



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108164902 A

(43)申请公布日 2018.06.15

---

(21)申请号 201810076909.3 *C08K 3/34*(2006.01)  
(22)申请日 2018.01.26 *C08K 3/22*(2006.01)  
(71)申请人 中山职业技术学院 *C08F 220/14*(2006.01)  
地址 528400 广东省中山市博爱七路25号 *C08F 220/18*(2006.01)  
(72)发明人 王俊 聂建华 *C08F 212/08*(2006.01)  
(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理 *C08F 220/06*(2006.01)  
事务所(普通合伙) 11371 *B33Y 70/00*(2015.01)  
代理人 贾颜维  
(51)Int.Cl.  
*C08L 33/12*(2006.01)  
*C08L 33/10*(2006.01)  
*C08L 33/08*(2006.01)  
*C08L 25/14*(2006.01)  
*C08K 9/04*(2006.01)  
*C08K 9/02*(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

---

(54)发明名称

改性蒙脱石分散液、3D打印粉末材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种改性蒙脱石分散液、3D打印粉末材料及其制备方法,该3D打印粉末材料的制备方法包括将100~200份软单体、100~200份硬单体和50~100份功能单体搅拌混合并升温至60~90℃,缓慢滴加50~150份改性蒙脱石分散液,然后继续保温反应,再将反应得到的产物过滤,干燥。本发明的3D打印粉末材料通过使用改性蒙脱石分散液改性聚丙烯酸酯树脂得到,其不仅绿色环保,而且用其可以打印得到具备优良柔韧性、高粘结强度、高打印精度的实体成品。

1. 一种改性蒙脱石分散液的制备方法,其特征在于:包括:  
将100份蒙脱石和5~20份稀土氧化物混合均匀后,再焙烧;  
待降至室温后加入20~50份季铵盐和1000~3000份水混合均匀;  
继续加入5~15份过氧化氢混合均匀。
2. 根据权利要求1所述的改性蒙脱石分散液的制备方法,其特征在于:所述焙烧的温度为150~250℃;所述焙烧的时间为15~30min。
3. 根据权利要求1所述的改性蒙脱石分散液的制备方法,其特征在于:所述稀土氧化物为三氧化二镧、三氧化二铈、二氧化铈、三氧化二钇、三氧化二钆中的至少一种。
4. 根据权利要求1所述的改性蒙脱石分散液的制备方法,其特征在于:所述季铵盐为十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵中的至少一种。
5. 一种改性蒙脱石分散液,其特征在于:所述改性蒙脱石分散液由权利要求1-4任一项所述的改性蒙脱石分散液的制备方法制备得到。
6. 一种3D打印粉末材料的制备方法,其特征在于:包括:  
将100~200份软单体、100~200份硬单体和50~100份功能单体搅拌混合并升温至60~90℃,滴加50~150份改性蒙脱石分散液,然后继续保温反应,再将反应得到的产物过滤,干燥;  
所述改性蒙脱石分散液为权利要求5所述的改性蒙脱石分散液;  
所述软单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯中的至少一种;  
所述硬单体为苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯中的至少一种;  
所述功能单体为丙烯酸和甲基丙烯酸中的至少一种。
7. 根据权利要求6所述的3D打印粉末材料的制备方法,其特征在于:所述滴加改性蒙脱石分散液的时间控制为0.5~1.5h;所述保温反应时间为2~5h。
8. 根据权利要求6所述的3D打印粉末材料的制备方法,其特征在于:在所述干燥之前,还包括对过滤后的产物进行水洗。
9. 一种3D打印粉末材料,其特征在于:所述3D打印粉末材料为权利要求6~8任一项所述的3D打印粉末材料的制备方法制备得到。
10. 一种3D打印材料,其特征在于:包括3D打印粉末材料和粘接材料,所述3D打印粉末材料和所述粘接材料的质量比为10:0.5~1.5;所述3D打印粉末材料为权利要求9所述的3D打印粉末材料,所述粘接材料为水。

