

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106280207 A

(43) 申请公布日 2017.01.04

(21) 申请号 201510325168.4

C08K 5/526(2006.01)

(22) 申请日 2015.06.11

C08K 5/134(2006.01)

(71) 申请人 合肥杰事杰新材料股份有限公司

C08K 5/098(2006.01)

地址 230601 安徽省合肥市经济技术开发区
莲花路 2388 号

(72) 发明人 杨桂生 李枭 姚晨光

(74) 专利代理机构 合肥天明专利事务所 34115

代理人 汪贵艳

(51) Int. Cl.

C08L 55/02(2006.01)

C08L 69/00(2006.01)

C08L 23/08(2006.01)

C08K 13/04(2006.01)

C08K 7/08(2006.01)

C08K 5/544(2006.01)

C08K 5/5435(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种用于激光烧结成型的钛酸钾晶须复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种用于激光烧结成型的钛酸钾晶须复合材料及其制备方法,其是由树脂粉末100份、钛酸钾晶须5~30份、偶联剂0.5~2.5份、抗氧剂0.05~0.5份、热稳定剂0.05~0.5份以及润滑剂0.05~0.5份经混合、挤出制得。本发明制备的用于激光烧结成型的钛酸钾晶须复合材料具有机械强度大、尺寸稳定性好和抗冲击性高等特点,同时可在原有常用材料基础上大幅提高成型速度,进一步提高成型效率。此外本发明所涉及的材料制备工艺简单,可直接应用和推广于激光烧结成型制造技术领域,制备具有复杂结构的部件。

1. 一种用于激光烧结成型的钛酸钾晶须复合材料, 其特征在于 : 由以下组分按重量份制备而成 :

树脂粉末 100 份,
钛酸钾晶须 5 ~ 30 份,
偶联剂 0.5 ~ 2.5 份,
抗氧剂 0.05 ~ 0.5 份,
热稳定剂 0.05 ~ 0.5 份,
润滑剂 0.05 ~ 0.5 份。

2. 根据权利要求 1 所述的复合材料, 其特征在于 : 所述的树脂粉末为聚碳酸酯树脂或丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯树脂。

3. 根据权利要求 1 所述的复合材料, 其特征在于 : 所述的钛酸钾晶须为四钛酸钾晶须或六钛酸钾晶须, 晶须的长度为 5 ~ 50 μm 。

4. 根据权利要求 1 所述的复合材料, 其特征在于 : 所述的偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷或 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷。

5. 根据权利要求 1 所述的复合材料, 其特征在于 : 所述的抗氧剂为三 [2,4-二叔丁基苯基] 亚磷酸酯、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯和四(2,4-二叔丁基酚)-4,4'-联苯基二亚磷酸酯中两种。

6. 根据权利要求 1 所述的复合材料, 其特征在于 : 所述的热稳定剂为硬脂酸钙或硬脂酸钡。

7. 根据权利要求 1 所述的复合材料, 其特征在于 : 所述的润滑剂为乙烯 - 丙烯酸共聚物或季戊四醇硬脂酸酯。

8. 一种制备如权利要求 1-7 任一项所述的复合材料的方法, 其特征在于 : 包含以下步骤 :

(1) 将树脂粉末 100 份、钛酸钾晶须 5 ~ 30 份、偶联剂 0.5 ~ 2.5 份、抗氧剂 0.05 ~ 0.5 份、热稳定剂 0.05 ~ 0.5 份以及润滑剂 0.05 ~ 0.5 份, 置于高速混合机分散 10 ~ 30 分钟;

