



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101065319 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 01

(21) 申请号 200580040383. 4

(22) 申请日 2005. 11. 22

(30) 优先权数据

10/997, 445 2004. 11. 24 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 05. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/042446 2005. 11. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02006/058072 EN 2006. 06. 01

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 哈桑·萨霍阿尼

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5948487 A, 1999. 09. 07, 全文.

US 20020132065 A1, 2002. 09. 19, 全文.

US 20020066885 A1, 2002. 06. 06, 全文.

US 5876682 A, 1999. 03. 02, 全文.

CN 1358791 A, 2002. 07. 17, 全文.

审查员 段珂瑜

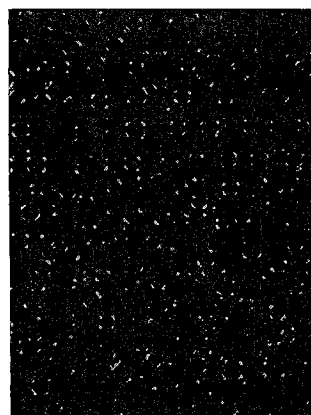
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

产生纳米结构表面的方法

(57) 摘要

一种制备纳米结构表面的方法, 通过 (a) 制备一种水性混合物, 其中包含 (i) 包含水溶性聚合物的不连续相, (ii) 包含色酮材料的连续相, 和 (iii) 非离子型表面活性剂; (b) 将所述混合物施加到基材的表面上; 和 (c) 干燥所述混合物。



1. 一种制备纳米结构表面的方法,包括:

(a) 制备一种水性混合物,其中包含 (i) 包含水溶性聚合物的不连续相、(ii) 包含色酮材料的连续相和 (iii) 非离子表面活性剂,其中水溶性聚合物与色酮材料的重量比为 0.01 : 1 至 0.5 : 1,非离子表面活性剂与色酮材料的重量比小于 0.3 : 1;

(b) 将所述混合物施加到基材的表面上;

(c) 对所述混合物进行干燥;和

(d) 在干燥所述混合物后除去所述水溶性聚合物。

2. 一种制备纳米结构表面的方法,包括:

(a) 制备一种水性混合物,其中包含 (i) 包含水溶性聚合物的不连续相、(ii) 包含色酮材料的连续相、和 (iii) 非离子表面活性剂,其中水溶性聚合物与色酮材料的重量比为 0.01 : 1 至 0.5 : 1,非离子表面活性剂与色酮材料的重量比小于 0.3 : 1;

(b) 将所述混合物施加到基材的表面上;和

(c) 对所述混合物进行干燥。

3. 一种制备纳米结构表面的方法,包括:

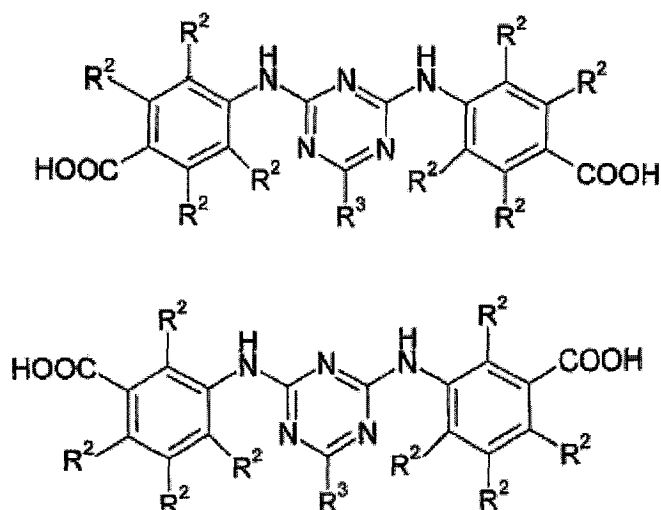
(a) 制备一种水性混合物,其中包含 (i) 包含水溶性聚合物的不连续相、(ii) 包含色酮材料的连续相、(iii) 金属盐和 (iv) 非离子表面活性剂,其中水溶性聚合物与色酮材料的重量比为 0.01 : 1 至 0.5 : 1,非离子表面活性剂与色酮材料的重量比小于 0.3 : 1;

(b) 将所述混合物施加到基材的表面上;和

(c) 对所述混合物进行干燥。

4. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述水溶性聚合物具有小于 20,000 的分子量。

5. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述色酮材料由一个下列通式结构表示,或其两性离子、质子互变异构体或其盐:

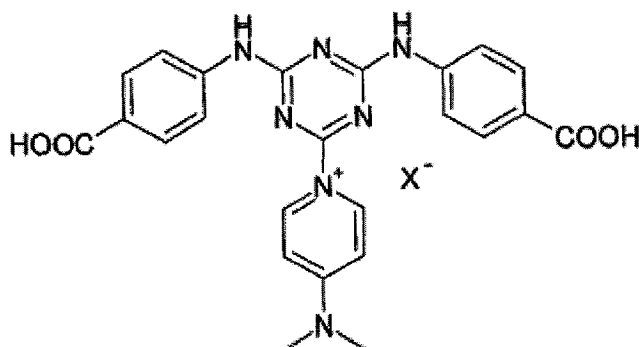
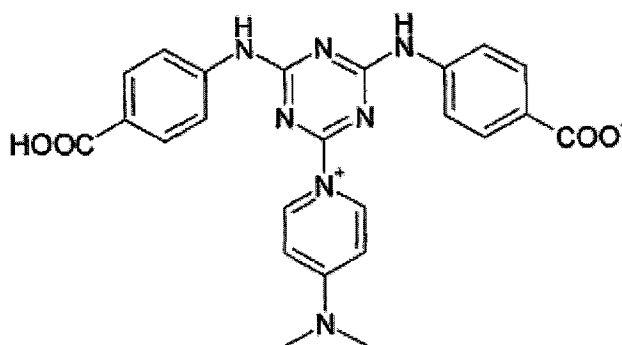


其中

每个 R^2 独立选自给电子基团、吸电子基团和电子中性基团,和

R^3 选自取代和未被取代的杂芳香环、以及取代和未被取代的杂环,所述环通过 R^3 环内氮原子连接至三嗪基团。

6. 权利要求 5 的方法,其中所述色酮材料由一个下列结构表示:



其中 X^- 是抗衡离子。

7. 权利要求 1 或 3 的方法, 其中所述不连续相进一步包含不溶于水的颗粒。
8. 权利要求 7 的方法, 其中所述颗粒选自金属颗粒、二氧化硅颗粒和金刚石颗粒。
9. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述水性混合物进一步包括金属盐。
10. 权利要求 9 的方法, 其中所述金属盐选自银盐、金盐、铂盐和其混合物。
11. 权利要求 10 的方法, 其中干燥所述水性混合物后, 还原所述金属盐。
12. 权利要求 1 的方法, 进一步包括除去所述色酮材料。
13. 权利要求 1 的方法, 进一步包括在除去所述水溶性聚合物之后, 在所述色酮材料上施加熔融金属。
14. 权利要求 1 的方法, 进一步包括在除去所述水溶性聚合物后, 在所述色酮材料上施加不溶于水的聚合物。
15. 权利要求 1 的方法, 进一步包括在除去所述水溶性聚合物后, 在所述色酮材料上施加不溶于水的聚合物前体, 并聚合所述前体。
16. 权利要求 13-15 中任一项的方法, 进一步包括将所述色酮材料与所述熔融金属或不溶于水的聚合物分离。
17. 一种制品, 其包括由权利要求 1-3 中任一项的方法制备的纳米结构表面。
18. 一种水性组合物, 包括:
 - (i) 水溶性颗粒与 (ii) 金属盐中的至少一种;
 - 水溶性聚合物;
 - 色酮材料; 和
 - 非离子表面活性剂,
 其中水溶性聚合物与色酮材料的重量比为 0.01 : 1 至 0.5 : 1, 非离子表面活性剂与色酮材料的重量比小于 0.3 : 1。

产生纳米结构表面的方法

[0001] 领域

[0002] 本发明涉及使用色酮化合物产生纳米结构表面的方法。

[0003] 背景

[0004] 材料的性质（例如化学、物理、电学、光学和磁性）部分取决于其原子结构、微观结构和颗粒边界或界面。由于与传统材料相比的独特性能，在纳米范围（即 0.1 至 100nm 范围）结构的材料令人感兴趣。结果，对用于多种技术应用的纳米结构材料的研究越来越多，例如用于电子学和光学装置、生物材料标记、磁记录媒介和量子计算。

[0005] 已经发展多种方法，用于合成 / 构建纳米结构材料。方法包括，例如利用磨机或冲击变形，以使固体前体例如金属氧化物或碳酸酯机械变形，以制备纳米结构粉末（参见例如 Pardavi-Horvath 等人，IEEE Trans. Magn. , 28, 3186 (1992)），并使用溶胶 - 凝胶法制备纳米结构金属氧化物或氧化陶瓷粉末和薄膜（参见例如，（美国专利号 5,876,682 (Kurihara 等人），和 Brinker 等人，J. Non-Cryst. Solids, 147-148 ; 424-436 (1992)）。

