



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101485239 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 08

(21) 申请号 200780025243. 9

H05K 9/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 06. 29

审查员 张祖萍

(30) 优先权数据

10-2006-0062468 2006. 07. 04 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 01. 04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/072434 2007. 06. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02008/005816 EN 2008. 01. 10

(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 崔汀完 郑勋 金元植

(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 樊卫民

(51) Int. Cl.

H05K 5/00 (2006. 01)

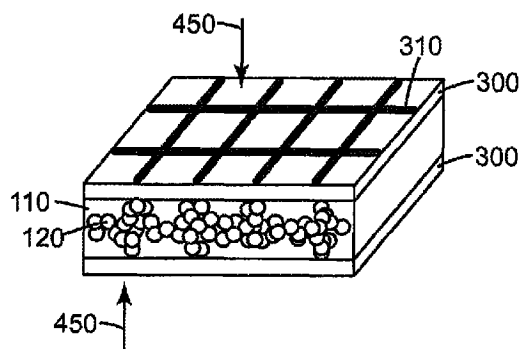
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 7 页

(54) 发明名称

具有弹性和粘性的电磁波屏蔽垫圈

(57) 摘要

本发明公开了一种具有弹性和粘性以及电磁波屏蔽功能的垫圈及其制备方法。所述垫圈包括粘合剂聚合物片,所述粘合剂聚合物片具有电导率并且设置在导电基底的纵向和横向,使得所述垫圈除粘性外,还具有冲击和振动吸收特性。



1. 一种垫圈,包括:

导电基底;以及

粘合剂聚合物片,其具有电导率并在所述导电基底上排列,其中:

所述粘合剂聚合物片包括粘合剂聚合物树脂和分散在所述粘合剂聚合物树脂中的导电填料,并且,

所述导电填料在所述粘合剂聚合物树脂中的纵向和横向两个方向上排列,而且在所述粘合剂聚合物片的整个区域内彼此电连接。

2. 根据权利要求1所述的垫圈,其中所述粘合剂聚合物片的厚度为25 μ m至3mm。

3. 根据权利要求1所述的垫圈,其中所述导电基底的厚度为0.2至1mm。

4. 根据权利要求1所述的垫圈,其中所述导电基底包括选自由以下材料组成的组中的一种:导电织物、经过传导性处理的织物、金属箔、金属膜以及通过用聚合物树脂对导电网进行涂布而制备的导电网膜。

5. 根据权利要求1所述的垫圈,其中所述导电填料的含量,基于100重量份的所述粘合剂聚合物树脂,为5至500重量份。

6. 根据权利要求1所述的垫圈,其中所述聚合物树脂包括通过共聚含C1至C14烷基的丙烯酸烷基酯单体与极性共聚单体所获得的聚合物。

7. 根据权利要求6所述的垫圈,其中所述丙烯酸烷基酯单体包括选自由以下物质组成的组中的一种:(甲基)丙烯酸丁酯,(甲基)丙烯酸己酯,(甲基)丙烯酸正辛酯,(甲基)丙烯酸异辛酯,(甲基)丙烯酸2-乙基-己酯,(甲基)丙烯酸异壬酯,丙烯酸异辛酯,丙烯酸异壬酯,丙烯酸2-乙基-己酯,丙烯酸癸酯,丙烯酸十二烷基酯,丙烯酸正丁酯以及丙烯酸己酯。

8. 根据权利要求6所述的垫圈,其中所述极性共聚单体包括选自由以下物质组成的组中的一种:丙烯酸,衣康酸,丙烯酸羟烷基酯,丙烯酸氰基烷基酯,丙烯酰胺,取代的丙烯酰胺,N-乙烷基吡咯烷酮,N-乙烷基己内酰胺,丙烯腈,氯乙烯以及邻苯二甲酸二烯丙酯。

9. 根据权利要求6所述的垫圈,其中所述丙烯酸烷基酯单体与所述极性共聚单体之间的重量比为99-50:1-50。

10. 根据权利要求1所述的垫圈,其中所述导电填料选自由以下材料组成的组:贵金属;非贵金属;镀贵金属的贵金属或非贵金属;镀非贵金属的贵金属和非贵金属;镀贵金属或非贵金属的非金属;导电非金属;导电聚合物;以及它们的混合物。

11. 根据权利要求10所述的垫圈,其中:

所述贵金属包括金、银、铂;

所述非贵金属包括铜、锡、铝和镍;

所述镀贵金属的贵金属或非贵金属包括镀银的铜、镍、铝、锡和金;

所述镀非贵金属的贵金属和非贵金属包括镀镍的铜和银;

所述镀贵金属或非贵金属的非金属包括镀银或镍的石墨、玻璃、陶瓷、塑料、弹性体和云母;

所述导电非金属包括碳黑和碳纤维;以及:

导电聚合物包括聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚硫化氮、聚对亚苯、聚苯硫醚以及聚对苯乙炔。

12. 根据权利要求 1 所述的垫圈,其中所述导电填料的平均粒度为 0.250 至 250 μm 。
13. 根据权利要求 1 所述的垫圈,其中所述导电填料包括镍涂布的石墨纤维以及细丝状镍粒子,其长度为 10 至 200 μm ,厚度为 5 至 20 μm 。
14. 根据权利要求 1 所述的垫圈,其中所述导电填料还包括选自以下物质组成的组中的至少一种:导热填料、阻燃填料、抗静电剂、发泡剂和聚合物中空微球。
15. 一种制备垫圈的方法,所述垫圈包括导电基底以及具有电导率并在所述导电基底上排列的粘合剂聚合物片,所述方法包括:
 - 通过将用于形成粘合剂聚合物树脂的单体与导电填料混合制备混合物;
 - 将所述混合物加工成片状;
 - 在所述片的两个表面同时排列具有掩模图案的掩模,并通过使光穿过所述掩模照射到所述片上使所述粘合剂聚合物树脂进行光聚合,从而制备所述粘合剂聚合物片,其中所述导电填料在所述粘合剂聚合物树脂的纵向和横向两个方向上排列,而且在所述片的整个区域内彼此电连接;以及
 - 将所述粘合剂聚合物片排列到所述导电基底的一个表面上。
16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中将所述单体与所述导电填料混合包括:
 - 通过部分聚合用于形成所述粘合剂聚合物树脂的单体形成聚合物浆料;以及
 - 将所述导电填料加到通过部分聚合所述单体获得的所述聚合物浆料中。
17. 根据权利要求 15 所述的方法,其中所述具有掩模图案的掩模包括网状网、格子、具有预定掩模图案的防粘片或通过用聚合物树脂对电电网进行涂布而制备的导电网膜。
18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述防粘片的厚度为 5 μm 至 2mm。
19. 根据权利要求 15 所述的方法,其中所述粘合剂聚合物树脂包括丙烯酸类聚合物树脂。

具有弹性和粘性的电磁波屏蔽垫圈

背景技术

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有弹性和粘性的电磁波屏蔽垫圈及其制备方法。更具体地说,本发明涉及一种电磁波屏蔽垫圈,其中,具有电导率的粘合剂聚合物片设置在导电基底的纵向和横向,使得该电磁波屏蔽垫圈具有冲击和振动吸收特性以及粘性。

[0002] 现有技术的具体实施方式

[0003] 多种电子设备的电路中产生的多种有害电子波或电磁波可导致其电子器件的外围电子设备或元件故障、电子设备性能衰减、图像质量降低,并产生噪音、缩短其电子器件或元件的寿命、并且可导致电子产品的缺陷。为了屏蔽这些有害电子波和电磁波,已研制出了多种电子波和电磁波屏蔽材料。例如,这些屏蔽材料包括:金属板、镀金属织物、导电涂料、导电带材或被赋予传导性的聚合物型弹性体。

[0004] 目前使用垫圈来屏蔽电子/电磁波。然而,此类垫圈必须不仅具有电子波和电磁波屏蔽功能,还必须具有弹性,这样才能够紧密组装电子设备的多种电子元件,并吸收冲击和振动。

[0005] 因此,被赋予传导性的聚合物型弹性体片通常用作垫圈。

[0006] 例如,可在聚氨酯泡沫两面上层合织物或塑料膜,在聚氨酯泡沫中赋予电导率,以便将聚氨酯泡沫用作电磁波屏蔽垫圈(参见美国专利 No. 3, 755, 212、No. 3, 863, 879、No. 4, 216, 177 和 No. 5, 859, 081)。具有织物或塑料膜的聚氨酯泡沫是仅具有表面电导率的电磁波屏蔽材料,其单位体积电导率很小,因此这种电磁波屏蔽材料仅当需要表面电导率时使用。