(2) 将分散后的原料加入挤出机, 经熔融、塑化、挤出、牵引后, 制得粒子材料, 再将粒子材料粉化后制得用于激光烧结成型的钛酸钾晶须复合材料。

一种用于激光烧结成型的钛酸钾晶须复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种激光烧结快速成型原料，具体涉及一种用于激光烧结成型的钛酸钾晶须复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 激光烧结成型技术是一种快速可控成型工艺，利用可控激光束将粉末材料加热至熔融温度，在同一截面烧结为固态，通过高度的调整经过循环工艺制备三维结构的制件。激光烧结成型具有可选择原料多、制件硬度大、制件精度高和无需后处理等优点，可以在产品研发时实时高效的进行模拟和验证工作。

[0003] 高分子材料是激光烧结成型技术常用的原料之一，但传统常用高分子材料在应用时会出现成型速度慢、机械强度低和尺寸稳定性差等方面的缺陷，且通常需要一定程度的抛光等后处理工作，制品在精度和效率方面制约了激光烧结成型的优势所在。

[0004] 本发明创新性的以非晶高分子树脂材料为基体，以钛酸钾晶须对其改性，制备了一种用于激光烧结成型的钛酸钾晶须复合材料，本发明所提供的材料具有机械强度大、成型速度快和尺寸稳定性好等优点，且无需后处理工艺，可有效提高激光烧结成型的生产效率和产品性能。此外本发明材料所涉及的制备工艺简单，可直接应用和推广于激光烧结成型制造技术领域，制备具有复杂结构的装饰件或结构件。

发明内容

[0005] 本发明目的在于提高激光烧结成型技术所用高分子原料的综合性能，提供一种具有机械强度大、成型速度快和尺寸稳定性好等优点的钛酸钾晶须复合材料及其制备方法。

[0006] 本发明所涉及材料无需后处理工艺，可有效提高激光烧结成型的生产效率和产品性能。此外本发明材料所涉及的制备工艺简单，可直接应用和推广于激光烧结成型制造技术领域，制备具有复杂结构的装饰件或结构件。

[0007] 为实现上述目的，本发明采用以下技术方案：

[0008] 一种用于激光烧结成型的钛酸钾晶须复合材料，由以下组分按重量份制备而成：

[0009] 树脂粉末 100 份，

[0010] 钛酸钾晶须 5 ~ 30 份，

[0011] 偶联剂 0.5 ~ 2.5 份，

[0012] 抗氧剂 0.05 ~ 0.5 份，

[0013] 热稳定剂 0.05 ~ 0.5 份，

[0014] 润滑剂 0.05 ~ 0.5 份。

[0015] 本发明的进一步方案，所述的树脂粉末优选为聚碳酸酯树脂 (PC) 或丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯树脂 (ABS)。

[0016] 所述的钛酸钾晶须为四钛酸钾晶须或六钛酸钾晶须，晶须的长度为 5 ~ 50 μm 。

[0017] 所述的偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷或 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷。

[0018] 所述的抗氧剂为三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯和四(2,4-二叔丁基酚)-4,4'-联苯基二亚磷酸酯中的两种。

[0019] 所述的热稳定剂为硬脂酸钙或硬脂酸钡。

[0020] 所述的润滑剂为乙烯-丙烯酸共聚物或季戊四醇硬脂酸酯。

[0021] 本发明的另一个发明目的是提供上述耐热复合材料的制备方法，包含以下步骤：

[0022] (1) 将树脂粉末100份、钛酸钾晶须5~30份、偶联剂0.5~2.5份、抗氧剂0.05~0.5份、热稳定剂0.05~0.5份以及润滑剂0.05~0.5份，置于高速混合机分散10~30分钟；

[0023] (2) 将分散后的原料加入挤出机，经熔融、塑化、挤出、牵引后，制得粒子材料，再将粒子材料粉化后制得用于激光烧结成型的钛酸钾晶须复合材料。

[0024] 将制备的钛酸钾晶须复合材料经选择性激光烧结制造技术加工为所需制件。

[0025] 本发明的有益效果有：

[0026] 1、由于钛酸钾晶须是目前已知纤维中强度最高的一种，用它来改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯，从而赋予丙烯腈-丁二烯-苯乙烯较大的力学强度和耐热性；此外钛酸钾晶须的直径为微米级别，在应用过程中无明显疲劳效应，可以显著提高复合材料的耐磨性和成型速度。

