



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114045094 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 15

(21) 申请号 202111556888.3

(22) 申请日 2021.12.18

(71) 申请人 郑州中科新兴产业技术研究院
地址 450000 河南省郑州市金水区杨金路
牛顿国际A座10层

(72) 发明人 张延强 袁东明 李玉 吴琼

(74) 专利代理机构 郑州优盾知识产权代理有限公司 41125

代理人 孙诗雨

(51) Int. Cl.

C09D 163/10 (2006.01)

C08G 59/14 (2006.01)

C08G 59/17 (2006.01)

C09D 7/20 (2018.01)

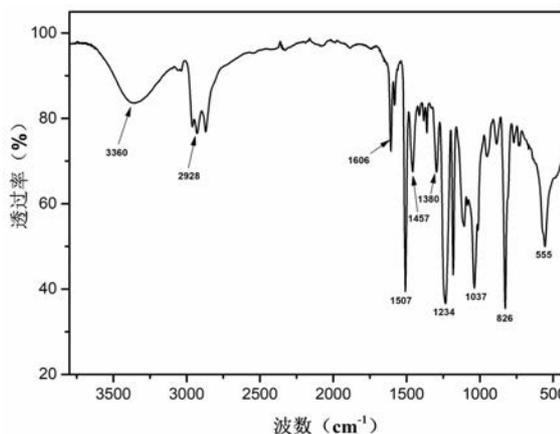
权利要求书2页 说明书8页 附图9页

(54) 发明名称

一种水性环氧树脂分散体及其制备方法

(57) 摘要

本发明提出了一种水性环氧树脂分散体,用于解决水性环氧分散体或乳液普遍存在的储存稳定性差、干燥速度慢、附着力差的技术问题,由以下重量份的材料制备而得:环氧树脂:410-855份;双酚A:100-310份;催化剂:0.1-0.35份;聚醚胺:15.4-113.5份;伯胺单体:41.7-74.4份;乙烯基酸单体:7.6-37.5份;中和剂:9.6-44.3份;助溶剂:127-689份;去离子水:569-2056份。本发明提供的水性环氧树脂分散体粒径小于200nm,可长期储存,涂膜具有优异的附着力,良好的耐水耐盐雾性、干燥速度快、硬度高,同时,该制备方法具有节能环保、成本低廉、生产制备简便等优点。



1. 一种水性环氧树脂分散体,其特征在于,由以下重量份的原料制备而得:

环氧树脂:410-855份;

双酚A:100-310份;

催化剂:0.1-0.35份;

聚醚胺:15.4-113.5份;

伯胺单体:41.7-74.4份;

乙烯基酸单体:7.6-37.5份;

中和剂:9.6-44.3份;

助溶剂:127-689份;

去离子水:569-2056份;

所述聚醚胺为聚醚胺M-3085、聚醚胺M-2070、聚醚胺M-1000中的一种或两种组合;所述伯胺单体为2-氨基正丁醇、乙醇胺、异丙醇胺、甲胺中的一种或任意两种组合。

2. 根据权利要求1所述水性环氧树脂分散体,其特征在于:所述环氧树脂为环氧当量在177-238之间的一种或多种环氧树脂组合。

3. 根据权利要求1所述水性环氧树脂分散体,其特征在于:所述催化剂为四丁基溴化铵、四甲基氯化铵、苄基三甲基氯化铵中的一种或多种组合。

4. 根据权利要求1所述水性环氧树脂分散体,其特征在于:所述乙烯基酸单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐中行的一种或两种组合;所述中和剂为N,N-二甲基乙醇胺(DMEA)三乙胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP-95)、氢氧化四甲基铵中的一种或多种组合。

5. 根据权利要求1所述的水性环氧树脂分散体,其特征在于:所述助溶剂为丙二醇单丁醚、丙二醇甲醚、二丙二醇丁醚、二丙二醇甲醚、丁二酸二甲酯、丙二醇甲醚醋酸酯中的一种或多种组合。

6. 权利要求1-5任一项所述水性环氧树脂分散体的制备方法,其特征在于,制备步骤如下:

(1) 将环氧树脂、双酚A和催化剂加入到充满惰性气体的反应容器中进行反应,反应结束后制得预聚体A,将预聚体A的温度降至45-80℃,加入助溶剂制得预聚体A溶液;

(2) 在预聚体A溶液中缓慢加入聚醚胺类单体进行反应,反应结束后制得预聚体溶液B;随后在预聚体溶液B中加入伯胺类单体进行反应,制得预聚体溶液C;

(3) 在预聚体溶液C中缓慢加入乙烯基酸单体进行反应,并加入有机胺,反应结束后缓慢滴加去离子水,制得水性环氧树脂分散体。

7. 根据权利要求6所述的水性环氧树脂分散体制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中反应容器的初始温度为80℃,反应条件为搅拌速度为110-240转,温度为120-160℃,反应时间为2-4小时。

8. 根据权利要求6所述的水性环氧树脂分散体制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中加入聚醚胺类单体后的反应温度为85-115℃,优选95-110℃,反应时间为1.5-3小时;加入伯胺类单体后的反应温度为85-115℃,反应时间为1.5-3小时;所述步骤(3)中的反应温度为90-110℃,反应时间为1-2小时。

9. 根据权利要求6所述的水性环氧树脂分散体制备方法,其特征在于:所述预聚体A的环氧当量为380-620;所述预聚体B的胺当量为2300-4000;所述水性环氧树脂分散体的固含

量为35-45%。

一种水性环氧树脂分散体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料合成的技术领域,尤其涉及一种水性环氧树脂分散体及其制备方法。

背景技术

[0002] 环境友好已成为21世纪发展的主题。随全国环境治理工作的提速,特别是一系列限制传统溶剂型涂料生产和使用政策的实施,以水性涂料为代表的环保型涂料将迎来大发展,得到更加广泛的应用。与传统的溶剂型涂料相比,水性涂料以水为主要溶剂,VOC的排放可从溶剂型的70%左右降低至18%以下,具有使用安全、便于储运等优点,并且节约石油资源,减少火灾隐患,改善操作环境。因此研究和开发水性涂料具有很大的经济效益和社会效益。

[0003] 环氧树脂因具有良好的耐化学药品性、耐磨性以及耐腐蚀性以及固化收缩率低等特点,广泛应用于涂料、胶黏剂等领域。然而,目前国内市场上大部分水性环氧树脂乳液/分散体存在不足之处,比如:将环氧树脂、双酚A、催化剂以及乳化剂反应,然后加入溶剂,最后加水乳化制备环氧树脂乳液,该方法制备的乳液储存稳定性差且涂膜的硬度低,柔顺性差;先用双酚A环氧树脂、双酚A和聚二元醇缩水甘油醚反应,然后加入聚乙二醇单甲醚与异氰酸酯的加成反应,最后加水乳化制备的水性环氧树脂分散体虽然粒径小、储存稳定性好,但是干性太差,无法满足使用要求,严重限制了其在高新技术领域的应用。基于此有必要提供一种高性能水性环氧树脂分散体,其具有优异的附着力、储存稳定性,良好的耐水、耐盐雾性能,低的VOCs含量以及成本适中,便于用户接受,以满足市场应用需求。