[0006] 概述

[0007] 已经认识到考虑需要一种产生纳米结构表面的方法，其提供了在相对大面积控制尺寸和形状、以及其方向和分布的纳米结构。

[0008] 简要地，本发明提供了一种产生纳米结构表面的方法。该方法包括 (a) 制备一种含水混合物，其包含 (i) 包含水溶性聚合物的不连续相，(ii) 包含色酮材料的连续相，和 (iii) 非离子型表面活性剂；(b) 将混合物施加到基材的表面上；和 (c) 干燥混合物。

[0009] 此处使用的“色酮材料”（或“色酮化合物”）是指较大的多环分子，通常特征为存在被多种亲水基团包围的疏水芯部（参见例如 Attwood, T. K. , 和 Lydon, J. E. , Molec. Crystals Liq. Crystals, 108, 349 (1984)）。该疏水芯部可以包含芳香和 / 或非芳香环。当在溶液时，这些色酮材料易于聚集为特征为长程有序的向列型次序。

[0010] 本发明方法使得能够构建具有相对均匀尺寸和形状的纳米结构的表面。该方法进一步使得纳米结构在相对大区域能够相对均匀分布和长程取向或序列。

[0011] 因此，本发明方法满足本领域对于改善产生纳米结构表面方法的需要。

[0012] 另一个方面，本发明提供了一种含水组合物，其中包括水溶性聚合物和发色化合物。

附图说明

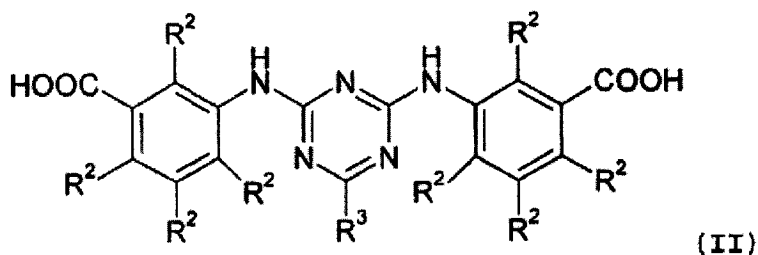
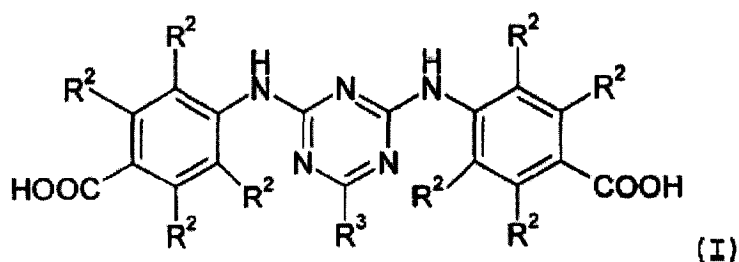
[0013] 附图是光学显微图，展示了在发色基质中包含聚乙烯醇的纳米结构表面。

[0014] 详细说明

[0015] 任何色酮材料 (chromonic material) 可以用于本发明方法。形成发色相的化合物是本领域已知的，并包括例如 xanthoses (例如偶氮染料和花青染料) 和茈 (参见例如 Kawasaki 等人, Langmuir 16, 5409 (2000), 或 Lydon, J. , Colloid and Interface Science, 8, 480 (2004))。有用的色酮材料的代表性的实例包括二钯 - 和单钯 - 有机基团 (organyl)、氨磺酰取代的铜酞菁、和六芳基三亚苯 (tryphenylene)。

[0016] 优选的色酮材料包括由一个下列通式结构代表的那些材料：

[0017]



[0018] 其中每个 R^2 独立选自给电子基团、吸电子基团和电子中性基团,和

[0019] R^3 选自取代和未被取代的杂芳族环,以及取代和未被取代的杂环,该环通过 R^3 环内氮原子连接至三嗪基团。

[0020] 如上所述,发色化合物是中性的,但是它可以可能形式存在,例如两性离子或质子互变异构体(例如,其中从一个羧基离解氢原子,并与三嗪环中一个氮原子结合)。此外发色化合物可以是盐例如羧酸盐。