[0027] 2、本发明制备的用于激光烧结成型的钛酸钾晶须复合材料，具有机械强度大、成型速度快和尺寸稳定性好等优点。本发明所涉及材料无需后处理工艺，可有效提高激光烧结成型的生产效率和产品性能。同时可在原有常用材料基础上大幅提高成型速度，进一步提高成型效率。此外本发明材料所涉及的制备工艺简单，可直接应用和推广于激光烧结成型制造技术领域，制备具有复杂结构的装饰件或结构件。

[0028] 具体实施方法

[0029] 下面结合具体实例对本发明内容进行进一步的说明，但所述实施例并非是对本发明实质精神的简单限定，任何基于本发明实质精神所作出的简单变化或等同替换均应属于本发明所要求保护的范围之内。制备的样品在23℃、50%湿度环境下调节后，分别采用ASTM D790、ASTM D6110和ASTM D955检测制件的弯曲强度、冲击强度和收缩率，并记录成型速度。

[0030] 本发明的具体实施例如下：

[0031] 实例 1

[0032] (1) 按以下比例配备原料：

[0033] 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂100份，

[0034] 四钛酸钾晶须5份，

[0035] 偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷0.5份，

[0036] 抗氧剂三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯0.02份，

[0037] 抗氧剂 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯0.03份，

[0038] 热稳定剂硬脂酸钙0.05份，

[0039] 润滑剂乙烯-丙烯酸共聚物0.05份，

[0040] 置于高速混合机分散10分钟；

[0041] (2) 将分散后的原料通过挤出机, 经熔融、塑化、挤出、牵引后, 制得树脂粒子, 粉化后制得用于选择性激光烧结制造技术所需的粉末材料;

[0042] (3) 经选择性激光烧结制造技术, 将材料加工为所需制件。

[0043] 所制得钛酸钾晶须复合材料性能见表一。

[0044] 实例 2

[0045] (1) 按以下比例配备原料:

[0046] 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯树脂 100 份,

[0047] 四钛酸钾晶须 10 份,

[0048] 偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 1 份,

[0049] 抗氧剂三 [2.4-二叔丁基苯基] 亚磷酸酯 0.05 份,

[0050] 抗氧剂 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯 0.08 份,

[0051] 热稳定剂硬脂酸钙 0.15 份,

[0052] 润滑剂乙烯 - 丙烯酸共聚物 0.15 份,

[0053] 置于高速混合机分散 15 分钟;

[0054] (2) 将分散后的原料通过挤出机, 经熔融、塑化、挤出、牵引后, 制得树脂粒子, 粉化后制得用于选择性激光烧结制造技术所需的粉末材料;

[0055] (3) 经选择性激光烧结制造技术, 将材料加工为所需制件。

[0056] 所制得钛酸钾晶须复合材料性能见表一。

[0057] 实例 3

[0058] (1) 按以下比例配备原料:

[0059] 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯树脂 100 份,

[0060] 四钛酸钾晶须 15 份,

[0061] 偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 1.5 份,

[0062] 抗氧剂三 [2.4-二叔丁基苯基] 亚磷酸酯 0.1 份,

[0063] 抗氧剂 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯 0.12 份,

[0064] 热稳定剂硬脂酸钙 0.25 份,

[0065] 润滑剂乙烯 - 丙烯酸共聚物 0.25 份,

[0066] 置于高速混合机分散 20 分钟;

[0067] (2) 将分散后的原料通过挤出机, 经熔融、塑化、挤出、牵引后, 制得树脂粒子, 粉化后制得用于选择性激光烧结制造技术所需的粉末材料;

