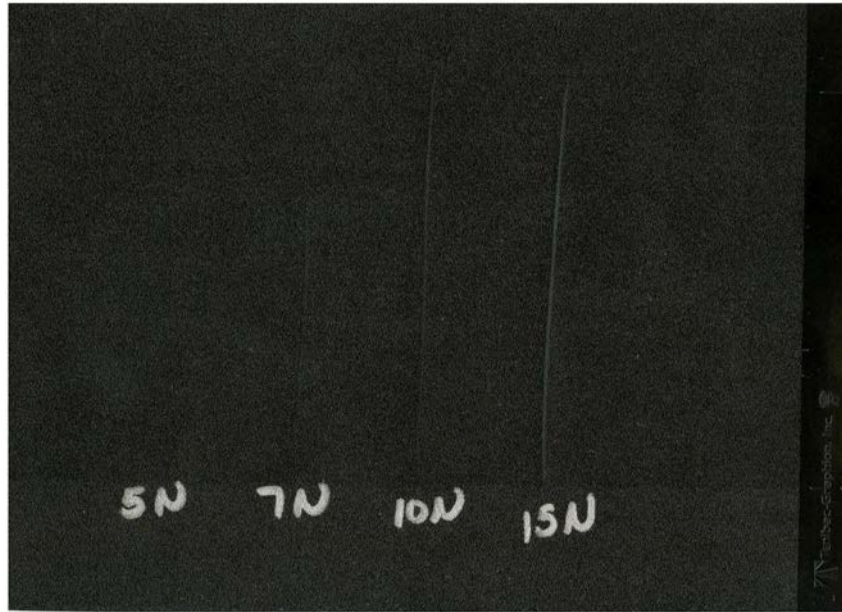
实施例 7

图2



5 指刮痕测试

图3



指甲刮痕测试

图4