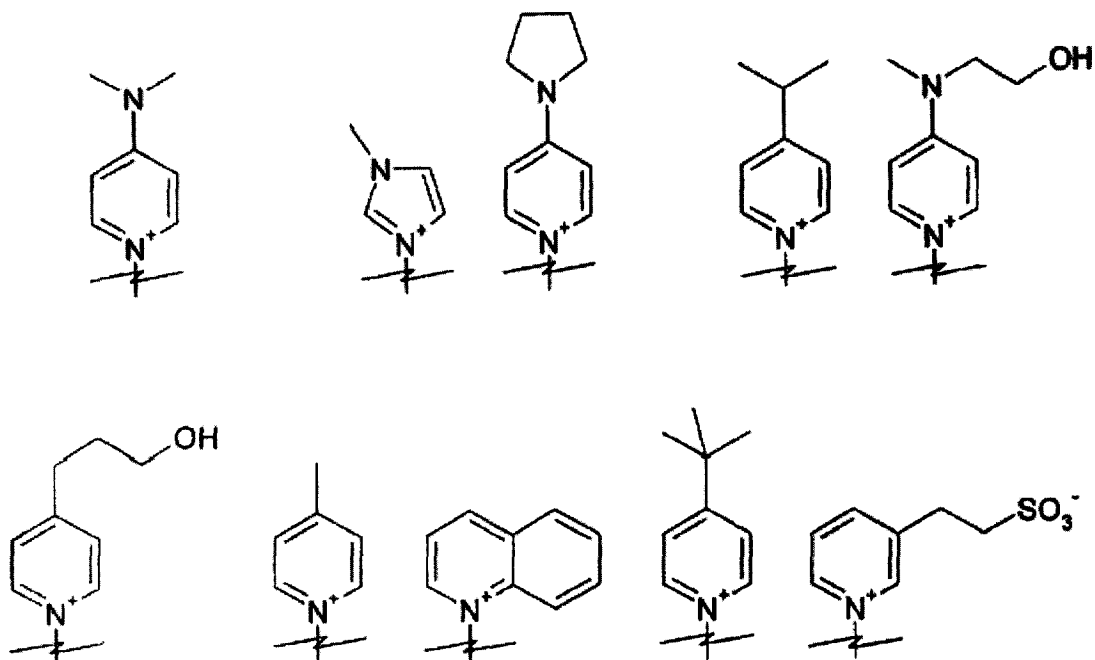
[0021] 上述通式结构展示了其中羧基相对于化合物(通式 I)三嗪主链的氨基键为对位的取向,以及羧基相对于(通式 II)三嗪主链的氨基键是间位的取向。羧基也可以是对位和间位取向的组合(没有展示)。优选,取向是对位。

[0022] 优选,每个 R^2 是氢或取代或未被取代的烷基。更优选, R^2 独立选自氢、未被取代的烷基、用羟基或卤化物官能团取代的烷基、和含有醚、酯或磺酰基的烷基。最优选 R^2 是氢。

[0023] R^3 可以是,但是不局限于衍生自吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、咪唑、恶唑、异恶唑噻唑、恶二唑、噻二唑、吡唑、三唑、三嗪、喹啉和异喹啉的杂芳香环。优选, R^3 包含衍生自吡啶或咪唑的杂芳香环。杂芳香环 R^3 的取代基可以选自,但是不局限于取代和未被取代的烷基、羧基、氨基、烷氧基、巯基(thio)、氰基、酰胺、磺酰基、羟基、卤化物、全氟烷基、芳基、醚和酯。优选, R^3 的取代基选自烷基、磺酰基、羧基、卤化物、全氟烷基、芳基、醚,和用羟基、磺酰基、羧基、卤化物、全氟烷基、芳基或醚取代的烷基。当 R^3 是取代吡啶时,该取代基优选位于 4- 位置。当 R^3 是取代的咪唑时,该取代基优选位于 3- 位置。

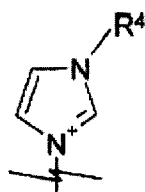
[0024] R^3 的典型实例包括如下所示 4-(二甲基氨基)吡啶鎓 -1- 基、3- 甲基咪唑鎓盐 -1- 基、4-(吡咯烷 -1- 基吡啶鎓盐 -1- 基、4- 异丙基吡啶鎓盐 -1- 基、4-[(2- 羟乙基)甲基氨基]吡啶鎓盐 -1- 基、4-(3- 羟丙基)吡啶鎓盐 -1- 基、4- 甲基吡啶鎓盐 -1- 基、喹啉鎓 1- 基、4- 叔丁基吡啶鎓盐 -1- 基和 4-(2- 磺乙基)吡啶鎓盐 -1- 基。

[0025]



[0026] R^3 也可以由下列通式结构代表：

[0027]