[0068] (3) 经选择性激光烧结制造技术, 将材料加工为所需制件。

[0069] 所制得钛酸钾晶须复合材料性能见表一。

[0070] 实例 4

[0071] (1) 按以下比例配备原料:

[0072] 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯树脂 100 份,

[0073] 四钛酸钾晶须 25 份,

[0074] 偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 2 份,

[0075] 抗氧剂三 [2.4-二叔丁基苯基] 亚磷酸酯 0.15 份,

[0076] 抗氧剂 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯 0.2 份,

- [0077] 热稳定剂硬脂酸钙 0.35 份，
[0078] 润滑剂乙烯 - 丙烯酸共聚物 0.35 份，
[0079] 置于高速混合机分散 25 分钟；
[0080] (2) 将分散后的原料通过挤出机, 经熔融、塑化、挤出、牵引后, 制得树脂粒子, 粉化后制得用于选择性激光烧结制造技术所需的粉末材料；
[0081] (3) 经选择性激光烧结制造技术, 将材料加工为所需制件。
[0082] 所制得钛酸钾晶须复合材料性能见表一。
[0083] 实例 5
[0084] (1) 按以下比例配备原料：
[0085] 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯树脂 100 份，
[0086] 四钛酸钾晶须 30 份，
[0087] 偶联剂 γ - 氨丙基三乙氧基硅烷 2.5 份，
[0088] 抗氧剂三 [2.4- 二叔丁基苯基] 亚磷酸酯 0.2 份，
[0089] 抗氧剂 β -(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) 丙酸正十八碳醇酯 0.3 份，
[0090] 热稳定剂硬脂酸钙 0.5 份，
[0091] 润滑剂乙烯 - 丙烯酸共聚物 0.5 份，
[0092] 置于高速混合机分散 30 分钟；
[0093] (2) 将分散后的原料通过挤出机, 经熔融、塑化、挤出、牵引后, 制得树脂粒子, 粉化后制得用于选择性激光烧结制造技术所需的粉末材料；
[0094] (3) 经选择性激光烧结制造技术, 将材料加工为所需制件。
[0095] 所制得钛酸钾晶须复合材料性能见表一。
[0096] 实例 6
[0097] (1) 按以下比例配备原料：
[0098] 聚碳酸酯树脂 100 份，
[0099] 六钛酸钾晶须 5 份，
[0100] 偶联剂 γ -(2,3- 环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷 0.5 份，
[0101] 抗氧剂三 [2.4- 二叔丁基苯基] 亚磷酸酯 0.02 份，
[0102] 抗氧剂四 (2,4- 二叔丁基酚)-4,4'- 联苯基二亚磷酸酯 0.03 份，
[0103] 热稳定剂硬脂酸钡 0.05 份，
[0104] 润滑剂季戊四醇硬脂酸酯 0.05 份，
[0105] 置于高速混合机分散 10 分钟；
[0106] (2) 将分散后的原料通过挤出机, 经熔融、塑化、挤出、牵引后, 制得树脂粒子, 粉化后制得用于选择性激光烧结制造技术所需的粉末材料；
[0107] (3) 经选择性激光烧结制造技术, 将材料加工为所需制件。
[0108] 所制得钛酸钾晶须复合材料性能见表一。
[0109] 实例 7
[0110] (1) 按以下比例配备原料：
[0111] 聚碳酸酯树脂 100 份，
[0112] 六钛酸钾晶须 10 份，