## 改性蒙脱石分散液、3D打印粉末材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及打印材料技术领域,具体而言,涉及一种改性蒙脱石分散液及其制备方法、3D打印粉末材料及其制备方法和3D打印材料。

### 背景技术

[0002] 3D打印技术即快速成型技术的一种,其以数字模型文件为基础,运用粉末材料和粘合材料,通过逐层打印的方式来构造物体。3D打印技术存在着许多不同的技术。它们的不同之处在于以可用的材料的方式,并以不同层构建创建部件。3D打印技术已在生物医学、工业制造、航空航天、汽车、建筑等许多行业得到广泛应用。

[0003] 3D打印材料包括粉末材料和粘结材料(也称作“粘结溶液”),它们是实现3D打印技术的关键。国外现有商业化的3D打印材料也有一些,比如美国3D Systems等公司成功开发了金属、塑料、淀粉、复合材料等。但是,性价比高的3D打印材料目前急缺,非常稀少且打印效果不佳。国内在3D打印材料研制开发方面尚处于起步阶段,与国外水平相差甚大。因此,开发具有自主知识产权的绿色环保、性价比高、打印效果优良的3D打印材料具有重要的现实意义和实际应用价值。

### 发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明提供一种改性蒙脱石分散液及其制备方法、3D打印粉末材料及其制备方法和3D打印材料,更好的克服了上述现有技术存在的问题和缺陷,该3D打印粉末材料通过使用改性蒙脱石分散液改性聚丙烯酸酯树脂得到,且可以直接用水作为粘结材料配合该3D打印粉末材料得到3D打印材料,其不仅绿色环保,而且用其可以打印得到具备优良柔韧性、高粘结强度、高打印精度的实体成品。

[0005] 一种改性蒙脱石分散液的制备方法,包括:

[0006] 将100份蒙脱石和5~20份稀土氧化物混合均匀后,再焙烧;

[0007] 待降至室温后加入20~50份有机季铵盐和1000~3000份水混合均匀;

[0008] 继续加入5~15份过氧化氢混合均匀。

[0009] 进一步地,所述焙烧的温度为150~250℃;所述焙烧的时间为15~30min。

[0010] 进一步地,所述稀土氧化物为三氧化二镧、三氧化二铈、二氧化铈、三氧化二钇、三氧化二铈中的至少一种。

[0011] 进一步地,所述有机季铵盐为十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵中的至少一种。

[0012] 本发明还提供了一种改性蒙脱石分散液,所述改性蒙脱石分散液由上述的改性蒙脱石分散液的制备方法制备得到。

[0013] 本发明还提供了一种3D打印粉末材料的制备方法,包括:

[0014] 将100~200份软单体、100~200份硬单体和50~100份功能单体搅拌混合并升温至60~90℃,缓慢滴加1000~2000份改性蒙脱石分散液,然后继续保温反应,再将反应得

到的产物过滤,干燥;

[0015] 所述改性蒙脱石分散液为上述的改性蒙脱石分散液;

[0016] 所述软单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯中的至少一种;

[0017] 所述硬单体为苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯中的至少一种;

[0018] 所述功能单体为丙烯酸和甲基丙烯酸中的至少一种。

[0019] 进一步地,所述滴加改性蒙脱石分散液的时间控制为0.5~1.5h;所述保温反应时间为2~5h。

[0020] 进一步地,在所述干燥之前,还包括对过滤后的产物进行水洗。

[0021] 本发明还提供了一种3D打印粉末材料的制备方法,所述3D打印粉末材料为上述的3D打印粉末材料的制备方法制备得到。

[0022] 本发明还提供了一种3D打印材料的制备方法,包括3D打印粉末材料和粘接材料,所述3D打印粉末材料和所述粘接材料的质量比为10:0.5~1.5;所述3D打印粉末材料为上述的3D打印粉末材料,所述粘接材料为水。

[0023] 与现有技术相比,本发明的一种改性蒙脱石分散液及其制备方法、3D打印粉末材料及其制备方法和3D打印材料的有益效果是:

[0024] (1) 本发明首先通过蒙脱石和稀土氧化物混合后焙烧,使稀土氧化物中的稀土元素渗入蒙脱石层状晶格结构中的Si-O四面体和Al-O二八面体,同时蒙脱石二八面体向三八面体过,得到的稀土氧化物/蒙脱石的层状晶格结构既与常规二八面体蒙皂石矿物(如蒙脱石等)不同,也和常规三八面体蒙皂石矿物(如锂皂石、镁皂石等)不同:其上下两层是稀土/Si-O四面体,中间夹一层是处于二八面体与三八面体之间过渡状态的稀土/Al-O结构;该具备特殊过渡层状晶格结构的稀土氧化物/蒙脱石再与有机季铵盐反应后生成微胶囊结构的季铵盐改性稀土氧化物/蒙脱石,不仅呈现出与常规有机膨润土相同的疏水亲油性能,而且具备优良的乳化分散功能,使其与丙烯酸树脂聚合反应时无需额外使用乳化剂;另外,过氧化氢分子会进入微胶囊中并处于较稳定的状态。在聚合反应时,过氧化氢分子缓慢扩散迁移出微胶囊进入反应体系,由于微胶囊独特的缓释性能,所以过氧化氢可以较缓慢地分解成自由基从而引发丙烯酸酯单体聚合,因此整个反应过程温和,非常易于控制,避免了过硫酸钾等常规引发剂常出现反应剧烈的缺点。

[0025] (2) 本发明的3D打印粉末材料使用改性蒙脱石分散液改性聚丙烯酸酯树脂得到,其中软单体的作用是提高聚合物的柔韧性能,从而增加3D打印产品的柔韧性;硬单体的作用是提高聚合物的粘结强度和剪切强度,从而增加3D打印产品的粘结强度和剪切强度;功能单体引入羧基,从而聚合物具备足够数量的-COOH,其可在水分子作用下浸润、舒展、缠绕,因此使用纯水作为粘接材料即可进行3D打印,不仅绿色环保,而且可以打印得到具备优良柔韧性、高粘结强度、高打印精度的实体成品。

[0026] 为使本发明的上述目的、特征和优点能更明显易懂,下文特举较佳实施例,作详细说明如下。

### 具体实施方式

[0027] 为了便于理解本发明,下面结合实施例的方式对本发明的技术方案做详细说明,在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。

[0028] 但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似改进,因此本发明不受下面公开的具体实施的限制。

[0029] 除非另有限定,本文使用的所有技术以及科学术语具有与本发明所属领域普通技术人员通常理解的相同的含义。当存在矛盾时,以本说明书中的定义为准。

[0030] 如本文所用之术语:

[0031] 本文中所述的术语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”或其任何其它变形,意在覆盖非排它性的包括。例如,包含所列要素的组合物、步骤、方法、制品或装置不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的其它要素或此种组合物、步骤、方法、制品或装置所固有的要素。

[0032] 连接词“由……组成”排除任何未指出的要素、步骤或组分。如果用于权利要求中,此短语将使权利要求为封闭式,使其不包含除那些描述的材料以外的材料,但与其相关的常规杂质除外。当短语“由……组成”出现在权利要求主体的子句中而不是紧接在主题之后时,其仅限定在该子句中描述的要素;其它要素并不被排除在作为整体的所述权利要求之外。

[0033] 当量、浓度、或者其它值或参数以范围、优选范围、或一系列上限优选值和下限优选值限定的范围表示时,这应当被理解为具体公开了由任何范围上限或优选值与任何范围下限或优选值的任一配对所形成的所有范围,而不论该范围是否单独公开了。例如,当公开了范围“1~5”时,所描述的范围应被解释为包括范围“1~4”、“1~3”、“1~2”、“1~2和4~5”、“1~3和5”等。当数值范围在本文中被描述时,除非另外说明,否则该范围意图包括其端值和在该范围内的所有整数和分数。

[0034] “和/或”用于表示所说明的情况的一者或两者均可能发生,例如,A和/或B包括(A和B)和(A或B)。

[0035] 一种改性蒙脱石分散液的制备方法,包括:

[0036] 将100份蒙脱石和5~20份稀土氧化物混合均匀后,再焙烧;

[0037] 待降至室温后加入20~50份有机季铵盐和1000~3000份水混合均匀;

[0038] 继续加入5~15份过氧化氢混合均匀。

[0039] 上述稀土氧化物的重量份数可列举为5份、8份、10份、12份、15份、18份或20份等;有机季铵盐的重量份数可列举为20份、25份、30份、35份、40份、45份或50份等;水的重量份数可列举为1000份、1200份、1500份、1800份、2000份、2500、2800份或3000份等;过氧化氢的重量份数可列举为5份、8份、10份、12份或15份等。

[0040] 进一步地,所述焙烧的温度为150~250℃如150℃、180℃、200℃、230℃或250℃等。

[0041] 所述焙烧的时间为15~30min如15min、18min、20min、23min、25min、28min或30min等。

[0042] 进一步地,所述稀土氧化物为三氧化二镧、三氧化二铈、二氧化铈、三氧化二钕、三氧化二钆中的至少一种。

[0043] 进一步地,所述有机季铵盐为十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵中的至少一种。

[0044] 本发明还提供了一种改性蒙脱石分散液,所述改性蒙脱石分散液由上述的改性蒙

脱石分散液的制备方法制备得到。

[0045] 需要说明的是,本发明首先通过蒙脱石和稀土氧化物混合后焙烧,使稀土氧化物中的稀土元素渗入蒙脱石层状晶格结构中的Si-O四面体和Al-O二八面体,同时蒙脱石二八面体向三八面体过,得到的稀土氧化物/蒙脱石的层状晶格结构既与常规二八面体蒙皂石矿物(如蒙脱石等)不同,也和常规三八面体蒙皂石矿物(如锂皂石、镁皂石等)不同:其上下两层是稀土/Si-O四面体,中间夹一层是处于二八面体与三八面体之间过渡状态的稀土/Al-O结构。

[0046] 该具备特殊过渡层状晶格结构的稀土氧化物/蒙脱石再与有机季铵盐反应后生成微胶囊结构的季铵盐改性稀土氧化物/蒙脱石,不仅呈现出与常规有机膨润土相同的疏水亲油性能,而且具备优良的乳化分散功能,使其与丙烯酸树脂聚合反应时无需额外使用乳化剂。

[0047] 另外,过氧化氢分子会进入微胶囊中并处于较稳定的状态。在聚合反应时,过氧化氢分子缓慢扩散迁移出微胶囊进入反应体系,由于微胶囊独特的缓释性能,所以过氧化氢可以较缓慢地分解成自由基从而引发丙烯酸酯单体聚合,因此整个反应过程温和,非常易于控制,避免了过硫酸钾等常规引发剂常出现反应剧烈的缺点。

[0048] 本发明还提供了一种3D打印粉末材料的制备方法,包括:

[0049] 将100~200份软单体、100~200份硬单体和50~100份功能单体搅拌混合并升温至60~90℃,缓慢滴加1000~2000份改性蒙脱石分散液,然后继续保温反应,再将反应得到的产物过滤,干燥。

[0050] 上述软单体的重量份数可列举为100份、120份、150份、180份或200份等;硬单体的重量份数可列举为100份、120份、150份、180份或200份等;功能单体的重量份数可列举为50份、60份、70份、80份、90份或100份等;改性蒙脱石分散液的重份数可列举为1000份、1200份、1500份、1800份或2000份等。

[0051] 所述改性蒙脱石分散液为上述的改性蒙脱石分散液。

[0052] 所述软单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯中的至少一种。

[0053] 所述硬单体为苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯中的至少一种。

[0054] 所述功能单体为丙烯酸和甲基丙烯酸中的至少一种。

[0055] 进一步地,所述滴加改性蒙脱石分散液的时间控制为0.5~1.5h如0.5h、0.8h、1h、1.2h或1.5h等。

[0056] 进一步地,所述保温反应时间为2~5h如2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h或5h等。