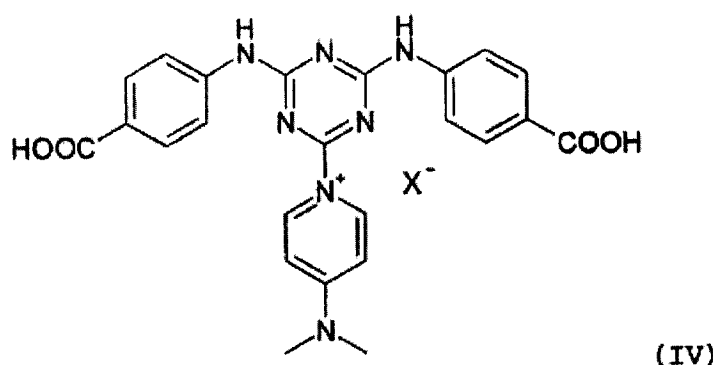
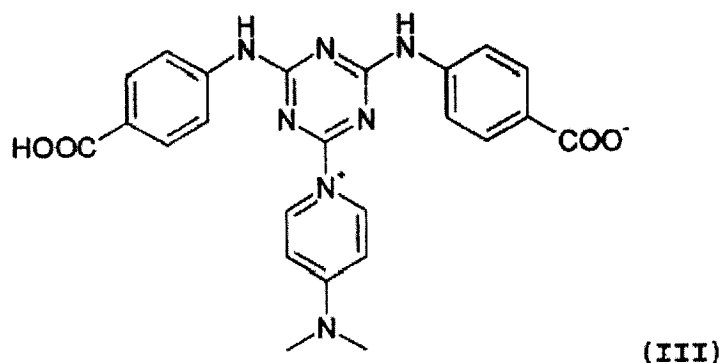


[0028] 其中 R^4 是氢或取代或未被取代的烷基。更优选, R^4 独立选自氢、未被取代的烷基, 和用羟基、醚、酯、磺酸酯或卤化物官能团取代的烷基。最优选 R^4 选自丙基磺酸、甲基和油基。

[0029] R^3 也可以选自杂环, 例如吗啉、吡咯烷、哌啶和哌嗪。

[0030] 用于本发明方法的优选发色化合物可以由一个下列结构代表：

[0031]



[0032] 其中 X⁻ 是抗衡离子。优选, X⁻ 选自 HSO₄⁻、Cl⁻、CH₃COO⁻ 和 CF₃COO⁻。

[0033] 通式 III 描述两性离子形式的化合物。因此吡啶氮具有正电荷, 羧基官能团之一具有负电荷 (COO⁻)。

[0034] 该化合物也可以其它互变异构形式存在, 例如其中两个羧基官能团具有负电荷, 和其中三嗪基团中氮和吡啶基团上氮之一携带正电荷。

[0035] 如此处全部并入作为参考的美国专利号 5, 948, 487 (Sahouani 等人) 中所述, 可以制备水溶液形式的具有通式 I 的三嗪衍生物。上述通式 I 中所示三嗪分子的典型合成路线包括两步法。用 4-氨基苯甲酸处理氰尿酸氯, 以产生 4-[[4-(4-羧基苯胺基)-6-氯-1,3,5-三嗪基-2-基]氨基]苯甲酸。用取代或未被取代的含氮杂环处理该中间物。杂环的氮原子取代三嗪上氯原子, 以形成相应氯化物盐。通过在氢氧化铵中溶解氯化物盐, 并令其向下通过阴离子交换柱, 以用氢氧化物取代氯化物, 随后除去溶剂, 制备两性离子衍生物, 例如上述通式 III 中所示的两性离子衍生物。可以通过使用 3-氨基苯甲酸代替 4-氨基苯甲酸, 得到例如上述通式 II 中所示的替代的结构。

[0036] 在溶解于水溶液 (优选碱性水溶液) 时, 色酮材料能够形成发色相或集合体。发色相或集合体是本领域已知的 (参见例如 Handbook of Liquid Crystals (液晶手册), 2B 卷, XVIII 章, Chromonics, Lydon, 981-1007 页, 1998), 并由大量扁平多环芳香族分子的堆叠组成。分子由亲水基团包围的疏水芯部组成。所述堆叠可以呈现许多形态, 但是通常特征为易于由层堆叠产生柱。形成分子序列堆叠, 其随浓度增加生长。

[0037] 优选, 在一种或多种 pH 调节化合物和表面活性剂的存在下, 在水溶液中放置色酮材料。加入 pH 调节化合物允许色酮材料变为在水溶液中更可溶。合适的 pH 调节化合物包括任何已知碱, 例如氢氧化铵或多种胺。可以将表面活性剂加入水溶液, 以促进溶液浸润基材的表面。合适的表面活性剂包括离子和非离子型表面活性剂 (优选非离子的)。此外可

以加入任选的添加剂,例如粘度调节剂(例如聚乙二醇)和/或粘合剂(例如低分子量水解淀粉)。

[0038] 通常,在水溶液中以小于约 40℃ 的温度(更通常在室温下)溶解色酮材料。然而,本领域熟练技术人员将认识到可以通过改变温度,在一定程度上控制得到的纳米结构的几何形状和尺寸。