- [0113] 偶联剂 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷 1 份，
[0114] 抗氧剂三 [2,4-二叔丁基苯基] 亚磷酸酯 0.05 份，
[0115] 抗氧剂四 (2,4-二叔丁基酚)-4,4'-联苯基二亚磷酸酯 0.08 份，
[0116] 热稳定剂硬脂酸钡 0.15 份，
[0117] 润滑剂季戊四醇硬脂酸酯 0.15 份，
[0118] 置于高速混合机分散 15 分钟；
[0119] (2) 将分散后的原料通过挤出机, 经熔融、塑化、挤出、牵引后, 制得树脂粒子, 粉化后制得用于选择性激光烧结制造技术所需的粉末材料；
[0120] (3) 经选择性激光烧结制造技术, 将材料加工为所需制件。
[0121] 所制得钛酸钾晶须复合材料性能见表一。
[0122] 实例 8
[0123] (1) 按以下比例配备原料：
[0124] 聚碳酸酯树脂 100 份，
[0125] 六钛酸钾晶须 15 份，
[0126] 偶联剂 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷 1.5 份，
[0127] 抗氧剂三 [2,4-二叔丁基苯基] 亚磷酸酯 0.1 份，
[0128] 抗氧剂四 (2,4-二叔丁基酚)-4,4'-联苯基二亚磷酸酯 0.12 份，
[0129] 热稳定剂硬脂酸钡 0.25 份，
[0130] 润滑剂季戊四醇硬脂酸酯 0.25 份，
[0131] 置于高速混合机分散 20 分钟；
[0132] (2) 将分散后的原料通过挤出机, 经熔融、塑化、挤出、牵引后, 制得树脂粒子, 粉化后制得用于选择性激光烧结制造技术所需的粉末材料；
[0133] (3) 经选择性激光烧结制造技术, 将材料加工为所需制件。
[0134] 所制得钛酸钾晶须复合材料性能见表一。
[0135] 实例 9
[0136] (1) 按以下比例配备原料：
[0137] 聚碳酸酯树脂 100 份，
[0138] 六钛酸钾晶须 25 份，
[0139] 偶联剂 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷 2 份，
[0140] 抗氧剂三 [2,4-二叔丁基苯基] 亚磷酸酯 0.15 份，
[0141] 抗氧剂四 (2,4-二叔丁基酚)-4,4'-联苯基二亚磷酸酯 0.2 份，
[0142] 热稳定剂硬脂酸钡 0.35 份，
[0143] 润滑剂季戊四醇硬脂酸酯 0.35 份，
[0144] 置于高速混合机分散 25 分钟；
[0145] (2) 将分散后的原料通过挤出机, 经熔融、塑化、挤出、牵引后, 制得树脂粒子, 粉化后制得用于选择性激光烧结制造技术所需的粉末材料；
[0146] (3) 经选择性激光烧结制造技术, 将材料加工为所需制件。
[0147] 所制得钛酸钾晶须复合材料性能见表一。
[0148] 实例 10