发明内容

[0004] 针对水性环氧分散体或乳液普遍存在的储存稳定性差、附着力差、干燥速度慢的技术问题,本发明提出一种水性环氧树脂分散体及其制备方法,具有储存稳定性、附着力优异,污染小,制备工艺简单,成本适中等优点。

[0005] 为了达到上述目的,本发明的技术方案为:

一种水性环氧树脂分散体,由以下重量份的材料制备而得:

环氧树脂:410-855份;

双酚A:100-310份;

催化剂:0.1-0.35份;

聚醚胺:15.4-113.5份;

伯胺单体:41.7-74.4份;

乙烯基酸单体:7.6-37.5份;

中和剂:9.6-44.3份;

助溶剂:127-689份;

去离子水:569-2056份;

所述聚醚胺为聚醚胺M-3085、聚醚胺M-2070、聚醚胺M-1000中的一种或两种组合；所述伯胺单体为2-氨基正丁醇、乙醇胺、异丙醇胺、甲胺中的一种或任意两种组合。

[0006] 所述环氧树脂为环氧当量在177-238之间的一种或多种组合。

[0007] 所述催化剂为四丁基溴化铵、四甲基氯化铵、苄基三甲基氯化铵中的一种或多种组合。

[0008] 所述乙烯基酸单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐中行的一种或两种组合；所述中和剂为N,N-二甲基乙醇胺(DMEA)三乙胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP-95)、氢氧化四甲基铵中的一种或多种组合。

[0009] 所述助溶剂为丙二醇单丁醚、丙二醇甲醚、二丙二醇丁醚、二丙二醇甲醚、丁二酸二甲酯、丙二醇甲醚醋酸酯中的一种或多种组合。

[0010] 一种水性环氧树脂分散体的制备方法，制备步骤如下：

(1)将环氧树脂、双酚A和催化剂加入到充满惰性气体的反应容器中进行反应，反应结束后制得预聚体A，将预聚体A的温度降至设定温度，加入助溶剂制得预聚体A溶液；

(2)在预聚体A溶液中缓慢加入聚醚胺类单体进行反应，反应结束后制得预聚体溶液B；随后在预聚体溶液B中加入伯胺类单体进行反应，制得预聚体溶液C；

(3)在预聚体溶液C中缓慢加入乙烯基酸单体进行反应，并加入有机胺，反应结束后缓慢滴加去离子水，制得水性环氧树脂分散体。

[0011] 所述步骤(1)中反应容器的初始温度为80℃，反应条件为搅拌速度为110-240转，温度为120-160℃，反应时间为2-4小时。

[0012] 所述步骤(2)中加入聚醚胺类单体后的反应温度为85-115℃，反应时间为1.5-3小时；加入伯胺类单体后的反应温度为85-115℃，反应时间为1.5-3小时；所述步骤(3)中的反应温度为90-110℃，反应时间为1-2小时。

[0013] 所述预聚体A的环氧当量为380-620；所述预聚体B的胺当量为2300-4000；所述水性环氧树脂分散体的固含量为35-45%。

[0014] 本发明的有益效果：通过对环氧树脂分子结构进行设计，依次引入伯胺，乙烯基酸等单体进行化学改性，制备出可自乳化的水性环氧树脂分散体。该分散体使用过程中不需要额外添加乳化剂或表面活性剂即可稳定存在，具有粒径小、分散均匀等特点。由于不采用乳化剂，分散体不存在破乳的风险，消除了乳化剂对涂层附着力、耐水耐盐雾性以及光泽的影响，该方法制备的水性环氧树脂分散体具有优异的附着力，稳定性以及耐水、耐盐雾性能。同时在分散体制备过程中对有机胺和乙烯基酸的用量进行优化，实现乙烯基酸中含有的羧基在储存过程中与N,N-二甲基乙醇胺、三乙胺、氨水等成盐，保证分散体的稳定性；在涂膜干燥过程中，随着三乙胺、N,N-二甲基乙醇胺的挥发，释放出来的羧基可与树脂分子链上残留的胺基反应生成酰胺结构，降低了体系中亲水基团的数量，提高涂层的憎水性，同时，羧基与胺基反应也增加了树脂间的交联密度，提高了涂层的耐水性和机械性能。本发明制备出的水性环氧树脂分散体及其下游提料产品具有优异的附着力、储存稳定性，良好的涂层耐水耐盐雾性，以及涂膜干燥速度快、VOCs含量低，最后水性环氧树脂分散体的制备工艺相对简单，绿色环保，有利于工业化生产，应用前景广阔。

附图说明

[0015] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0016] 图1为本发明实施例1制备样品地红外光谱测试结果;
图2为本发明实施例1制备样品地粒径分布图;
图3为本发明实施例1制备样品地热失重测试结果;
图4为本发明实施例1制备样品地DSC测试曲线;
图5为本发明实施例1制备样品地凝胶渗透色谱测试结果;
图6为本发明实施例3制备样品分散体粒径分布图;
图7为本发明实施例4制备样品的DSC测试曲线;
图8为本发明实施例6制备的样品的粒径分布图;
图9为本发明实施例6制备样品的 DSC测试曲线;
图10为本发明实施例7制备样品的粒径分布图。

具体实施方式

[0017] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有付出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0018] 实施例1

一种水性环氧树脂分散体,包括按重量份数计的如下组分:

环氧当量196的环氧树脂:410份;

双酚A:100.2份;

四丁基溴化铵:0.1份;

聚醚胺M-1000:20.4份;

乙醇胺:41.7份;

丙烯酸:7.6份;

N,N-二甲基乙醇胺:9.6份;

丙二醇甲醚:170份;

去离子水:700份。

[0019] 该水性环氧树脂分散体的制备工艺为:

(1)将反应釜温度恒温至80℃,并通氮气置换掉反应器中的空气,然后加入环氧树脂、双酚A和四丁基溴化铵,控制搅拌速度为200转,快速升温至160℃恒温反应2小时得到预聚体A,随后降温至115℃,加入丙二醇甲醚稀释;

(2)控制反应釜温度为115℃,缓慢加入聚醚胺M-3085,恒温反应1.5小时得到预聚体B;随后缓慢加入乙醇胺反应1.5小时;