[0039] 水溶液中每种组分的相对浓度将随得到的纳米结构所需尺寸和其预定应用而变化。然而,通常将色酮材料加入溶液,以获得约 4 至约 20(优选约 4 至约 8) 溶液重量% 的浓度范围。

[0040] 可以混合包含色酮材料的含水组合物与包含水溶性聚合物的不连续相。通常,水溶性聚合物与色酮材料的重量比为约 0.01 至约 0.5 : 1(优选小于 0.2 : 1)。优选,水溶性聚合物分子量小于约 20,000。

[0041] 有用的水溶性聚合物包括例如聚乙烯基水溶性聚合物、聚羧酸酯、聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚胺、聚乙二醇等,和其混合物。此外共聚物例如嵌段共聚物或无规共聚物也是有用的。优选水溶性聚合物包括例如聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚(乙二醇)-共-(丙二醇)、和其混合物。

[0042] 此外含水混合物包括非离子型表面活性剂。优选,非离子型表面活性剂是烷基糖苷表面活性剂。

[0043] 非离子表面活性剂与色酮材料的重量比通常为约 0.01 : 1 至约 0.3 : 1。对于某些应用,优选非离子表面活性剂与色酮材料的重量比为小于约 0.03 : 1,或甚至小于约 0.01 : 1。

[0044] 任选,可以加入其它添加剂(例如,短链醇例如乙醇),其增加表面张力或促进涂布。

[0045] 可以将得到的混合物施加至基材表面。合适的基材包括接受施加混合物的任何固体材料(例如玻璃或聚合薄膜)。

[0046] 可以用任何可用于提供色酮材料有序排列的方法施加混合物,例如通过诸如线绕涂布棒或挤压模方法涂布技术。优选,施加期间或施加后对混合物施加剪切取向或磁性取向。对混合物施加剪切或磁力可以促进色酮材料的排列,使得干燥后得到取向的结构或基体。

[0047] 可以使用任何适用于干燥含水涂层的方式干燥涂布层。可用的干燥法不会损伤涂层,或明显破坏涂布或施加期间赋予涂层的取向。

[0048] 干燥后,可以除去水溶性聚合物,使得仅有发色基体保留在基材上。发色基体将具有其中曾经存在水溶性聚合物的孔穴或间隙。然后可以使用发色基体作为模具,以产生表面,例如包含纳米至微米范围聚合物柱的表面。柱的尺寸取决于组分的相对浓度。例如,水溶性聚合物的浓度越高,通常发色基体中的孔穴越大,因此得到的柱越大。

[0049] 有利地,不同于其它相分离的体系(例如,聚合物-聚合物体系),可以容易地从色酮材料除去水溶性聚合物。例如,可以通过加热至高于水溶性聚合物分解、但是低于色酮材料分解的温度(例如加热至约 200℃ 至 350℃),除去水溶性聚合物。替代地,色酮材料可以变得不溶(例如通过质子化或氨化(即通过与二胺反应),或通过暴露至多价阳离子溶液,从而离子交联它),可以用水除去水溶性聚合物。

[0050] 除去水溶性聚合物后,可以在发色基体上施加熔点低于色酮材料(例如铟或锡)分解温度的不溶于水聚合物或熔融金属。不溶于水的聚合物或熔融金属将进入基体中从前填充有水溶性聚合物的孔穴或间隙。

[0051] 合适的不溶于水聚合物包括例如聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯等,和其共聚物,以及其混合物。此外可以将不溶于水的聚合物前体或单体倾倒在发色基体上,并随后聚合/交联,以在发色基体上形成不溶于水的聚合物。

[0052] 例如,可以通过剥离,从发色基体分离不溶于水的聚合物。在剥离之前,可以在碱性水溶液中浸泡不溶于水的聚合物和发色基体,以促进聚合物从基体脱离。剥离的不溶于水聚合物得到的纳米结构表面(例如纳米尺寸聚合物柱)产生有用的聚合物层,例如可用于抗反射/衍射应用。纳米结构金属表面可用于场发射装置。

[0053] 本发明方法此外可以用于产生纳米结构金属表面,例如纳米尺寸金属网或栅格。为了产生纳米结构金属表面,可以在与不连续相混合之前,将金属盐加入连续发色相。即,可以在与包含水溶性聚合物的不连续相混合之前,将金属盐加入包含色酮材料的含水组合物中。

[0054] 优选的金属盐包括贵金属盐。更优选的金属盐包括银盐(例如硝酸银,乙酸银等)、金盐(例如硫代苹果酸金钠、氯化金等)、铂盐(例如、硝酸铂、氯化铂等),和其混合物。最优选金属盐包括硝酸银、乙酸银、硫代苹果酸金钠、氯化金和其混合物。