[0007] 通常,将导电的炭黑、石墨、金、银、铜、镍或铝的细小粉末直接加到聚合物型弹性体,以便在聚合物型弹性体中赋予垂直单位体积电导率。

[0008] 也就是说,制备聚合物型弹性体时,导电炭黑、石墨、金、银、铜、镍或铝的细小金属粉末作为导电填料均匀地分布在聚合物型弹性体中。然而,为了用这些导电填料将传导性赋予聚合物型弹性体,这些导电填料粒子必须在聚合物型弹性体中形成连续的通道。也就是说,金属粒子或炭黑粒子必须彼此紧密接触,使得电子能沿着这些导电粒子移动。例如,如为了获得电导率,将炭黑与氨基甲酸乙酯树脂混合,炭黑用量相对于氨基甲酸乙酯树脂为 15 重量%到 30 重量%。为了获得优异的电导率,炭黑的用量大于 40 重量%。然而,在这些情况下,不仅难以使炭黑粒子分布均匀,而且氨基甲酸酯树脂的熔融粘弹性被降低,从而填料粒子有可能彼此粘连在一起,进而显著增加粘度。其结果是,无法发泡,产品比重增加,同时产品性能劣化,这导致产品的冲击和振动吸收性能降低。同时,为了获得电导率,当使用金属粉末时,与使用炭黑的情况相比,金属粉末的用量需增加 2 到 3 倍。在这种情况下,金属粉末的分散性降低,以及混合物比重增加。

[0009] 如上所述,由于制备过程困难以及产品性能降低,必须限制导电材料的用量。因此存在相对大的体积电阻,从而难以获得所需的垂直单位体积电导率。其结果是,根据混合导

电填料与聚合物树脂的常规制备方法,难以获得传导性以及冲击和振动吸收特性优异的聚合物型弹性体、电磁波屏蔽材料、或者电磁波屏蔽垫圈。

[0010] 另一种常规制备方法是,在硅片中加入大量(超过70重量%)的填料来使硅片获得传导性。然而,该常规制备方法过量使用了填料,这可能增加制备成本。赋予聚合物树脂或聚合物弹性体传导性的常规方法的实例公布于日本专利特开平9-000816和特开2000-077891以及美国专利No. 6,768,524、No. 6,784,363和No. 4,548,862。

[0011] 此外,由于常规的导电弹性体无粘性,如果由常规导电弹性体制成的垫圈施加到电子器具,则在产品组装前该垫圈可能不易固定到电子器具。因此,必须在导电弹性体上另外涂敷粘合剂或必须使用粘合带(例如双面粘合带),以使导电弹性体固定到电子器具。

[0012] 也就是说,尚未研制出具有冲击和振动吸收特性和单位体积电导率以及弹性高、硬度低、永久压缩变形率低的垫圈。此外,也尚未研制出具有自粘特性的垫圈。

发明内容

[0013] 为了解决现有技术中发生的上述问题,本发明的发明人进行了调查与研究,以将表面电导率和单位体积电导率赋予具有粘性的聚合物型弹性体,使得该聚合物型弹性体可用作电磁波屏蔽垫圈的材料。

[0014] 因此,本发明的发明人研制出了能够同时在粘合剂聚合物树脂的纵向和横向在粘合剂聚合物树脂中赋予的方法。如果该粘合剂聚合物树脂用作垫圈的材料,有可能在不降低垫圈特性的条件下,方便地获得具有冲击和振动吸收特性、所需的表面电导率和单位体积电导率的电磁波屏蔽垫圈。

[0015] 因此,本发明的目的是为了提供电磁波屏蔽垫圈,在不降低垫圈特性的条件下,这种垫圈便于制备、具有冲击和振动吸收特性和粘性、所需的表面电导率和单位体积电导率。

[0016] 本发明的另一个目的是为了提供制备上述垫圈的方法。

[0017] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供具有弹性和粘性以及电磁波屏蔽功能的垫圈。

[0018] 详细地说,该垫圈包括导电基底;以及粘合剂聚合物片,其具有电导率并在导电基底上排列。其中该粘合剂聚合物片包括粘合剂聚合物树脂以及分布在粘合剂聚合物树脂内的导电填料,而且导电填料在粘合剂聚合物树脂中的纵向和横向都排列,而且在该粘合剂聚合物片的整个区域内彼此电连接。

[0019] 根据本发明的另一个方面,提供制备垫圈的方法。详细地说,本发明提供制备导电垫圈的方法,所述垫圈具有弹性和粘性并包括导电基底,以及具有电导率并且在导电基底上排列的粘合剂聚合物片,该制备方法包括以下步骤:通过混合用于形成粘合剂聚合物树脂的单体和导电填料制备混合物;将该混合物加工成片状;使具有掩模图案的掩模在片的两个表面都排列,并通过使光照射到片上穿过掩模使粘合剂聚合物树脂进行光聚合,从而制备粘合剂聚合物片,其中导电填料在粘合剂聚合物树脂的纵向和横向都排列,而且在该片的整个区域内彼此电连接;以及使该粘合剂聚合物片在该导电基底的一个表面上排列。

附图说明

[0020] 本发明的上述和其它对象、特征和优点通过以下结合附图时进行的详细说明将变

得更加明显,所述附图中:

[0021] 图 1 为示出根据本发明一个实施例的在粘合剂聚合物片中排列的填料的示意图;

[0022] 图 2a 为示出根据本发明一个实施例的用作垫圈材料的粘合剂聚合物片的照相图;

[0023] 图 2b 为通过 SEM(扫描电镜)拍摄的照相图,该照相图示出根据本发明一个实施例的粘合剂聚合物片以及在其中排列的填料的剖面形状;

[0024] 图 2c 为通过 SEM 拍摄的照相图,该照相图示出根据本发明一个实施例的粘合剂聚合物片的上表面以及在其中排列的填料;

[0025] 图 3a 为示出根据本发明另一个实施例的采用纤维导电填料的粘合剂聚合物片的照相图;

[0026] 图 3b 为通过 SEM 拍摄的照相图,该照相图示出根据本发明另一个实施例的粘合剂聚合物片的剖面形状;

[0027] 图 3c 为通过 SEM 拍摄的照相图,该照相图示出根据本发明另一个实施例的粘合剂聚合物片的上表面以及暴露于外部时的粘合剂聚合物片上排列的填料;

[0028] 图 4 为示出根据本发明一个实施例的防粘片图案的示意图;

[0029] 图 5a 和 5b 为示出根据本发明一个实施例的填料的排列在光照时发生变化的示意图;

[0030] 图 6a 为示出包括以下步骤的工艺过程的示意图:制备粘合剂聚合物片;将该粘合剂聚合物片与导电基底结合;以及按照垫圈形式卷绕所得的结构;

[0031] 图 6b 为示出根据图 6a 所示工艺卷绕的垫圈的示意图;

[0032] 图 7a 为示出根据本发明一个实施例的垫圈结构的示意图,其中该垫圈包括用粘合剂聚合物片形成的导电基底;

[0033] 图 7b 为示出根据本发明另一个实施例的垫圈的结构示意图,其中该垫圈包括用粘合剂聚合物片形成的导电基底以及设置在该粘合剂聚合物片上的防粘片;

[0034] 图 8a 为示出导电网膜制备过程的示意图;

[0035] 图 8b 为示出采用导电网膜制备垫圈的过程的示意图;以及

[0036] 图 9 示出使用导电网膜制备的垫圈的剖视图。

具体实施方式

[0037] 以下将详细说明本发明的优选的实施例。

[0038] 根据本发明所述的垫圈包括导电基底 600;以及粘合剂聚合物片 100,其具有电导率并在导电基底 600 上排列。由于导电基底 600 在其纵向 140 和横向 130 都具有传导性,因此有可能提供在其纵向 140 和横向 130 都具有传导性的垫圈。

[0039] 在根据本发明的垫圈中,导电基底 600 支承粘合剂聚合物片 100 并具有约 0.02mm 至 1mm 的厚度。

[0040] 粘合剂聚合物片 100 在本发明的垫圈中赋予粘性和弹性以及电导率,使得该垫圈具有电磁波屏蔽功能。粘合剂聚合物片 100 中含有的一些填料 120 在粘合剂聚合物片 100 的纵向 140 排列。也就是说,如图 1 至 4b 所示,一些填料 120 在 z-轴方向排列,因此,粘合剂聚合物片 100 中在 z-轴方向可能出现断裂。这种情况下,粘合剂聚合物片 100 的弹性减