(3)控制反应温度110℃,缓慢加入丙烯酸反应1小时,随后加入N,N-二甲基乙醇胺

中和,最后缓慢滴加去离子水分散得到固含量为40%的水性环氧树脂分散体。

[0020] 针对实施例1制备的水性环氧树脂分散体,进行除水干燥,红外光谱测试(ATR),结果见图1,红外光谱图中 3360cm^{-1} 为N-H吸收峰,表明胺基基团成功接枝到水性环氧树脂分子链上,红外谱图在 1640cm^{-1} 附近没有出现乙烯基酸单体上的C=C双键吸收峰,说明乙烯基酸上的双键与环氧树脂发生了反应,同时图中 1380cm^{-1} 出现C-N吸收峰,表明乙烯基酸单体已经成功接枝到丙烯酸树脂分子链上,图中 1606cm^{-1} 和 1507cm^{-1} 的吸收峰为环氧树脂苯环上C=C骨架伸缩振动吸收峰,说明本发明使用的环氧树脂含有双酚A环氧树脂。采用激光粒度仪测试分散体粒径,结果见图2;涂膜热失重检测,结果见图3;DSC测试树脂玻璃化转变温度,结果见图4;凝胶渗透色谱仪测试分散体的分子量,结果见图5。

[0021] 实施例2

一种水性环氧树脂分散体,包括按重量份数计的如下组分:

环氧当量222的环氧树脂:680份;

双酚A:148.5份;

四丁基溴化铵:0.17份;

聚醚胺M-2070、M-1000:42.7份、8份;

异丙醇胺:67.1份;

甲基丙烯酸:20.2份;

N,N-二甲基乙醇胺:21.2份;

丙二醇甲醚:306份;

去离子水:1480份。

[0022] 该水性环氧树脂分散体的制备工艺为:

(1)将反应釜温度恒温至 80°C ,并通氮气置换掉反应器中的空气,然后加入环氧树脂、双酚A和四丁基溴化铵,控制搅拌速度为150转,快速升温至 145°C 恒温反应2.5小时得到预聚体A,随后降温至 113°C ,加入丙二醇甲醚稀释;

(2)控制反应釜温度为 113°C ,缓慢加入聚醚胺M-2070和M-1000,恒温反应2小时得到预聚体B;随后缓慢加入异丙醇胺反应2小时;

(3)控制反应温度 100°C ,缓慢加入甲基丙烯酸反应1.5小时,随后加入N,N-二甲基乙醇胺中和,最后缓慢滴加去离子水分散得到固含量为35%的水性环氧树脂分散体。

[0023] 实施例3

一种水性环氧树脂分散体,包括按重量份数计的如下组分:

环氧当量186的环氧树脂:855份;

双酚A:291.1份;

四丁基溴化铵:0.23份;

聚醚胺M-3085:92份;

乙醇胺:74.4份;

甲基丙烯酸:26.2份;

N,N-二甲基乙醇胺:27.4份;

丙二醇丁醚:491份;

去离子水:1357份。

[0024] 该水性环氧树脂分散体的制备工艺为：

(1)将反应釜温度恒温至80℃，并通氮气置换掉反应器中的空气，然后环氧树脂、双酚A和四丁基溴化铵，控制搅拌速度为185转，快速升温至135℃恒温反应3.5小时得到预聚体A，随后降温至90℃，加入丙二醇丁醚稀释；

(2)控制反应釜温度为90℃，缓慢加入聚醚胺M-3085，恒温反应3小时得到预聚体B；随后缓慢加入乙醇胺反应3小时；

(3)控制反应温度102℃，缓慢加入甲基丙烯酸反应1.5小时，随后加入N,N-二甲基乙醇胺中和，最后缓慢滴加去离子水分散得到固含量为42%的水性环氧树脂分散体。

[0025] 本发明实施例3制备分散体的粒径测试结果见图6，可以看到分散体的粒径分布均匀，粒径D90<180nm。

[0026] 实施例4

一种水性环氧树脂分散体，包括按重量份数计的如下组分：

环氧当量238的环氧树脂：850份；

双酚A：170份；

四丁基溴化铵、苄基三甲基氯化铵分别：0.2、0.15份；

聚醚胺M-3085、M-1000：85.6份、17份；

乙醇胺、异丙醇胺：58.7份、15.5份；

甲基丙烯酸：25.3份；

三乙胺：26.5份；

二丙二醇甲醚、丙二醇丁醚、丙二醇甲醚：30份、170份、280份；

去离子水：1425份。

[0027] 该水性环氧树脂分散体的制备工艺为：

(1)将反应釜温度恒温至80℃，并通氮气置换掉反应器中的空气，然后环氧树脂、双酚A、四丁基溴化铵和苄基三甲基氯化铵，控制搅拌速度为240转，快速升温至120℃恒温反应4小时得到预聚体A，随后降温至105℃，加入二丙二醇甲醚、丙二醇丁醚和丙二醇甲醚稀释；

(2)控制反应釜温度为105℃，缓慢加入聚醚胺M-3085和M-1000，恒温反应2.5小时得到预聚体B；随后缓慢加入乙醇胺和异丙醇胺反应2小时；

(3)控制反应温度96℃，并缓慢加入甲基丙烯酸反应2小时，随后加入三乙胺中和，最后缓慢滴加去离子水分散得到固含量为39%的水性环氧树脂分散体。

[0028] 本发明实施例4制备样品的DSC测试曲线，见图7，可以看出制备的水性环氧树脂分散体的玻璃化转变温度约为12℃。

[0029] 实施例5

一种水性环氧树脂分散体，包括按重量份数计的如下组分：

环氧当量196的环氧树脂、环氧当量186环氧树脂分别：317份、363份；

双酚A：208份；

苄基三甲基氯化铵：0.18份；

聚醚胺M-2070：46份；

乙醇胺：64.4份；

甲基丙烯酸:27.3份;
三乙胺:30.5份;
二丙二醇甲醚、丙二醇丁醚、丙二醇甲醚醋酸酯:40份、79份、299份;
去离子水:843份。

[0030] 该水性环氧树脂分散体的制备工艺为:

(1)将反应釜温度恒温至80℃,并通氮气置换掉反应器中的空气,然后环氧树脂、双酚A和苄基三甲基氯化铵,控制搅拌速度为150转,快速升温至135℃恒温反应4小时得到预聚体A,随后降温至100℃,加入二丙二醇甲醚、丙二醇丁醚和丙二醇甲醚醋酸酯稀释;

(2)控制反应釜温度为100℃,缓慢加入聚醚胺M-2070,恒温反应2.5小时得到预聚体B;随后缓慢加入乙醇胺反应2小时;

(3)控制反应温度100℃,缓慢加入甲基丙烯酸反应2小时,随后加入三乙胺中和,最后缓慢滴加去离子水分散得到固含量为45%水性环氧树脂分散体。

[0031] 实施例6

一种水性环氧树脂分散体,包括按重量份数计的如下组分:

环氧当量177的环氧树脂:820份;
双酚A:310份;
四丁基溴化铵:0.35份;
聚醚胺M-3085:113.5份;
乙醇胺:69.4份;
甲基丙烯酸:25.3份;
乙醇胺:26.5份;
丙二醇甲醚、丙二醇甲醚醋酸酯:255份、122份;
去离子水:1714份。

[0032] 该水性环氧树脂分散体的制备工艺为:

(1)将反应釜温度恒温至80℃,并通氮气置换掉反应器中的空气,然后环氧树脂、双酚A和四丁基溴化铵,控制搅拌速度为110转,快速升温至120℃恒温反应4小时得到预聚体A,随后降温至115℃,加入丙二醇甲醚和丙二醇甲醚醋酸酯稀释;

(2)控制反应釜温度为115℃,缓慢加入聚醚胺M-3085,恒温反应2小时得到预聚体B;随后缓慢加入乙醇胺反应2小时;

(3)控制反应温度110℃,缓慢加入甲基丙烯酸反应2小时,随后加入乙醇胺中和,最后缓慢滴加去离子水分散得到固含量为39%水性环氧树脂分散体。

[0033] 本发明实施例6制备的分散体粒径测试结果见图8;DSC测试树脂的玻璃化转变温度结果,见图9。

[0034] 实施例7

一种水性环氧树脂分散体,包括按重量份数计的如下组分:

环氧当量186的环氧树脂:800份;
双酚A:204.3份;
四丁基溴化铵:0.25份;
聚醚胺M-3085:40.1份;

乙醇胺:85.4份;
 丙烯酸:37.5份;
 乙醇胺:44.3份;
 丙二醇丁醚:371份;
 去离子水:1758份。

[0035] 该水性环氧树脂分散体的制备工艺为:

(1)将反应釜温度恒温至80℃,并通氮气置换掉反应器中的空气,然后环氧树脂、双酚A和四丁基溴化铵,控制搅拌速度为150转,快速升温至150℃恒温反应3小时得到预聚体A,随后降温至100℃,加入丙二醇丁醚稀释;

(2)控制反应釜温度为100℃,缓慢加入聚醚胺M-3085,恒温反应2小时得到预聚体B;随后缓慢加入乙醇胺反应2小时;

(3)控制反应温度110℃,缓慢加入丙烯酸并反应2小时,随后加入乙醇胺中和,最后缓慢滴加去离子水分散得到固含量为39%的水性环氧树脂分散体。

[0036] 本发明实施例7的水性环氧树脂分散体的粒径测试结果见图10。

[0037] 为进一步说明本发明所公开的水性环氧树脂分散体,本发明还对实施例1~7方法制备的水性环氧树脂分散体及涂膜性能进行了相应测试,测试方法如下:

分散体储存稳定性测试:将水性环氧树脂分散体试样装好放入50℃烘箱中,恒温放置4周,取出放置到室温环境下观察,如无凝胶或分层现象出现,则通过测试。

[0038] 分散体粒径测试:将水性环氧树脂分散体稀释至去离子水中,并用激光粒度仪测试分散体粒径及其分布。

[0039] 树脂涂膜附着力测定:按照GB/T9286-1998的方法测定实施例所制分散体涂膜的附着力。

[0040] 涂膜表干时间测定:将实施例制备的水性环氧树脂分散体均匀的涂抹在聚四氟乙烯板上,25℃恒温干燥,根据GB1728-79的方法测定涂膜的表干时间和实干时间。

[0041] 树脂涂膜硬度测试:按照GB/T6739-2006标准,采用铅笔法测定漆膜硬度;

树脂涂膜耐盐雾性能测试:采用GB/T1771-2007标准,测试树脂涂膜的耐中性盐雾性能,漆膜200小时不起泡、不脱落、允许轻微变色,视为通过测试;

树脂涂膜耐水性测试:采用GB/T1733-1993的方法测试树脂涂膜耐水性测定,漆膜200小时不起泡、不脱落、允许轻微变色,视为通过测试;

树脂涂膜性能测试表

实施例	1	2	3	4	5	6	7
胺当量	3500	2800	3100	3300	2300	3300	4000
固含量%	40%	35%	42%	39%	45%	39%	35%
粒径Dx90 (nm)	191	158	179	183	155	188	194
涂膜附着力	0级						
表干时间 (min)	21	27	19	27	26	25	28
实干时间 (h)	6.5	7.3	6.2	7.2	7.0	6.8	7.3
涂膜硬度	H	HB	H	H	HB	H	H
储存稳定性	通过						

耐水性	通过						
耐盐雾性	通过						

以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,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。