[0055] 通常,金属盐以小于约 50 重量%连续发色相的浓度存在于连续发色相中。

[0056] 可以将得到的混合物施加到基材表面上,并进行如上所述干燥。干燥混合物后,可以通过本领域已知的还原法还原金属盐。例如,可以使用还原剂(例如三(二甲基氨基)甲硼烷、硼氢化钠、氢化硼钾、或氢硼化铵)、电子束(电子串)加工或紫外线(UV)实现还原。

[0057] 可以如上所述除去水溶性聚合物。此外可以使用任何方式,例如通过加热分解(例如通过加热至高于约 300℃),除去发色基体。得到的纳米尺寸金属网或栅格可以用于应用例如电磁干扰(EMI)过滤器。

[0058] 本发明方法还可以用于不溶于水颗粒的二维排列。在与连续发色相混合之前,可以将不溶于水的颗粒加入不连续相中。通常,得到的混合物(即连续发色相和不连续相的混合物)中不溶于水的颗粒浓度为固体总量的约 1 至约 35 重量%。

[0059] 优选不溶于水的颗粒包括例如金属、二氧化硅、金刚石等的基本上电中性的颗粒,和其混合物。

[0060] 优选的金属颗粒包括贵金属颗粒。更优选的金属颗粒包括银颗粒、金颗粒、铂颗粒,和其混合物和其合金。还可以使用非贵金属的颗粒,其具有非离子的表面,例如具有包含铁的钝化表面的颗粒。优选,用例如烷基硫醇、烷基二硫醇(alkyl glycol thiols)、烷基胺或乙二醇胺表面改性金属颗粒。

[0061] 可以将得到的混合物施加到基材表面上,并进行如上所述干燥,并可以如上所述任选除去水溶性聚合物和发色基体,以产生规则的二维排列纳米结构(即相对均匀尺寸和形状的纳米结构排列,其基本上均匀地间隔)。该排列可用于多种应用。例如,纳米结构二氧化硅表面可用于微透镜阵列,纳米结构表面的磁性颗粒可以用于磁性记录应用,纳米结构金刚石表面可以用作研磨剂。

[0062] 本发明方法可以促进在大区域(例如大于 1 平方厘米的区域(优选大于 1 平方

米)) 构建纳米结构表面。取决于使用的材料,可以使用纳米结构表面作为保护层(例如,用于提供耐腐蚀性,扩散屏障、热屏障、抗磨性和/或离子轰击保护)、光学涂层(例如,用于提供抗反射或防静电性能,或作为光波导)、转化涂层(例如用于促进粘附)等。

[0063] 实施例

[0064] 用下列实施例进一步本发明的目的和优点,但是这些实施例中列举的特定材料及其量,以及其它条件和细节不应该理解为对本发明的不适当的限定。

[0065] 除非另作说明,全部反应剂和化合物是或可以 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 得到。

[0066] 此处使用的“净化水”是指可以商品名“OMNISOLVE”从 EMD Chemicals, Inc., Gibbstown, NJ 得到的水;

[0067] “APG 325”是指可从 Cognis Corp. USA, Cincinnati, OH 得到的非离子表面活性剂,烷基多葡萄糖甙的 70 重量%水溶液。

[0068] 实施例 1:使用聚乙烯醇制备纳米结构的发色涂层

[0069] 在烧瓶中磁性搅拌净化水 (10.0g)、氢氧化锂 (0.13g)、APG325 (0.1g)、聚乙烯醇 (1.0g 20 重量%聚乙烯醇水溶液,大约 75%水解,并具有大约 2000 的分子量) 的混合物大约 15 分钟。然后将通式 III 的发色化合物 (1.0g) 加入混合物中,并另外磁性搅拌得到的混合物 30 分钟,以提供涂层混合物。使用 #4 绕线涂布棒,将该混合物涂布到玻璃的显微镜载片上。在室温下空气中干燥涂层至少 5 分钟,并使用型号 DM4000M 显微镜(可从 Leica Microsystems, Inc., Bannockburn, IL 获得),以 1000 倍用光学显微法分析。将涂层的光学显微图展示为附图,其中暗特征识别为单独的聚乙烯醇相,亮特征识别为单独的发色相。

[0070] 实施例 2:使用聚丙二醇 3000 制备纳米结构发色涂层

[0071] 在烧瓶中磁性搅拌净化水 (10.0g)、氢氧化铵 (0.13g 30 重量%水溶液)、APG 325 (0.1g)、聚丙二醇 3000 (0.1g;数均分子量大约 3000;从 Alfa Aesar, Ward Hill, MA 得到) 的混合物大约 15 分钟。然后将通式 III 的发色化合物 (1.0g) 加入混合物中,并另外磁性搅拌得到的混合物 30 分钟,以提供涂层混合物。使用 #4 绕线涂布棒,将该混合物涂布到玻璃的显微镜载片上。在室温下空气中干燥涂层至少 5 分钟,并使用型号 DM4000M 的显微镜(可从 Leica Microsystems, Inc., Bannockburn, IL 获得),以 1000 倍用光学显微法检查。观察暗和亮特征,并分别识别为单独的聚丙二醇和发色相。