弱,使得垫圈的弹性也减弱,从而降低该垫圈的冲击吸收功能。因为这个原因,粘合剂聚合物片 100 在导电基底 600 上排列,以防止出现断裂。

[0041] 导电基底 600 具有柔性片结构并且优选地由具有电导率的材料制成。虽然本发明并未具体限制导电基底 600 的类型,但导电基底 600 可包括选自以下材料组成的组中的一种:导电织物、导电无纺布、经过传导性处理的织物、经过传导性处理的无纺布、金属箔以及金属膜。

[0042] 在本发明的一个实施例中,可起到掩模图案 310 作用的导电网 800 膜 850 可用作导电基底 600。该导电网 800 膜 850 可通过用聚合物树脂对导电网 800 进行涂布来制备(参见图 8a)。在导电网 800 膜 850 内,导电网 800 阻止光 450 从其处通过,因此可起到掩模图案 310 的作用;并且导电网 800 因为具有传导性,可起到导电基底 600 的作用。也就是说,导电网 800 膜 850 选择性地屏蔽光 450 通过,以实现选择性光聚合,然而,导电网 800 膜 850 在光聚合之后不被移除,而是结合到粘合剂聚合物片 100 中以形成垫圈。

[0043] 防粘涂层可涂敷到此处尚未形成粘合剂聚合物片 100 的导电基底 600 的一个表面上。也就是说,粘合剂聚合物片 100 设置在此处尚未涂敷防粘涂层的导电基底 600 的另一个表面上。因此,如图 6a 所示,包括导电基底 600 以及在导电基底 600 上排列的粘合剂聚合物片 100 的垫圈可按照卷筒形式制备。由于导电基底 600 的一个表面涂有防粘涂层,因为这个涂有防粘涂层的表面,按照卷筒形式制备的垫圈很容易被释放。

[0044] 在本发明的一个例示性实施例中,防粘片 300 可层合到粘合剂聚合物片 100 的一个表面上,所述表面不接触导电基底 600(见图 7b)。与防粘片 300 结合的垫圈在其不使用时以卷筒形式保存。如果需要使用垫圈,将防粘片 300 从垫圈移除,从而可将垫圈施加到对象或产品。

[0045] 在本发明的另一个例示性实施例中,可应用双程处理。也就是说,产品可以制备为使防粘片 300 层合到粘合剂聚合物片 100 的两个表面上的状态,需要时,可以在移除防粘片 300 后,将导电基底 600 层合到粘合剂聚合物片 100 的一个表面上。

[0046] 根据本发明的垫圈,粘合剂聚合物片 100 包括粘合剂聚合物树脂以及分布在该粘合剂聚合物树脂表面和内部的导电填料 120。该导电填料 120 在粘合剂聚合物片 100 的横向 130(x-y 平面)和纵向 140(z-轴方向)都排列,并彼此电接触,从而在粘合剂聚合物片 100 的整个区域上形成导电网,这样,粘合剂聚合物片 100 可在其横向 130 和纵向 140 上都具有电导率。这样,导电填料 120 在粘合剂聚合物树脂内形成导电网(见图 1, 2b, 3b 和 5b)。

[0047] 例如,丙烯酸基聚合物可用作粘合剂聚合物树脂的聚合物型组分。具体地讲,可通过光聚合反应获得的可光聚合丙烯酰基聚合物可用作粘合剂聚合物树脂的聚合物型组分。导电填料 120 在粘合剂聚合物树脂内在水平和垂直方向排列。为了实现这样的排列,优选地使用可光聚合丙烯酰基聚合物,因为光聚合反应的过程中可以确保导电填料 120 的移动性。

[0048] 根据本发明的一个实施例,通过聚合可光聚合单体获得的聚合物可用作粘合剂聚合物树脂的聚合物型组分。所述可光聚合单体包括具有 C1 至 C14 烷基的丙烯酸烷基酯单体。

[0049] 该丙烯酸烷基酯单体包括但不限于(甲基)丙烯酸丁酯,(甲基)丙烯酸己酯,(甲基)丙烯酸正辛酯,(甲基)丙烯酸异辛酯,2-乙烷基-(甲基)丙烯酸己酯,或(甲基)丙

烯酸异壬酯。此外,丙烯酸烷基酯单体还包括丙烯酸异辛酯,丙烯酸异壬酯,2-乙烷基-丙烯酸己酯,丙烯酸癸酯,丙烯酸十二酯,丙烯酸正丁酯,或丙烯酸己酯。

[0050] 虽然丙烯酸烷基酯单体可单独使用,但丙烯酸烷基酯单体通常与具有不同于该丙烯酸烷基酯单体的极性的共聚单体共聚,以形成粘合剂聚合物树脂。

[0051] 此时,丙烯酸烷基酯单体和具有上述极性的共聚单体的比例没有具体的限制。例如,可采用 99-50 : 1-50 的重量比。具有上述极性的共聚单体被分类为具有加极性的共聚单体和具有正极性的共聚单体。共聚单体和丙烯酸烷基酯单体之比可根据其极性而有差别。

[0052] 具有上述极性的共聚单体包括但不限于丙烯酸,衣康酸,丙烯酸羟烷基酯,丙烯酸氰基烷基酯,丙烯酰胺,或取代的丙烯酰胺。此外,极性低于上述组分的共聚单体包括 N-乙炔基吡咯烷酮, N-乙炔基己内酰胺,丙烯腈,氯乙烯,或邻苯二甲酸二烯丙基酯。

[0053] 具有上述极性的共聚单体在提高聚合物树脂的粘合力的条件下在聚合物树脂内赋予粘性和附着性。

[0054] 根据本发明,在按照使电流可通过导电网流动的方式形成导电网的条件下,用于向粘合剂聚合物片 100 中赋予电导率的导电填料 120 在粘合剂聚合物树脂的水平和垂直方向都排列。图 1 和图 5b 示出导电填料 120 的排列方式。

[0055] 根据本发明的一个实施例,导电填料 120 的含量为,每 100 重量份的粘合剂聚合物树脂含 5 至 500 重量份的导电填料。根据本发明的另一个实施例,导电填料 120 的含量为,每 100 重量份的粘合剂聚合物树脂含 20 至 150 重量份的导电填料。

[0056] 导电填料的种类无具体限制,任何能够赋予电导率的导电填料都可使用。

[0057] 可使用的导电填料包括贵金属;非贵金属;镀贵金属的贵金属或非贵金属;镀非贵金属的贵金属和非贵金属;镀贵金属或非贵金属的非金属;导电非金属;导电聚合物;以及它们的混合物。更具体地讲,导电填料可包括贵金属(例如金、银、铂);非贵金属(例如镍、铜、锡、铝和镍);镀贵金属的贵金属或非贵金属(例如镀银的铜、镍、铝、锡或金);镀非贵金属的贵金属和非贵金属(例如镀镍的铜或银);镀贵金属或非贵金属的非金属(例如镀银或镍的石墨、玻璃、陶瓷、塑料、弹性体、或云母);导电非金属(例如炭黑或碳纤维);导电聚合物(例如聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚硫化氮、聚对苯、聚苯硫醚或聚对苯乙炔);以及它们的混合物。

[0058] 该填料在形式上广义地分类为“颗粒”,但该形式的具体形状对本发明来说并非视为关键,并且可包括用于制备或配制本文常规涉及的地类型的导电材料的任何形状,包括中空或实心微球、弹性气球、小片、小板块、纤维、棒、不规则形状粒子或它们的混合物。

[0059] 相似地,填料的粒度也并非视为关键,并可以具有或窄或宽的分布或范围,但在本发明的一个例示性实施例中,将在约 0.250-250 μm 之间,在另一个例示性实施例中,在约 1-100 μm 之间。

[0060] 具体地讲,当垫圈施加到金属壳体而非塑料壳体时,优选地将涂镍金属用作导电填料 120。例如,将涂镍石墨纤维用作导电填料 120。与塑料壳体不同,在金属壳体与导电填料 120 之间的接触表面处可能发生腐蚀。这种腐蚀称作“电偶腐蚀”,当两种具有不同特性的金属彼此接触时,其中一种金属促进另一种金属的氧化,就会发生这种腐蚀。电偶腐蚀又称“异种金属接触腐蚀”,如果不同种金属彼此接触,腐蚀速度可能很快。例如,如果铝管与

铜管在水中连接,由于铝具有相对较低的用于氧化和还原的电极电势,铝管表面容易腐蚀。相反,由于相对于氢离子的还原,铜在其表面处具有相对较低的超电势,因此铜能促进铝的腐蚀。然而,镍对于电偶腐蚀是稳定的,因此,优选地使用涂镍填料以防止电偶腐蚀。