[0057] 进一步地,在所述干燥之前,还包括对过滤后的产物进行水洗。

[0058] 本发明还提供了一种3D打印粉末材料的制备方法,所述3D打印粉末材料为上述的3D打印粉末材料的制备方法制备得到。

[0059] 本发明还提供了一种3D打印材料的制备方法,包括3D打印粉末材料和粘接材料,所述3D打印粉末材料和所述粘接材料的质量比为10:0.5~1.5如10:0.5、10:0.8、10:1、10:1.2或10:1.5等;所述3D打印粉末材料为上述的3D打印粉末材料,所述粘接材料为水。

[0060] 需要说明的是,上述水均优选为纯水,当然也可以为去离子水、蒸馏水或超纯水等。

[0061] 为了便于理解本发明,下面结合实施例来进一步说明本发明的技术方案。

**[0062] 实施例1**

**[0063]** (1) 首先将100份蒙脱石和5份三氧化二镧搅拌混合均匀后,再在150℃下焙烧30min,取出待其降至室温后加入20份十六烷基三甲基溴化铵和1000份纯水并充分搅拌混合均匀,之后加入16.7份质量分数为30%的双氧水(所含过氧化氢为5份)并搅拌均匀,即得到改性蒙脱石分散液;

**[0064]** (2) 在反应装置中加入100份丙烯酸甲酯、100份苯乙烯、50份丙烯酸,开动搅拌并升温至60℃,慢速滴入1000份上述步骤(1)所制备的改性蒙脱石分散液,控制滴加时间为0.5h,然后继续保温反应2h,然后停止反应,将反应产物过滤并用纯水充分洗涤,再充分干燥至恒重,即制备得到蒙脱石改性聚丙烯酸酯树脂3D打印粉末材料。

**[0065] 实施例2**

**[0066]** (1) 首先将100份蒙脱石、10份三氧化二镧和10份二氧化铈搅拌混合均匀后,再在250℃下焙烧15min,取出待其降至室温后加入25份十六烷基三甲基溴化铵、25份十八烷基三甲基溴化铵和3000份纯水并充分搅拌均匀,之后加入50.1份质量分数为30%的双氧水(所含过氧化氢为15份)并搅拌均匀,即得到改性蒙脱石分散液;

**[0067]** (2) 在反应装置中加入100份丙烯酸甲酯、100份丙烯酸乙酯、100份苯乙烯、100份甲基丙烯酸甲酯、50份丙烯酸和50份甲基丙烯酸,开动搅拌并升温至90℃,慢速滴入2000份步骤(1)所制备的改性蒙脱石分散液,控制滴加时间为1.5h,然后继续保温反应5h,之后停止反应,产物过滤并用纯水充分洗涤,再充分干燥至恒重,即制备得到蒙脱石改性聚丙烯酸酯树脂3D打印粉末材料。

**[0068] 实施例3**

**[0069]** (1) 首先将100份蒙脱石、5份三氧化二镧、5份二氧化铈、5份三氧化二钪搅拌混合均匀后,再在200℃下焙烧25min,取出待其降至室温后加入10份十六烷基三甲基溴化铵、15份十八烷基三甲基溴化铵、5份十六烷基三甲基氯化铵和2000份纯水并充分搅拌均匀,之后加入33.3份质量分数为30%的双氧水(所含过氧化氢为10份)并搅拌均匀,即得到改性蒙脱石分散液;

**[0070]** (2) 在反应装置中加入50份丙烯酸甲酯、50份丙烯酸乙酯、50份丙烯酸丁酯、50份苯乙烯、50份甲基丙烯酸甲酯、50份甲基丙烯酸乙酯、20份丙烯酸、40份甲基丙烯酸,开动搅拌并升温至80℃,慢速滴入1200份步骤(1)所制备的改性蒙脱石分散液,控制滴加时间为1h,然后继续保温反应4h,之后停止反应,产物过滤并用纯水充分洗涤,再充分干燥至恒重,即制备得到蒙脱石改性聚丙烯酸酯树脂3D打印粉末材料。