[0072] 在不背离本发明外延和内涵的条件下,本发明的多种改性和改变对于本领域熟练技术人员是显而易见的。很清楚此处阐述的说明性实施方式和实施例不是用于过度地限定本发明,而且给出的该实施例和实施方式仅用于举例说明本发明范围,本发明范围仅由如下所述权利要求阐述。

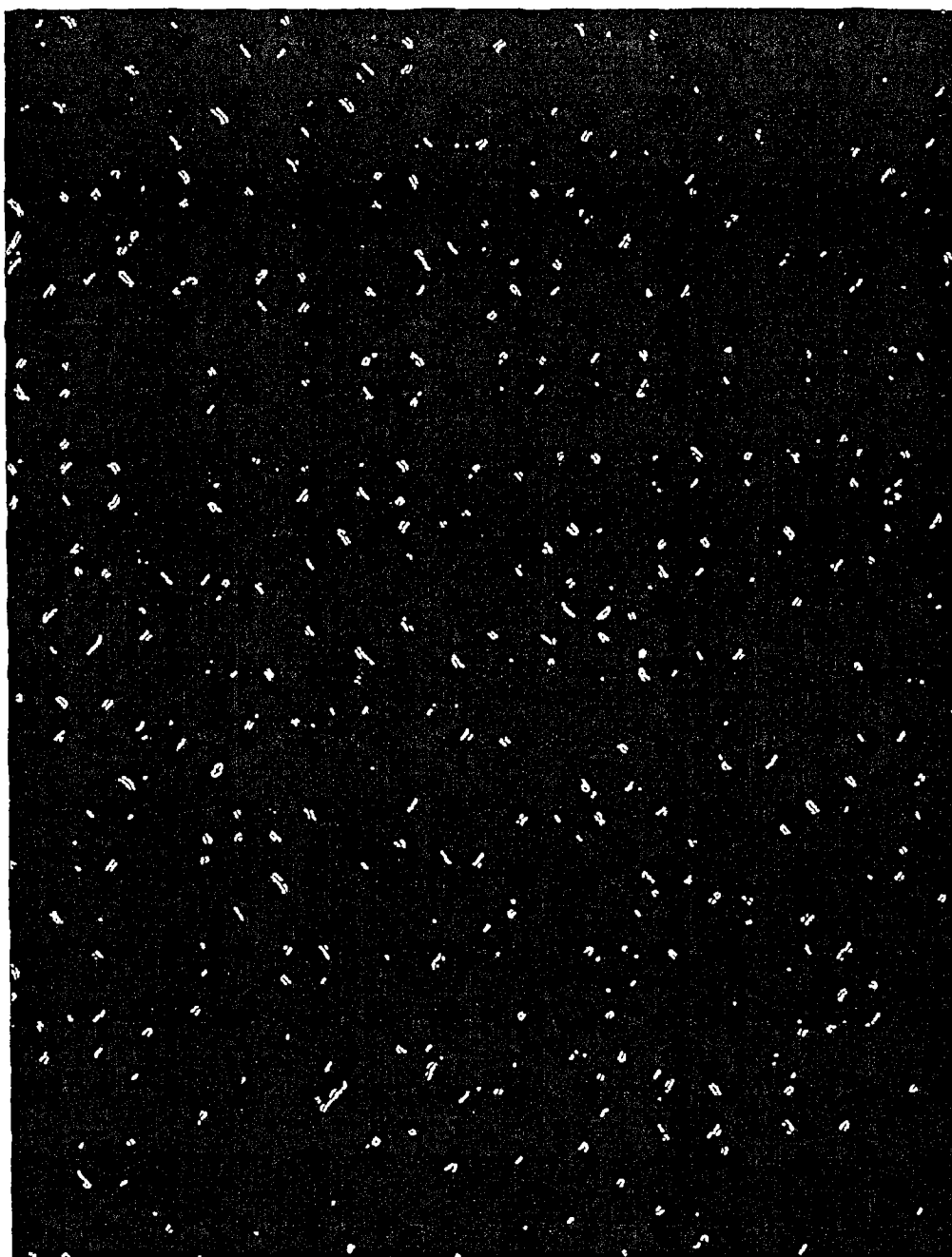


图 1