[0061] 同时,纤维填料具有细纹形状,因此,当纤维填料以水平方向在粘合剂聚合物片 100 上排列时,也就是说,当纤维在粘合剂聚合物片 100 的 x-y 平面上排列时,填料导致的粘合剂聚合物片 100 的弹性和可塑性的损失可降到最低。

[0062] 因此,根据本发明的一个实施例,优先使用涂镍石墨纤维或细丝状镍粒子作为导电填料 120。优选地,涂镍石墨纤维或细丝状镍粒子的长度为约 10 至 200 μm ,厚度为约 5 至 20 μm 。

[0063] 为了获得适应垫圈的特性,粘合剂聚合物片 100 可包括至少一种其它填料。只要填料不对粘合剂聚合物片 100 的特性和实用性施加不良影响,本发明不会特别限制其它类型的填料。例如,其它填料包括但不限于导热填料、阻燃填料、抗静电剂、发泡剂或聚合物中空微球。

[0064] 根据本发明,其它填料 120 的含量为,每 100 重量份的聚合物型组分含 100 重量份的其它填料。此外,粘合剂聚合物片 100 可包括其它粘合剂,例如聚合引发剂、交联剂、光引发剂、颜料、抗氧化剂、UV- 稳定剂、分散剂、消泡剂、增稠剂、增塑剂、增粘树脂、硅烷耦合剂或上光剂。

[0065] 根据本发明的垫圈,粘合剂聚合物片 100 的特性,尤其是粘合剂聚合物片 100 的粘性,可根据交联剂的量进行调整。根据本发明的一个实施例,交联剂的含量为,每 100 重量份的粘合剂聚合物树脂含 0.05 至 2 重量份的交联剂。交联剂包括多官能丙烯酸酯,例如 1,6- 己二醇二丙烯酸酯、三甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、1,2- 乙二醇二丙烯酸酯、或 1,12- 十二烷二醇丙烯酸酯。然而,本发明不限于上述物质。

[0066] 此外,可在制备粘合剂聚合物片 100 时使用光引发剂。粘合剂聚合物树脂的聚合程度可根据光引发剂的量进行调整。根据本发明的一个实施例,光引发剂含量为,每 100 重量份的粘合剂聚合物树脂含 0.01 至 2 重量份的光引发剂。本发明可用的光引发剂包括 2,4,6- 三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、二(2,4,6- 三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦, α , α - 甲氧基- α - 羟苯乙酮、2- 苯甲酰-2(甲氨基)-1-[4-(4- 吗啉基)苯基]-1- 丁酮、或 2,2- 甲氧基 2- 苯基苯乙酮。然而,本发明不限于上述光引发剂。

[0067] 根据本发明的一个实施例,垫圈可通过将粘合剂聚合物片 100 层合到导电基底 600 上获得,并且,粘合剂聚合物片 100 可通过上述单体聚合反应制备。具体地说,用于形成粘合剂聚合物树脂的单体与用于赋予传导性的导电填料 120 混合,然后根据需要加入填料或粘合剂。之后,使上述组分聚合,从而形成粘合剂聚合物树脂。

[0068] 根据本发明的另一个实施例,垫圈可通过使用可起到掩模图案 310 和导电基底 600 作用的导电网 800 膜 850 获得,该导电网 800 膜 850 在光聚合反应期间结合到粘合剂聚合物片 100 中,因此仅用一个步骤制备垫圈。

[0069] 根据本发明的实施例,提供了具有弹性和粘性的导电垫圈的制备方法,该垫圈包括导电基底 600; 以及具有电导率的粘合剂聚合物片 100,其形成于导电基底 600 上。具体地说,该方法包括以下步骤:

[0070] 通过用于制备粘合剂聚合物树脂的单体与导电填料 120 混合制备混合物;

[0071] 将混合物加工成片状；

[0072] 在该片状混合物的两个表面处排列具有掩模图案 310 的掩模，并通过使光 450 穿过掩模照射到片上使粘合剂聚合物树脂进行光聚合，从而制备粘合剂聚合物片 100，其中在片的整个区域被电连接的条件下，导电填料 120 在粘合剂聚合物树脂的纵向 140 和水平方向 130 排列；以及

[0073] 将粘合剂聚合物片 100 层合到导电基底 600 的一个表面上。

[0074] 该方法还可包括加入聚合反应引发剂和交联剂的步骤。

[0075] 为了使粘合剂聚合物片 100 在其横向 130 和纵向 140 上都具有传导性，在聚合过程中可利用填料 120 的移动性。具体地讲，可以采用光聚合反应来利用填料 120 的移动性。

[0076] 为此，根据本发明，将用于形成粘合剂聚合物树脂的单体与导电填料 120 混合后，通过用光 450 照射到混合物上来进行光聚合反应。此时，光 450 局部照射到混合物表面上。根据上述方法，导电填料 120 可在部分聚合用于形成粘合剂聚合物树脂的单体后加入，其加入方式使得导电填料 120 能够均匀地分散到用于制备聚合物树脂的组分中。

[0077] 根据本发明实施例，为了有利于导电填料 120 的分散和选择性光聚合反应的引发，用于形成粘合剂聚合物树脂的单体被初步聚合成可光聚合聚合物浆料 110 的形式，然后将导电填料 120 和其它添加剂加到可光聚合聚合物浆料 110 中。此后，均匀搅拌上述组分，然后进行聚合和交联处理。

[0078] 因此，根据本发明实施例，通过包括以下步骤的方法制备粘合剂聚合物片 100：

[0079] 通过部分聚合用于形成聚合物的单体形成聚合物浆料 110；

[0080] 将导电填料 120 加到聚合物浆料 110，并均匀混合该混合物；

[0081] 在混合有导电填料 120 的聚合物浆料 110 的表面上排列具有预定掩模图案 310 的掩模；以及

[0082] 使光 450 穿过掩模照射到聚合物浆料 110 表面上，从而对聚合物浆料 110 进行光聚合。然后，将通过上述方法制备的粘合剂聚合物片 100 涂布在导电基底 600 的表面上，从而获得垫圈。

[0083] 这样，可制备用导电填料网形成的粘合剂聚合物片 100，然后，可用粘合剂聚合物片 100 制备垫圈。

[0084] 通过部分聚合方法获得的聚合物浆料 110 的粘度为约 500 至 20,000 厘泊，其适于随后的光聚合处理。此外，在必要时可使用触变材料，例如硅石，以便充分增稠单体，使得单体可以形成浆料。

[0085] 优选地，粘合剂聚合物片 100 在无氧条件下制备。此外，在光聚合过程中，用紫外光 450 进行照射。

[0086] 例如，无氧条件包括无氧室，其中氧气密度低于 1000ppm。也就是说，排列掩模后，在氧气密度低于 1000ppm 的无氧室内，用光 450 照射到聚合物浆料 110 的表面上。为了提供严格的无氧条件，可能将无氧室内的氧气密度调整至低于 500ppm。此外，防粘片 300 可在浆料的两面都排列，以几乎完全屏蔽氧气。在这种情况下，无需使用无氧室。

[0087] 此外，如果掩模图案 310 直接在防粘片 300 上形成，则无需使用掩模。在这种情况下，防粘片 300 用作具有掩模图案 310 的掩模。

[0088] 根据本发明，为了使粘合剂聚合物片 100 在其横向 130 和纵向 140 都具有传导性，

在聚合过程中,可利用填料 120 的移动性。具体地讲,在其中单体尚未彻底固化的浆料态聚合物型组分(下文称为聚合物浆料 110)中加入导电填料 120 之后,用光 450 照射该浆料态聚合物型组分以进行光聚合处理时,光 450 选择性地照射到聚合物浆料 110 的表面上,此方式使得光聚合反应在聚合物浆料 110 表面上选择性地被引发,从而以所需的图案排列导电填料 120。

[0089] 为了实现选择性聚合,可使用带有预定掩模图案 310 的掩模。带有预定掩模图案 310 的掩模包括允许由此穿过光 450 的透光区域以及屏蔽或减弱由此穿过光 450 的光屏蔽区域。该掩模可包括但不限于防粘片 300(其具有预定的掩模图案 310、滤网、网片或晶格。根据本发明实施例,如图 4 所示的具有预定掩模图案 310 的防粘片 300 被优选地用作掩模。

[0090] 防粘片 300 由轻质可渗透材料制成并带有掩模图案 310(见图 4),其具有允许由此穿过光 450 的透光区域以及屏蔽或减弱由此穿过光 450 的光屏蔽区域。防粘片 300 可在片型聚合物浆料 110 的两个表面上都排列。在这种情况下,防粘片 300 可起到氧气屏蔽的作用。掩模上形成的掩模图案 310 可显著减弱透过该掩模的光 450 的量或者屏蔽光 450,这样,掩模下面的聚合物浆料 110 表面上的光聚合速度显著下降或者不引发光聚合反应。