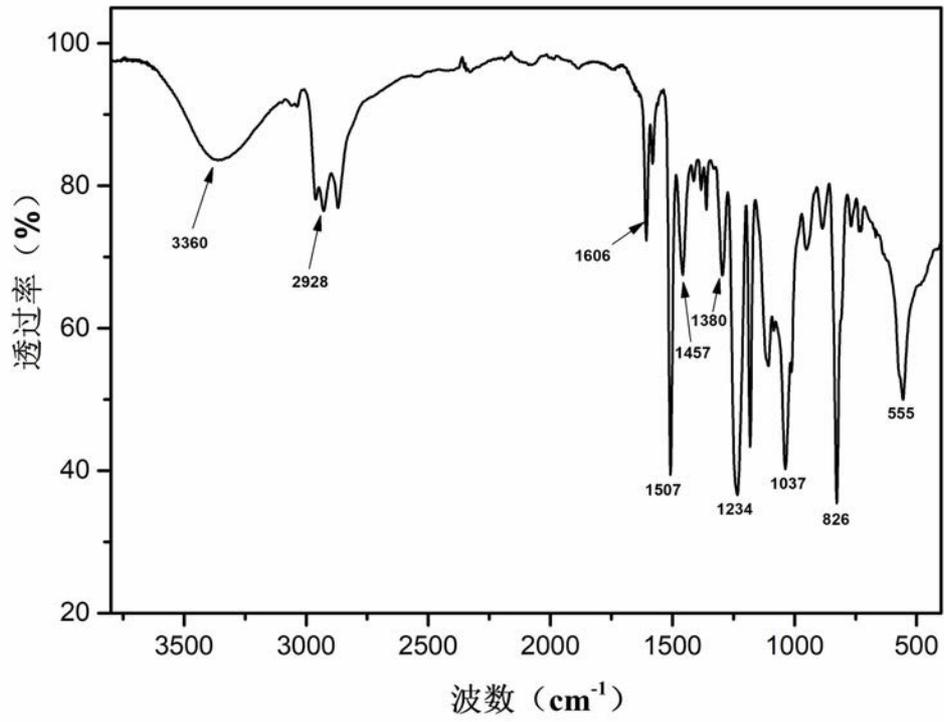


图1

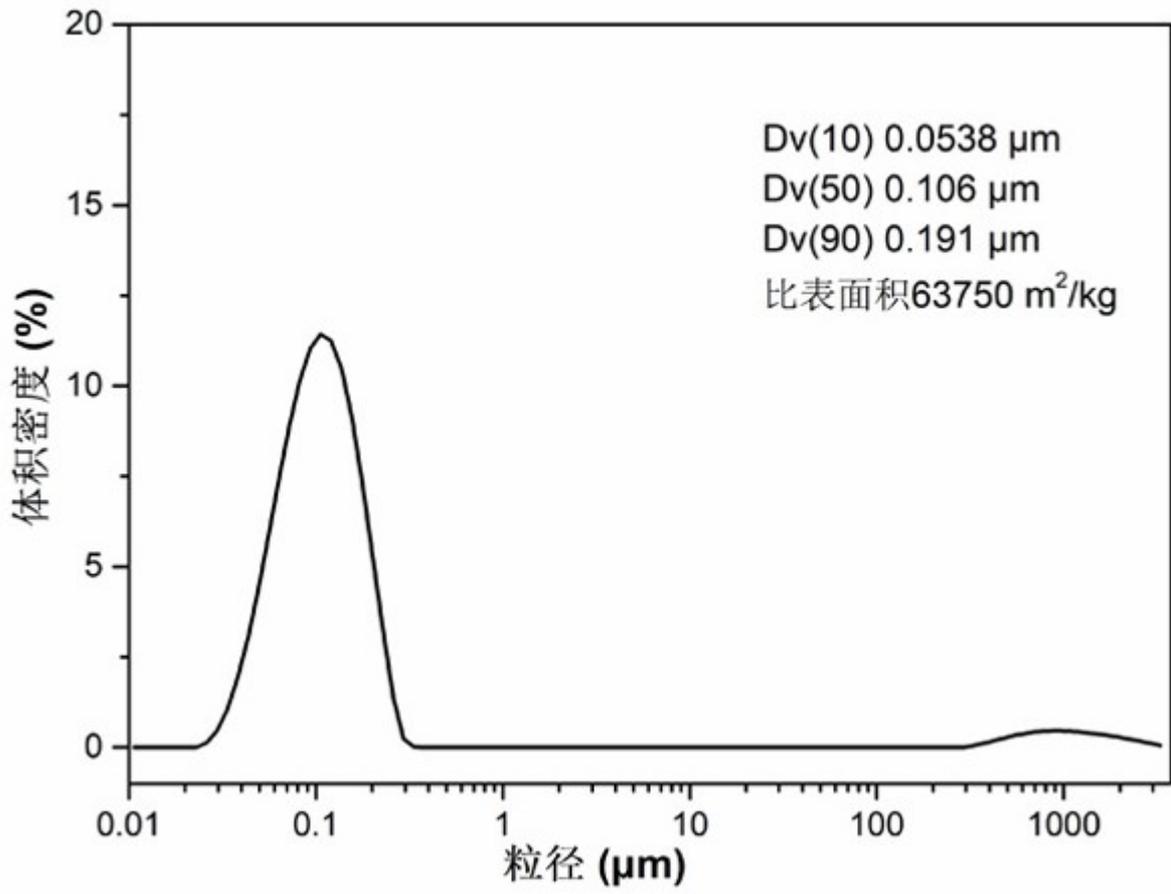


图2

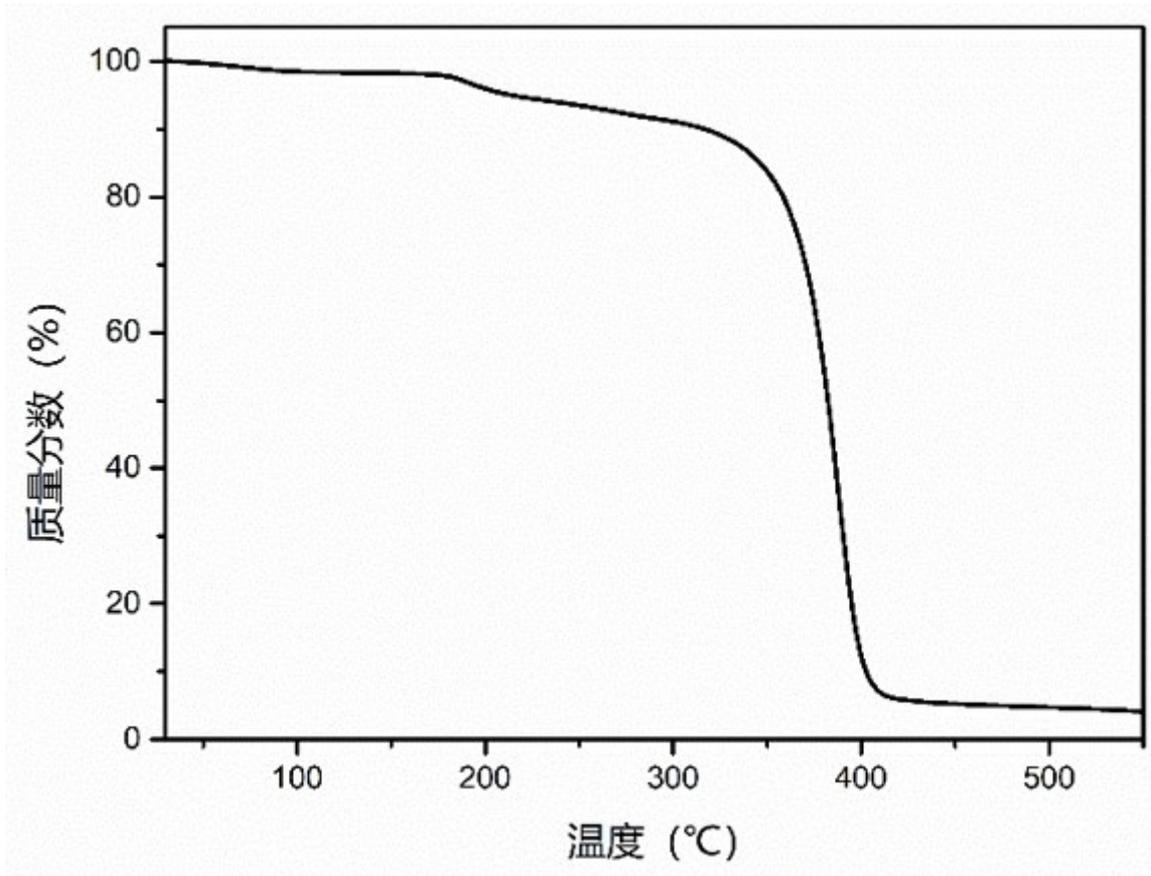