- [0149] (1) 按以下比例配备原料：
- [0150] 聚碳酸酯树脂 100 份，
- [0151] 六钛酸钾晶须 30 份，
- [0152] 偶联剂 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷 2.5 份，
- [0153] 抗氧剂三 [2,4-二叔丁基苯基] 亚磷酸酯 0.2 份，
- [0154] 抗氧剂四 (2,4-二叔丁基酚)-4,4'-联苯基二亚磷酸酯 0.3 份，
- [0155] 热稳定剂硬脂酸钡 0.5 份，
- [0156] 润滑剂季戊四醇硬脂酸酯 0.5 份，
- [0157] 置于高速混合机分散 30 分钟；
- [0158] (2) 将分散后的原料通过挤出机, 经熔融、塑化、挤出、牵引后, 制得树脂粒子, 粉化后制得用于选择性激光烧结制造技术所需的粉末材料；
- [0159] (3) 经选择性激光烧结制造技术, 将材料加工为所需制件。
- [0160] 所制得钛酸钾晶须复合材料性能见表一。
- [0161] 对照实例 1
- [0162] (1) 按以下比例配备原料：
- [0163] 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂 100 份，
- [0164] 抗氧剂三 [2,4-二叔丁基苯基] 亚磷酸酯 0.02 份，
- [0165] 抗氧剂 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯 0.03 份，
- [0166] 热稳定剂硬脂酸钙 0.05 份，
- [0167] 润滑剂乙烯-丙烯酸共聚物 0.05 份，
- [0168] 置于高速混合机分散 10 分钟；
- [0169] (2) 将分散后的原料通过挤出机, 经熔融、塑化、挤出、牵引后, 制得树脂粒子, 粉化后制得用于选择性激光烧结制造技术所需的粉末材料；
- [0170] (3) 经选择性激光烧结制造技术, 将材料加工为所需制件。
- [0171] 所制得激光烧结常用原料性能见表一。
- [0172] 对照实例 2
- [0173] (1) 按以下比例配备原料：
- [0174] 聚碳酸酯树脂 100 份，
- [0175] 抗氧剂三 [2,4-二叔丁基苯基] 亚磷酸酯 0.02 份，
- [0176] 抗氧剂四 (2,4-二叔丁基酚)-4,4'-联苯基二亚磷酸酯 0.03 份，
- [0177] 热稳定剂硬脂酸钡 0.05 份，
- [0178] 润滑剂季戊四醇硬脂酸酯 0.05 份，
- [0179] 置于高速混合机分散 10 分钟；
- [0180] (2) 将分散后的原料通过挤出机, 经熔融、塑化、挤出、牵引后, 制得树脂粒子, 粉化后制得用于选择性激光烧结制造技术所需的粉末材料；
- [0181] (3) 经选择性激光烧结制造技术, 将材料加工为所需制件。
- [0182] 所制得激光烧结常用原料性能见表一。
- [0183] 表一：制件性能
- [0184]

| 性能 | 弯曲强度 (MPa) | 冲击强度 (KJ/m ²) | 收缩率 (%) | 成型速度 (cm ³ /h) |
|-------|------------|---------------------------|---------|---------------------------|
| 实例 1 | 44 | 27 | 0.45 | 41 |
| 实例 2 | 50 | 28 | 0.42 | 43 |
| 实例 3 | 57 | 30 | 0.40 | 45 |
| 实例 4 | 60 | 32 | 0.35 | 48 |
| 实例 5 | 58 | 31 | 0.37 | 47 |
| 实例 6 | 76 | 71 | 0.40 | 49 |
| 实例 7 | 82 | 73 | 0.38 | 51 |
| 实例 8 | 80 | 76 | 0.34 | 53 |
| 实例 9 | 98 | 79 | 0.31 | 55 |
| 实例 10 | 96 | 77 | 0.32 | 54 |

[0185]

| | | | | |
|--------|----|----|------|----|
| 对照实例 1 | 35 | 22 | 0.60 | 30 |
| 对照实例 2 | 65 | 55 | 0.55 | 35 |

[0186] 本发明制备的一种用于激光烧结成型的钛酸钾晶须复合材料,具有机械强度大、成型速度快和尺寸稳定性好等优点。通过表一中数据将实例 1-5 与对比实例 1 来对比,本发明制备的复合材料的弯曲强度最大为 60MPa,较对比实例 1 改性前提高 71.4%;冲击强度最大为 32KJ/m²,较对比实例 1 改性前提高 45.5% ;收缩率最小为 0.35,较对比实例 1 改性前减小 41.7% ;成型速度最快为 48cm³/h,较对比实例 1 改性前提高 60.0%。

[0187] 比较实例 6-10 与对比实例 2,本发明制备的钛酸钾晶须改性聚碳酸酯复合材料弯曲强度最大为 98MPa,较对比实例 2 改性前提高 50.8%;冲击强度最大为 79KJ/m²,较对比实例 2 改性前提高 43.6% ;收缩率最小为 0.31,较对比实例 2 改性前减小 43.6% ;成型速度最快为 55cm³/h,较对比实例 2 改性前提高 57.1%。

[0188] 此外本发明材料所涉及的制备工艺简单,可直接应用和推广于激光烧结成型制造技术领域,制备具有复杂结构的装饰件或结构件。

[0189] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于这里的实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。