[0091] 虽然防粘片 300 优选地由轻质可渗透材料制成,但是,使用经过防粘涂层处理的或表面能较低的透明塑料制备防粘片 300 也是可以的。例如,防粘片 300 可用聚乙烯膜、聚丙烯膜或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜制备。

[0092] 本发明没有具体限制防粘片 300 的厚度。根据本发明的实施例,使用厚度为约 $5\mu\text{m}$ 至 2mm 的防粘片 300。如果防粘片 300 的厚度小于 $5\mu\text{m}$,则该防粘片 300 的厚度太薄,以至于无法形成掩模图案 310,并且无法将聚合物浆料 110 涂敷到该防粘片 300 上。相反,如果防粘片 300 的厚度超过 2mm ,则聚合物浆料 110 的光聚合非常困难。

[0093] 如果在防粘片 300 上形成掩模图案 310 的方法包括将具有减弱或屏蔽由此穿过光 450 的特点的材料在轻质可渗透材料表面上排列的步骤,则本发明可以不对该方法进行具体限制。例如,可利用印刷方法。印刷方法包括典型的印刷方法,例如丝网印刷方法、使用热传递纸的印刷方法或凹版印刷方法。此外,可在上述印刷方法中使用具有高吸光性的黑色油墨。

[0094] 由于上述掩模图案 310,光 450 不能透过防粘片 300 或透过防粘片 300 的光 450 的量可显著减少,这样,在掩模图案 310 下面的防粘片 300 表面处的光聚合反应不能引发或被减弱(见图 5b)。然而,在掩模图案 310 旁边排列的区域处,在产生自由基的条件下,可发生活跃的光聚合反应。因此,光聚合反应可以从掩模图案 310 以向下的方向进行。此时,由于选择性光聚合反应,停留在聚合反应引发区域内的导电填料 120 被转移到聚合尚未引发的区域。

[0095] 具体地讲,在选择性光聚合过程中,聚合反应从未形成掩模图案 310 的区域引发,因此,停留在上述区域内的导电填料 120 被转移到聚合反应尚未引发的区域(见图 5a)。相反,由于没有在掩模图案 310 下面形成的区域内引发聚合反应,留在上述区域内的导电填料 120 不被转移(见图 5b)。因此,如图 1 所示,在未形成掩模图案 310 的区域,导电填料 120 在粘合剂聚合物片 100 的横向 130(x-y 平面)集中,而在形成掩模图案 310 的区域,导电填料在粘合剂聚合物片 100 的纵向 140(z-轴方向)集中,从而在粘合剂聚合物片 100 的整个区域内形成导电网。因此,导电填料 120 使得粘合剂聚合物片 100 在其横向 130 和纵

向 140 都具有传导性。

[0096] 也就是说,在形成掩模图案 310 的区域,导电填料 120 在粘合剂聚合物片 100 的纵向 140(z-轴方向)排列,而在未形成掩模图案 310 的区域,导电填料在粘合剂聚合物片 100 的横向 130(x-y 平面)排列,从而在粘合剂聚合物片 100 的纵向 140 和横向 130 形成导电网。因此,根据本发明的聚合物树脂可在其纵向 140 具有电导率,因此,其传导性优于常规聚合物树脂,导电填料 120 在常规聚合物树脂内为不规则排列。

[0097] 本发明不具体限制在防粘片 300 上形成的掩模图案 310 的类型。根据本发明的实施例,由掩模图案 310 形成的光屏蔽部分可占防粘片 300 的 1%至 70%。如果光屏蔽区域小于防粘片 300 的 1%,导电填料 120 不能在纵向 140 有效排列。相反,如果光屏蔽区域超过防粘片 300 的 70%,它可以中断光聚合反应。

[0098] 此外,本发明不具体限制用于垫圈的粘合剂聚合物片 100 的厚度。例如,考虑到光聚合反应和导电填料 120 的移动性,粘合剂聚合物片 100 的厚度可为约 25 μm 至 3mm。如果粘合剂聚合物片 100 的厚度小于 25 μm ,可使用性可因粘合剂聚合物片 100 的厚度太薄而降低。相反,如果粘合剂聚合物片 100 的厚度超过 3mm,它可以中断光聚合反应。

[0099] 光 450 具有适合典型光聚合反应的强度。根据本发明的实施例,光 450 具有的强度与紫外光 450 的强度相同。此外,在光聚合过程中,可根据光强度改变光 450 的照射时间。

[0100] 根据本发明的实施例,为了改善垫圈的柔韧性,可通过发泡工艺制备粘合剂聚合物片 100。发泡工艺包括多种发泡方案,例如:通过注入气体发泡剂来机械地分配泡沫、分布中空聚合物微球或者使用热发泡剂。

[0101] 发泡剂包括但不限于水、挥发性有机化合物(例如丙烷、正丁烷、异丁烷、丁烯、异丁烯、戊烷或己烷)和惰性气体(例如氮气、氩气、氙气、氦气、氖气或 CO_2)。此外,发泡剂可包括氯氟烃(CFC)以及氢氯氟烃(HDFC),但它们可导致臭氧损耗。

[0102] 根据本发明的实施例,制备粘合剂聚合物片 100 之后,将粘合剂聚合物片 100 涂布或层合到导电基底 600 上,从而获得垫圈。粘合剂聚合物片 100 的这种涂布操作或层合操作可按如图 6a 所示的方式执行。也就是说,在粘合剂聚合物片 100 两个表面上排列的防粘片 300 之间,在粘合剂聚合物片 100 的一个表面上排列的防粘片 300 被移除。与此同时,在粘合剂聚合物片 100 的移除了防粘片 300 的那一个表面上形成导电基底 600。此外,移除在粘合剂聚合物片 100 另一个表面上排列的防粘片 300 时,将其上形成导电基底 600 的粘合剂聚合物片 100 卷绕在滚轴上,从而制备垫圈,滚轴可从市场购得。

[0103] 在本发明的另一个实施例中,可以应用双程处理工艺。也就是说,商业产品的制成状态可以是:粘合剂聚合物片 100 的两个表面上都层合了防粘片 300,如果用户需要,可在移除防粘片 300 后,将导电基底 600 层合到粘合剂聚合物片 100 的一个表面上。

[0104] 此外,可通过使用能起到掩模图案 310 和导电基底 600 作用的导电网 800 膜 850 来获得垫圈。在这种情况下,垫圈在一个光聚合反应步骤中制备,该步骤使导电网 800 膜 850 结合到粘合剂聚合物片 100 中。在上述垫圈中,导电网 800 膜 850 为导电基底 600。

[0105] 可通过将聚合物树脂涂敷到导电网 800 上来制备导电网 800 膜 850。在导电网 800 膜 850 内,导电网 800 不透光 450,因此可起到掩模图案 310 的作用;并且,该导电网 800 由于具有传导性,因而可起到导电基底 600 的作用。

[0106] 图 8a 示出该导电网 800 膜 850 的制备方法。

[0107] 根据图 8a 所示的一个实施例,导电网 800 放置于防粘衬垫 300 上,在其上涂布浆料状聚合物树脂以涂覆导电网 800,然后在其上层合防粘衬垫 300,并固化浆料状聚合物树脂以形成导电网 800 膜 850。在这种情况下,优选地,通过控制涂层厚度使网在表面上暴露。

[0108] 导电网 800 膜 850 的厚度不受限制,但是,根据本发明的一个实施例,厚度可为约 $5\ \mu\text{m}$ -2mm,根据本发明的另一个实施例,厚度可为约 $20\ \mu\text{m}$ -1mm。

[0109] 制备导电网 800 膜 850 后,一个表面上的防粘衬垫 300 被移除,含导电填料的粘合剂聚合物浆料 110 被涂敷在其上,并且具有掩模图案 310 的防粘衬垫 300 被层合到该聚合物浆料 110 表面上,然后,进行光聚合以形成垫圈,其中导电基底 600 复合在粘合剂聚合物片 100 中(见图 8b)。图 9 示出上述制备好的垫圈的剖视图。

[0110] 根据本发明的垫圈具有粘性和传导特性以及弹性,不使用分离构件,并且可以制备为卷筒形式。此外,该垫圈在其纵向 140 具有优异的传导性,因此,该垫圈具有优异的电磁波屏蔽功能。

[0111] 也就是说,根据本发明的垫圈具有弹性,因此,可保护电子通信设备不受外部冲击或振动的损坏。此外,由于根据本发明的垫圈具有优异的电导率,其可同时屏蔽电子通信设备产生的多种电子波和电磁波,从而提高电子通信设备的功能和性能。具体地讲,根据本发明的垫圈适用于显示装置,例如 LCD 设备和 PDP 设备;以及移动设备,例如移动电话和移动游戏设备。