图3

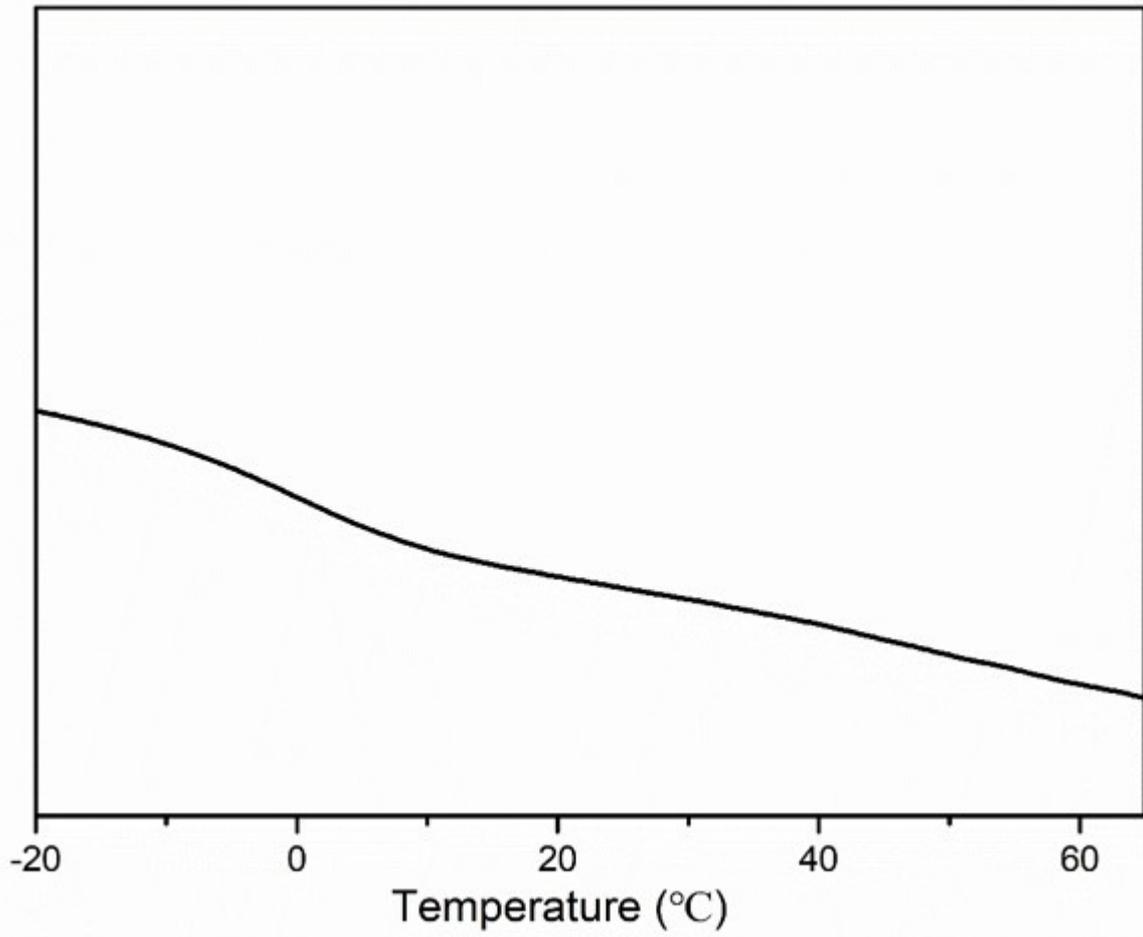


图4

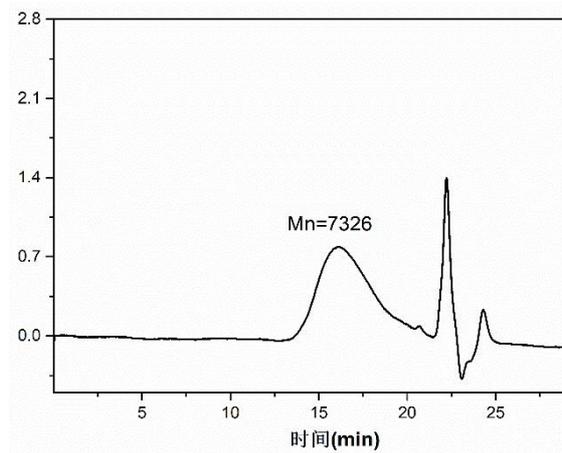


图5