**[0071] 实施例4**

**[0072]** (1) 首先将100份蒙脱石、4份三氧化二镧、4份二氧化铈、4份三氧化二钪、3份三氧化二钪搅拌混合均匀后,再在180℃下焙烧20min,取出待其降至室温后加入10份十六烷基三甲基溴化铵、10份十八烷基三甲基溴化铵、10份十六烷基三甲基氯化铵、10份十八烷基三甲基氯化铵和2500份纯水并充分搅拌均匀,之后加入40份质量分数为30%的双氧水(所含过氧化氢为12份)并搅拌均匀,即得到改性蒙脱石分散液;

**[0073]** (2) 在反应装置中加入40份丙烯酸甲酯、40份丙烯酸乙酯、45份丙烯酸丁酯、40份苯乙烯、40份甲基丙烯酸甲酯、55份甲基丙烯酸乙酯、35份丙烯酸和35份甲基丙烯酸,开动搅拌并升温至75℃,慢速滴入1500份步骤(1)所制备的改性蒙脱石分散液,控制滴加时间为

1h,然后继续保温反应3h,之后停止反应,产物过滤并用纯水充分洗涤,再充分干燥至恒重,即制备得到蒙脱石改性聚丙烯酸酯树脂3D打印粉末材料。

[0074] 实施例5

[0075] (1) 首先将100份蒙脱石、4份三氧化二镧、4份二氧化铈和4份三氧化二钪搅拌混合均匀后,再在200℃下焙烧20min,取出待其降至室温后加入8份十六烷基三甲基溴化铵、11份十八烷基三甲基溴化铵、11份十八烷基三甲基氯化铵和1800份纯水并充分搅拌均匀,之后加入26.7份质量分数为30%的双氧水(所含过氧化氢为8份)并搅拌均匀,即得到改性蒙脱石分散液;

[0076] (2) 在反应装置中加入40份丙烯酸甲酯、60份丙烯酸乙酯、50份丙烯酸丁酯、60份苯乙烯、45份甲基丙烯酸甲酯、45份甲基丙烯酸乙酯、40份丙烯酸和40份甲基丙烯酸,开动搅拌并升温至75℃,慢速滴入1800份步骤(1)所制备的改性蒙脱石分散液,控制滴加时间为1h,然后继续保温反应3.5h,之后停止反应,产物过滤并用纯水充分洗涤,再充分干燥至恒重,即制备得到蒙脱石改性聚丙烯酸酯树脂3D打印粉末材料。

[0077] 将本发明实施例1~5所制备的打印粉末材料及进口同类商品(美国3D Systems公司生产,型号:MPA-3)与纯水按照质量比为10:1的比例应用于3D打印机上打印成实体成品并进行各种性能测试,检测结果如下表1所示。

[0078] 表1 3D打印实体成品检测结果

[0079]

性能测试项目	MPA-3	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
拉伸强度 (MPa)	53	64	63	65	64	65
弹性模量 (MPa)	1702	1825	1804	1813	1806	1810
断裂伸长率 (%)	30.9	37.4	36.5	36.8	37.1	37.2
弯曲强度 (MPa)	57	64	69	70	66	68
弯曲模量 (MPa)	1584	1923	1947	1933	1920	1930
缺口冲击强度 (KJ·m <sup>2</sup> )	4.9	5.7	5.6	5.6	5.4	5.5
无缺口冲击强度 (KJ·m <sup>2</sup> )	28	30	31	31	32	31

[0080] 由上表1可知,由本发明实施例1~5所制备蒙脱石改性聚丙烯酸酯树脂3D打印粉

末材料打印出来的成品的拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率、弯曲强度等性能指标较好,表明用本发明的3D打印材料打印出来的实体成品具有高粘结强度、高打印精度、优良柔韧性,并且性能超过国外同类商品,因此工业应用前景广阔。

[0081] 上述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明配方及制备工艺可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。