[0112] 在下文中,将结合实施例、比较例和实验实例详细描述本发明,所述实施例、比较例和实验实例仅出于示例性的目的,并非旨在限制本发明的范围。

[0113] 在以下描述中,“份”是指“重量份”,其基于每 100 重量份的通过聚合反应获得的粘合剂聚合物树脂。

[0114] < 实施例 1 >

[0115] 在体积为 1l 的玻璃反应器内部分聚合 93 份 2-乙基丙烯酸己酯,其为丙烯酸单体;7 份丙烯酸,其为极性单体;以及 0.04 份艳佳固 -651(Irgacure-651)(α , α -甲氧基- α -羟基苯乙酮),其为光引发剂;从而获得 3000 厘泊的浆料。此外,使 100 份 3000 厘泊的浆料与 0.1 份艳佳固 -819(Irgacure-819)[二(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基-氧化膦],其为光引发剂;和 0.65 份 1,6-二丙烯酸 1,6-己二醇酯(HDDA),其为交联剂,并充分搅拌该混合物。然后,使 30 份粒度为 $44\ \mu\text{m}$ 的镀银中空玻璃球(SH230S33,波特工业公司(Potters Industries Inc.))与该混合物混合,作为导电填料,然后充分搅拌该混合物,从而获得聚合物浆料形式的混合物。

[0116] 同时,如图 4 所示,用黑色油墨在厚度为 $75\ \mu\text{m}$ 的透明聚乙烯膜上绘制品格图案,晶格宽度为 $700\ \mu\text{m}$,间距为 1.5mm,从而获得防粘片。

[0117] 然后,从玻璃反应器中挤出聚合物浆料,并且使用辊涂装置将防粘片在聚合物浆料的两个表面都排列,使得聚合物浆料可设置在厚度为约 0.5mm 的防粘片之间。由于防粘片在聚合物浆料的两个表面上都定位,因此可防止聚合物浆料与空气(尤其是氧气)接触。

[0118] 此后,使来自金属卤化物紫外灯的强度为 $5.16\text{mw}/\text{cm}^2$ 的紫外光照射聚合物浆料的两个表面 520 秒,以此获得粘合剂聚合物片。图 2a 至 2c 为用 SEM(扫描电镜)拍摄的照相图,所述照相图示出通过实施例 1 制备的粘合剂聚合物片的剖面形状和上表面。如图 2a 至 2c 所示,在未形成掩模图案的区域,导电填料在粘合剂聚合物片的横向(x-y 平面)排列,而

在没有形成掩模图案的区域,导电填料在粘合剂聚合物片的纵向(z-轴方向)排列,从而在粘合剂聚合物片的整个区域(x-y方向和z-方向)形成导电网。

[0119] 制备粘合剂聚合物片之后,将该粘合剂聚合物片涂布到导电基底上。使用厚度为60 μm的镀镍/铜聚对苯二甲酸乙二醇酯织物作为垫圈的导电基底。在涂布过程中,如图6a所示,在粘合剂聚合物片的一个表面上排列的防粘片被移除。同时,在防粘片被移除的粘合剂聚合物片的那一个表面上排列导电基底。此后,在移除粘合剂聚合物片的另一个表面上的防粘片时,将其上形成了导电基底的粘合剂聚合物片卷绕在滚轴上,从而形成垫圈。

[0120] < 实施例 2 >

[0121] 实施例 2 的执行方式与实施例 1 相同,不同的是,60 份得自美科公司 (Sulzer Metco Inc.) 的镀镍石墨纤维被用作导电填料来制备垫圈。图 6a 至 6c 为用 SEM(扫描电镜)拍摄的照相图,所述照相图示出通过实施例 2 制备的粘合剂聚合物片的剖面形状和上表面。

[0122] < 实施例 3 >

[0123] 实施例 3 的执行方式与实施例 2 相同,不同的是,镀镍/铜导电织物被用作导电基底来制备垫圈。

[0124] < 比较性实施例 1 至 3 >

[0125] 以与实施例 1 至 3 相同的方式执行比较例 1 至 3 以制备垫圈,不同的是,在紫外光照射步骤中,不在防粘片上形成掩模图案。

[0126] < 比较性实施例 4 >

[0127] 以与实施例 2 相同的方式执行比较例 4 以制备垫圈,不同的是,不使用导电基底。

[0128] < 实验性实施例 1 > (电阻测量)

[0129] 根据 MIL-G-83528B(标准)的表面探针法(surface probe scheme),通过使用吉时利 580 微欧计(Kiethely 580micro-ohmmeter),测量通过实施例 1 和 2 以及比较例 1 和 2 制备的垫圈的体积电阻。结果如表 1 所示。

[0130] < 实验性实施例 2 > (粘合力测试)

[0131] 将铝层合到通过上述实施例和比较例制备的垫圈后,测量 90° 方向上对钢的粘合力。超过 30 分钟之后,分别测量 25°C 和 100°C 的温度下粘合力的变化。结果如表 1 所示。

[0132] [表 1]

[0133]

		实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 1
体积电阻(Ω)		0.04	0.07	超出量程	超出量程
粘合力 (gf/in)	25°C	1065	975	1219	991
	100°C	2457	2111	2643	2313

[0134] 如表 1 所示,根据本发明实施例制备的垫圈的粘合力等同于或类似于根据本发明比较例制备的垫圈,同时表现出更优异的传导性。也就是说,比较例表现出量程之外的体积电阻,而本发明的实施例可显著降低体积电阻。

[0135] < 实验性实施例 3 > (拉伸强度)

[0136] 使用拉伸强度测试仪,测量根据实施例 1 至 3 以及比较例 1 至 4 制备的垫圈的拉伸强度。结果如表 2 所示。

[0137] [表 2]

[0138]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
拉伸强度	8.1kgf	6.8kgf	7.1kgf	0.4kgf	0.4kgf	0.45kgf	0.41kgf

[0139] 如表 2 所示,根据本发明实施例制备的垫圈表现出的拉伸强度优于根据比较例制备的垫圈。

[0140] 如上文所述,根据本发明的垫圈包括在导电基底上排列的含有导电填料的粘合剂聚合物片,其中导电填料在粘合剂聚合物片的纵向以及横向排列,因此,该垫圈在其纵向具有优异的传导性。因此,根据本发明的垫圈表现出优异的冲击和振动吸收特性以及电磁波屏蔽功能。所以,如果将本发明的垫圈用作电子器具的衬垫,则该垫圈能有效地保护安装在该电子器具内的电子元件。此外,该垫圈具有自粘特性,因此,该垫圈可方便地用于组装电子器具的多种部件。