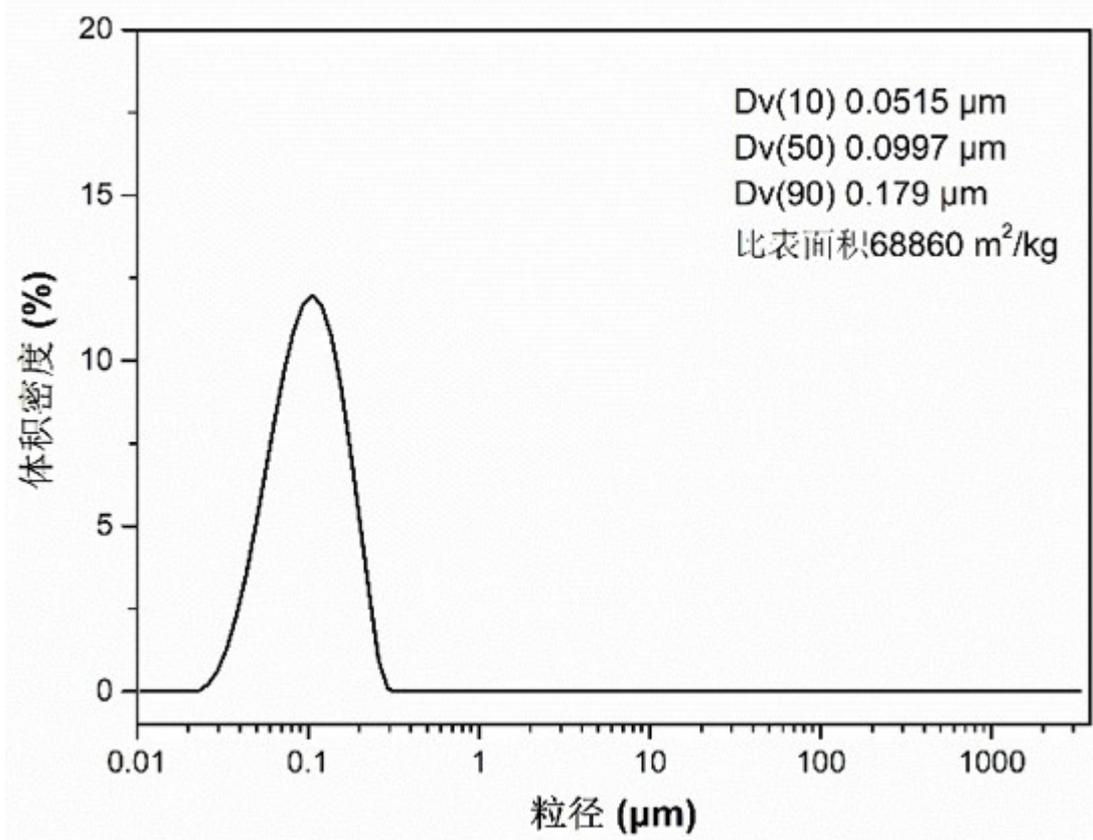


图6

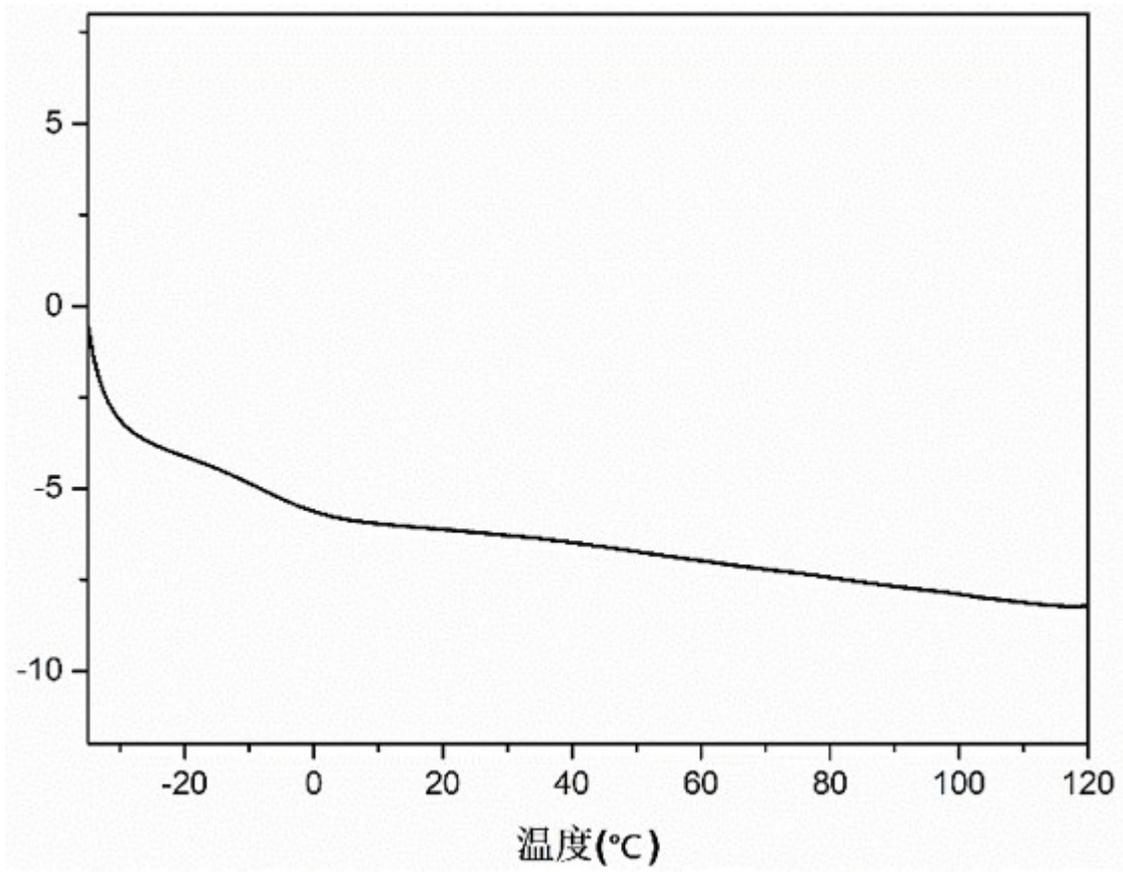


图7

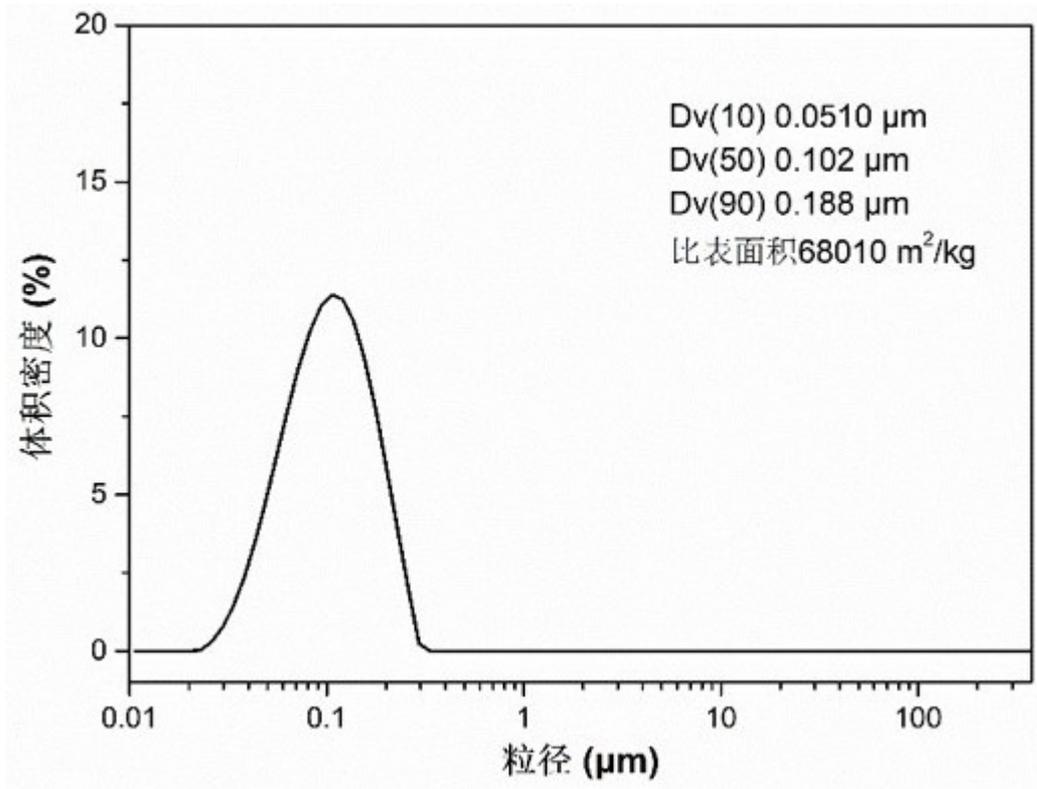


图8

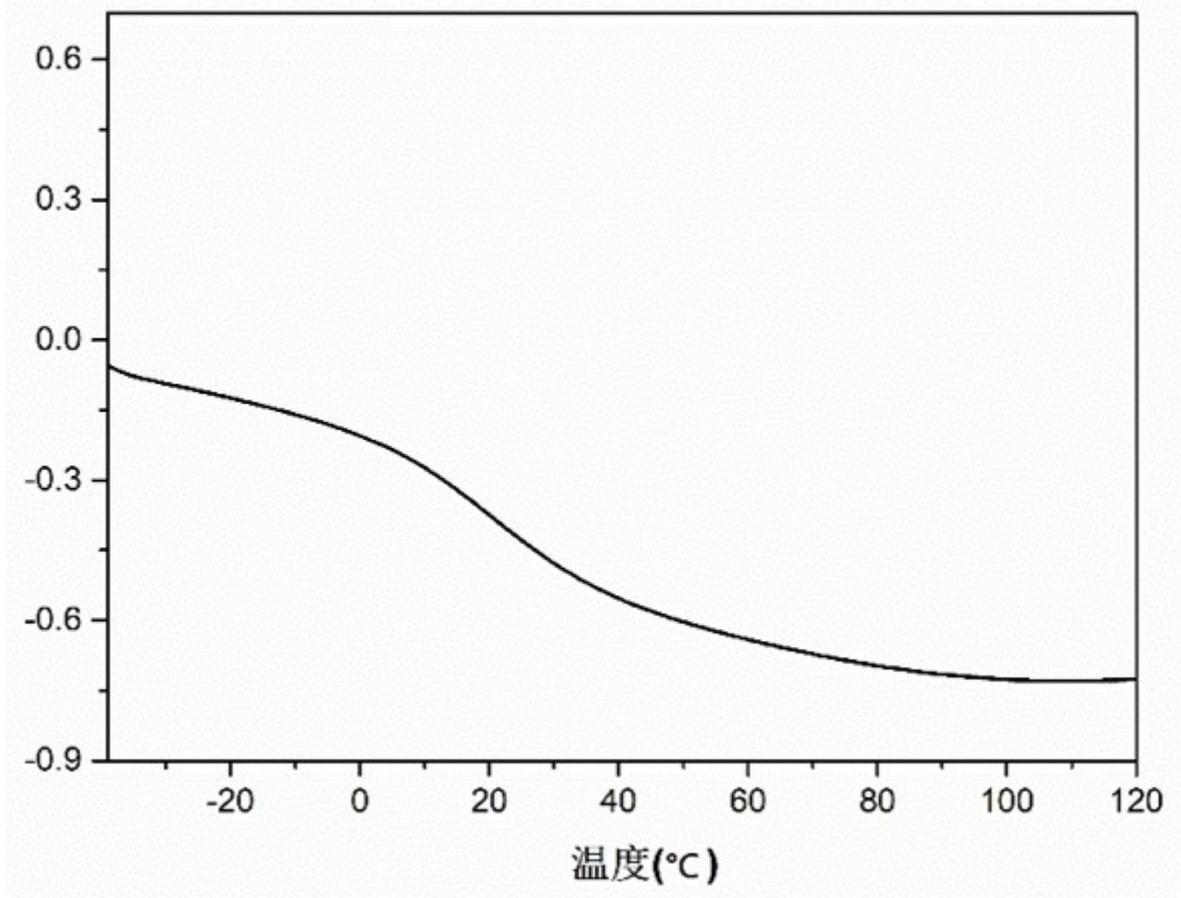


图9

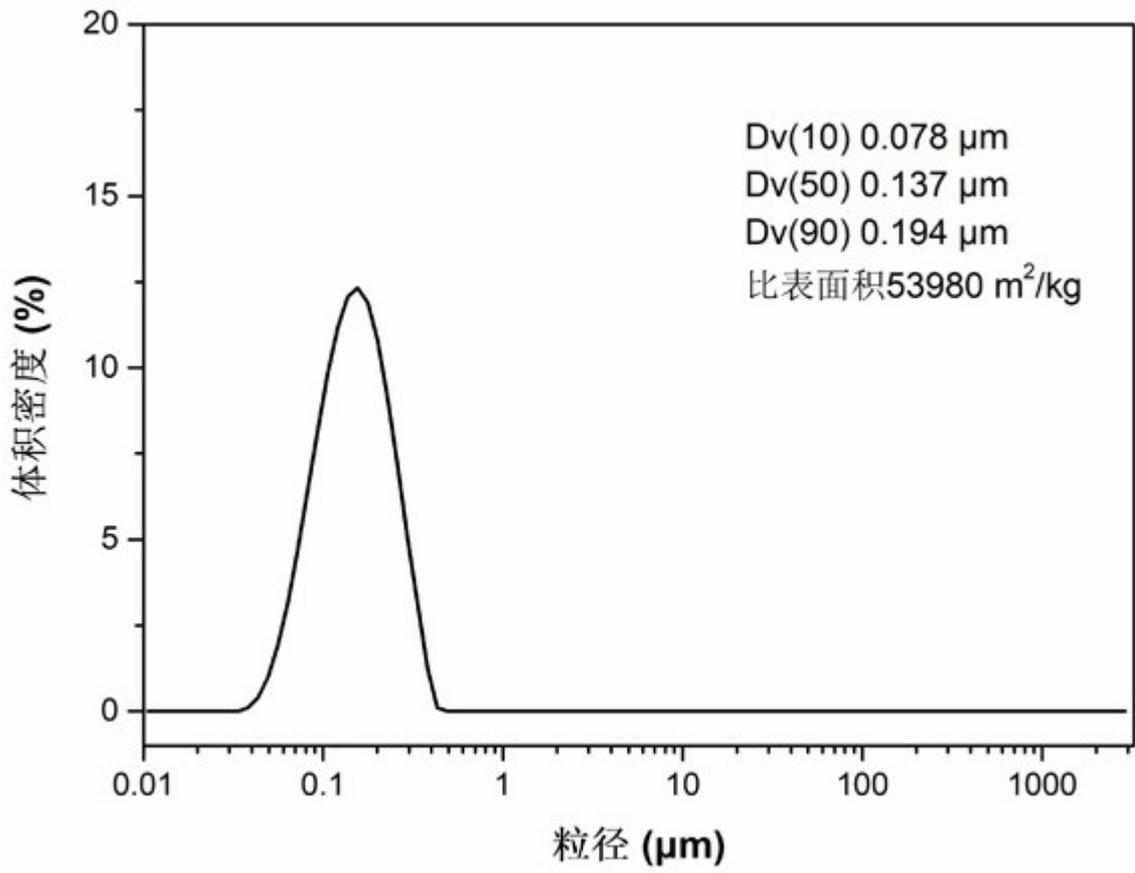


图10