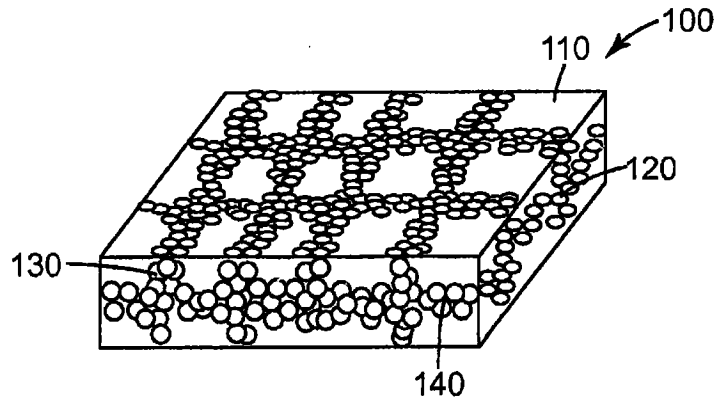


图 1

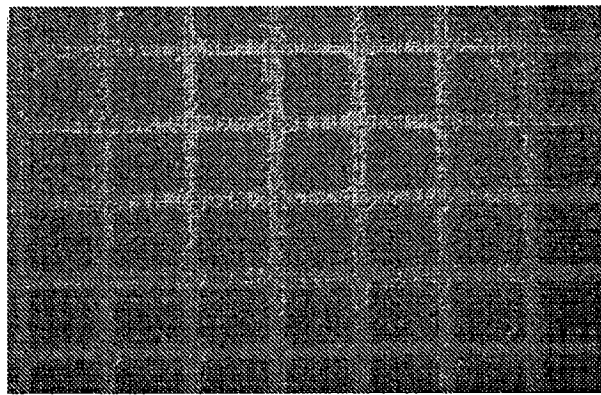


图 2a

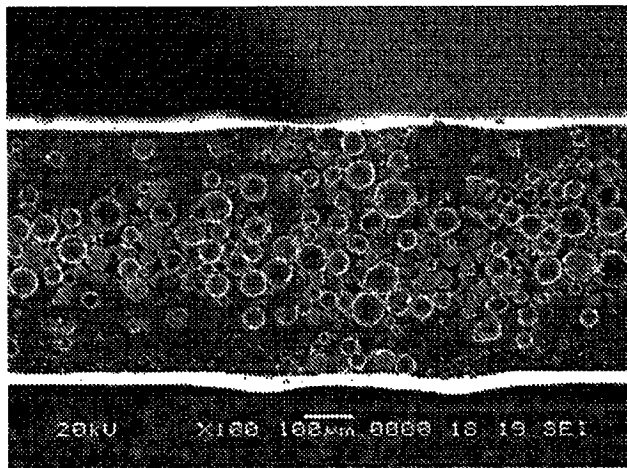


图 2b

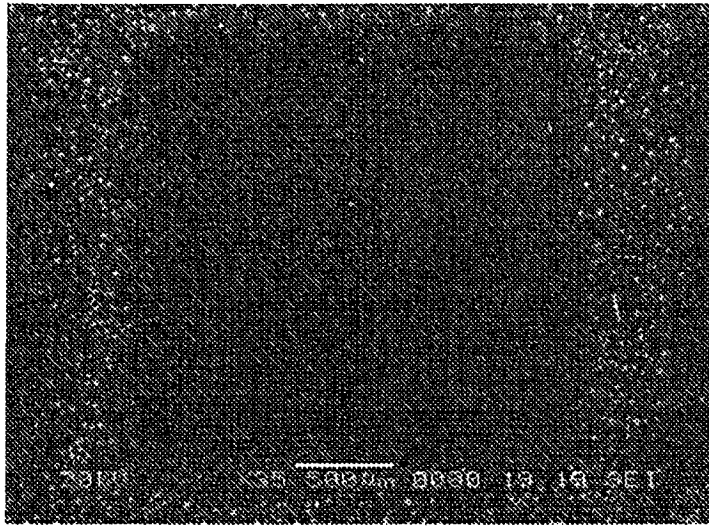


图 2c

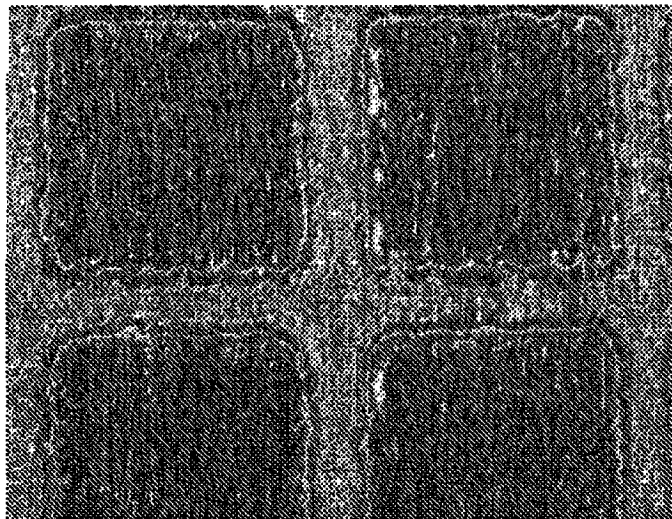


图 3a

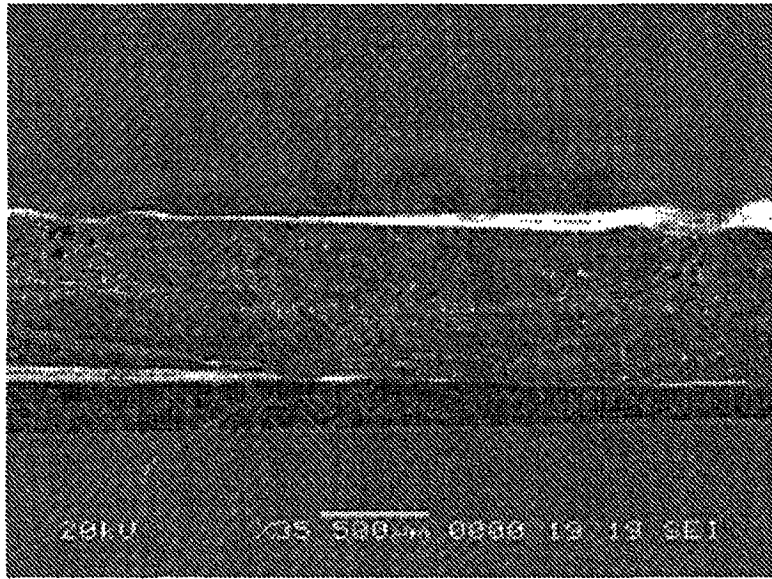


图 3b

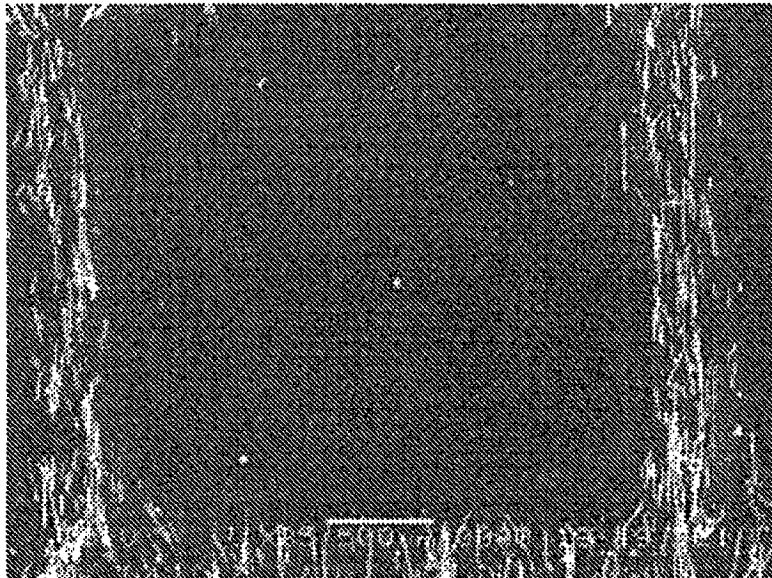


图 3c

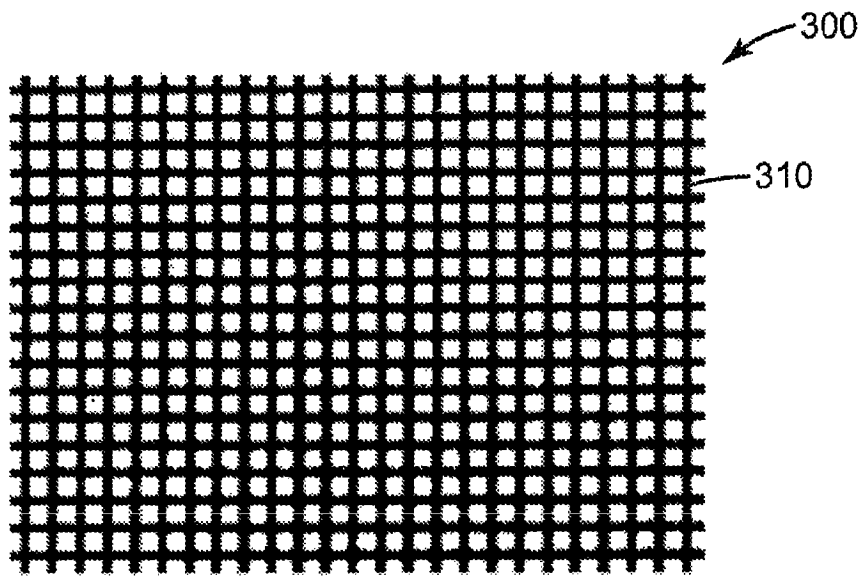


图 4

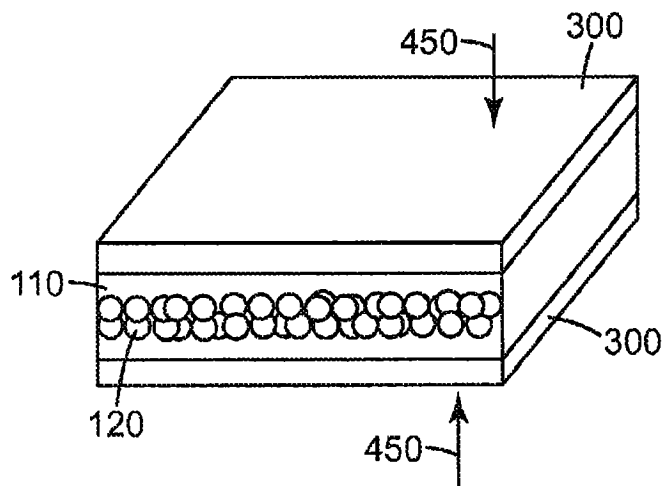


图 5a

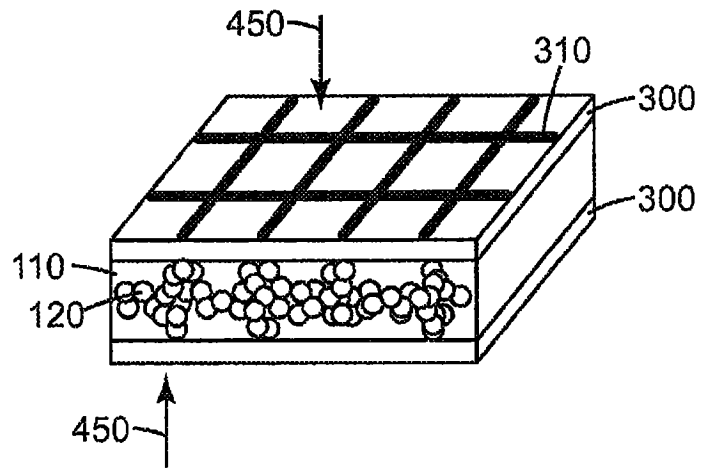


图 5b

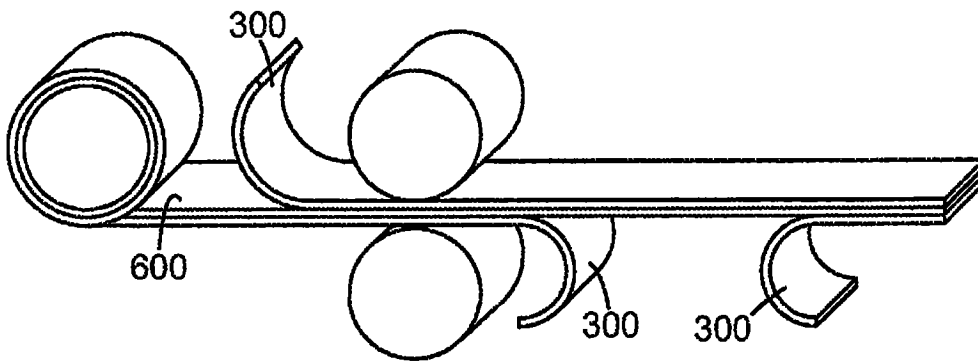


图 6a

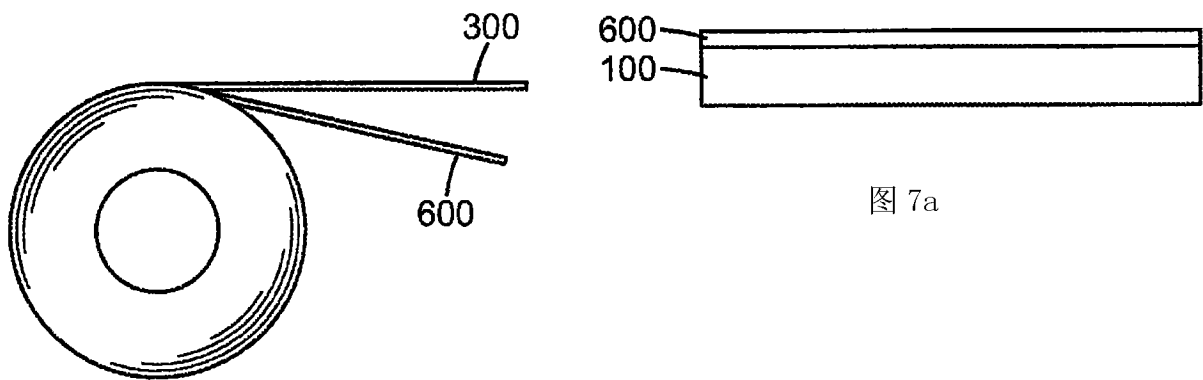


图 7a

图 6b

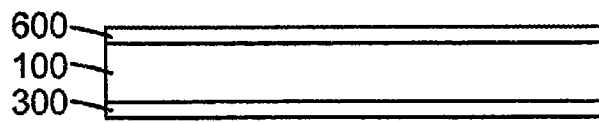


图 7b

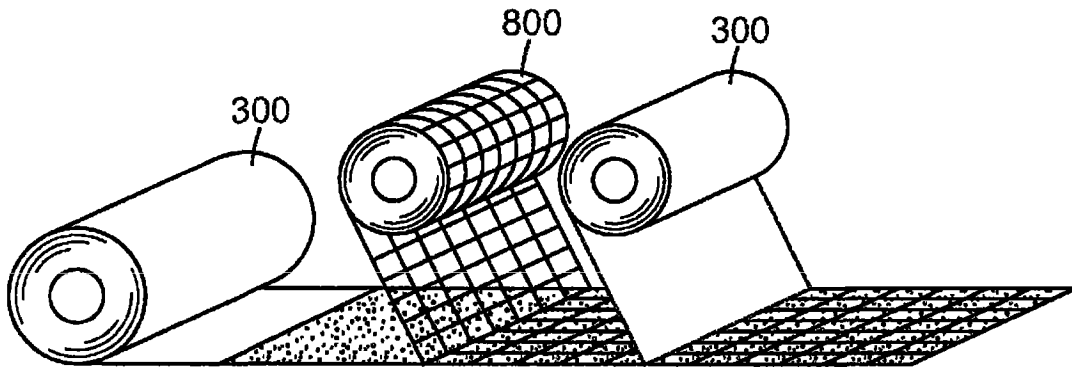


图 8a

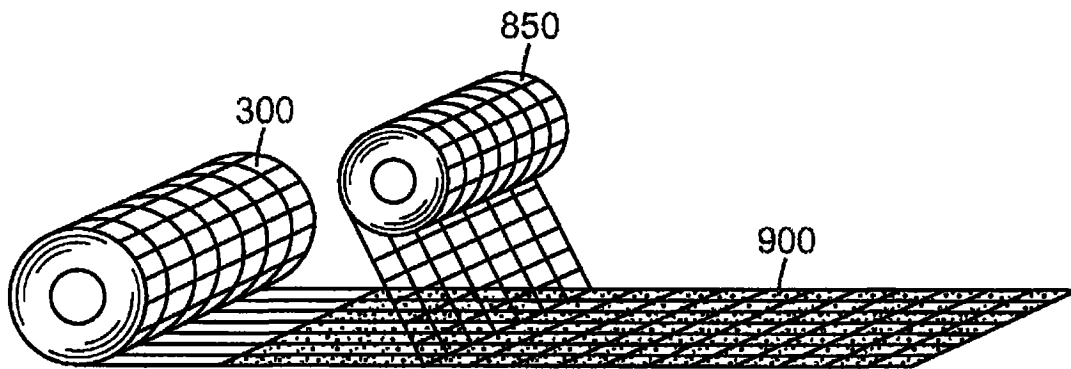


图 8b

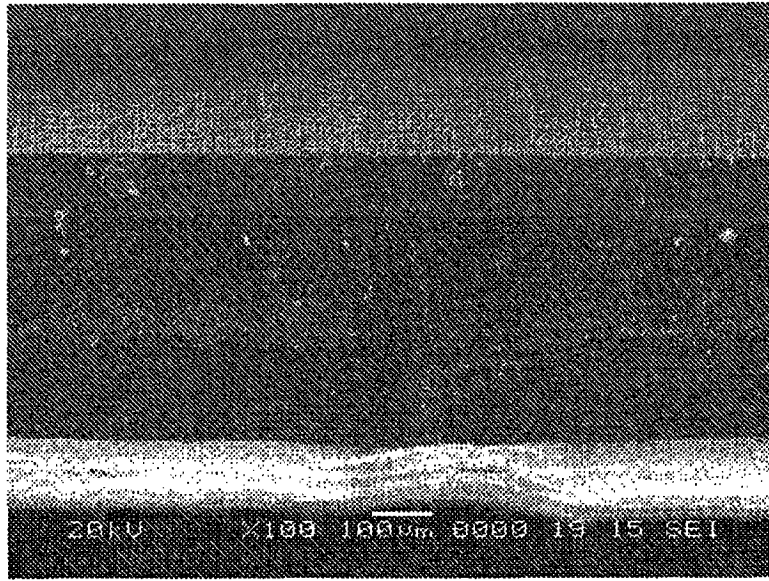


图9