



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101904805 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 08

(21) 申请号 201010158790. 8

(22) 申请日 2010. 04. 28

(30) 优先权数据

12/430, 904 2009. 04. 28 US

(71) 申请人 香港理工大学

地址 中国香港九龙红磡

(72) 发明人 胡金莲 朱勇 陈少军 罗洪盛
吕晶

(74) 专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理
有限公司 44217

代理人 郭伟刚

(51) Int. Cl.

A61K 8/87(2006. 01)

A61K 8/81(2006. 01)

A61K 8/84(2006. 01)

A61K 8/92(2006. 01)

A61Q 5/06(2006. 01)

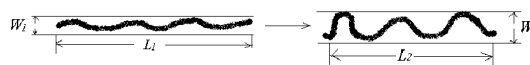
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

赋予毛发生态记忆效应的护理剂及方法

(57) 摘要

本发明公开了赋予各类毛发生态记忆效应的护理剂, 及赋予各类毛发生态记忆效应的方法。该毛发护理剂包含从聚氨酯, 丙烯酸, 吡啶基或吡啶酮类共聚物中筛选出的生态记忆聚合物。



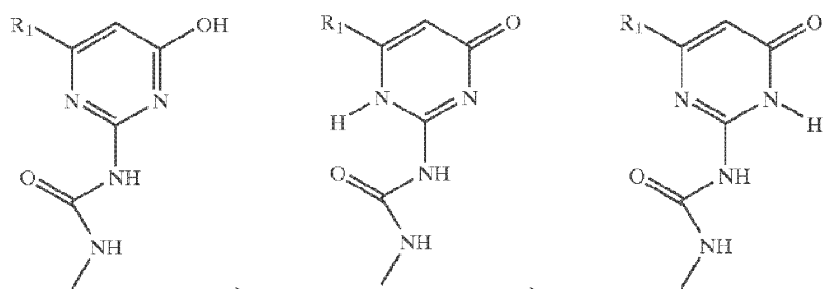
1. 赋予毛发形状记忆效应的护理剂,其特征在于,所述护理剂包含从聚氨酯、丙烯酸、吡啶基或嘧啶酮类共聚物中筛选出的形状记忆聚合物。

2. 根据权利要求1所述的赋予毛发形状记忆效应的护理剂,其特征在于,所述聚氨酯成分包括:聚醇类低聚物、二异氰酸酯和选择性基团。

3. 根据权利要求2所述的赋予毛发形状记忆效应的护理剂,其特征在于,所述聚醇低聚物包括:聚丙醇、聚乙醇、聚醚和聚酯类的单一组分或多组分的复合物。

4. 根据权利要求2所述的赋予毛发形状记忆效应的护理剂,其特征在于,所述二异氰酸酯包括:2,4- 甲苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和二苯甲烷二异氰酸酯。

5. 根据权利要求2所述的赋予毛发形状记忆效应的护理剂,其特征在于,所述选择性基团包括:



其中, R_1 包括甲基等烷基基团。

6. 根据权利要求2所述的赋予毛发形状记忆效应的护理剂,其特征在于,所述聚氨酯结构包括扩链剂。

7. 根据权利要求6所述的赋予毛发形状记忆效应的护理剂,其特征在于,所述扩链剂包括:1,4- 丁二醇、1,6- 丁二醇、1,3- 丙二醇、乙二醇、N- 甲基二乙醇胺、N- 乙基二乙醇胺、烟酰胺、二羟甲基苯胺和二甲氧基丙酸。

8. 根据权利要求1所述的赋予毛发形状记忆效应的护理剂,其特征在于,所述护理剂还包括质量分数为10%的二甲基硅烷、10%的二甲基戊醇、2%的蜂蜡和5%的硬脂酸甘油酯。

9. 根据权利要求1所述的赋予毛发形状记忆效应的护理剂,其特征在于,所述护理剂还包括质量分数为2%的蓖麻油、5%的硬脂酸甘油酯、1.2%的棕榈蜡,马来酸二辛酯和矿物油。

10. 根据权利要求1所述的赋予毛发形状记忆效应的护理剂,其特征在于,所述护理剂包含的形状记忆聚合物的形状回复率在90%以上。

11. 根据权利要求1所述的赋予毛发形状记忆效应的护理剂,其特征在于,所述护理剂包含的形状记忆聚合物的记忆回复温度在50到85摄氏度之间。

12. 根据权利要求1所述的赋予毛发形状记忆效应的护理剂,其特征在于,所述护理剂包含的形状记忆聚合物在室温下的杨氏模量在2.0GPa到5.0GPa间。

13. 根据权利要求1所述的赋予毛发形状记忆效应的护理剂,其特征在于,所述护理剂处理过的毛发在一维条件下的形状回复因子 R_1 为70%以上,所述形状回复因子 R_1 在一维

条件下由如下公式定义：

$$R_1 = \left(1 - \frac{L_r - L_0}{L_t - L_0} \right) * 100\%$$

其中, L_0 代表毛发的原始长度, L_t 代表毛发临时性形状下的长度, L_r 代表毛发形状回复后的长度。

14. 根据权利要求 1 所述的赋予毛发形状记忆效应的护理剂, 其特征在于, 所述护理剂处理过的毛发在二维条件下的形状回复因子 R_2 为 70% 以上, 所述形状回复因子 R_2 在二维条件下由如下公式定义：

$$R_2 = \left[1 - \frac{(H_r + H_0 + 2H_s)(H_r - H_0)}{(H_t + H_0 + 2H_s)(H_t - H_0)} \right] \times 100\%;$$

其中 H_0 , H_t 和 H_r 分别代表初始发型、临时性发型和回复后发型的平均发层厚度。

15. 根据权利要求 1 所述的赋予毛发形状记忆效应的护理剂, 其特征在于, 所述护理剂处理过的毛发在三维条件下的形状回复因子 R_3 为 70% 以上, 所述形状回复因子 R_3 在三维条件下由如下公式定义：

$$R_3 = \left[1 - \frac{(H_r + H_s)^3 - (H_0 + H_s)^3}{(H_t + H_s)^3 - (H_0 + H_s)^3} \right] \times 100\%;$$

H_0 , H_t 和 H_r 分别表示初始状态下的发层厚度、被赋予的新发型的发层厚度以及发生记忆回复后的发层厚度。

16. 一种赋予毛发形状记忆效应的方法, 其特征在于, 包括通过浸润, 涂覆或喷洒方式使毛发护理剂作用于毛发上。

17. 根据权利要求 16 所述的赋予毛发形状记忆效应的方法, 其特征在于, 所述方法包括通过升高被处理过的毛发的温度作为触发其形状记忆效应的外部刺激因素。

18. 根据权利要求 17 所述的赋予毛发形状记忆效应的方法, 其特征在于, 所述的触发形状记忆效应的外部刺激因素包括加热, 湿气或来自外部的机械力。

19. 根据权利要求 17 所述的赋予毛发形状记忆效应的方法, 其特征在于, 所述方法包括通过降低被处理过的毛发的温度以保持被外部刺激触发后的形状记忆效果。

20. 根据权利要求 19 所述的赋予毛发形状记忆效应的方法, 其特征在于, 所述方法包括升高被处理过的毛发的温度至转变温度之上。

赋予毛发生态记忆效应的护理剂及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及毛发护理剂及方法,更具体地说,涉及一种赋予毛发生态记忆效应的护理剂及方法。

背景技术

[0002] 头发主要是由角质蛋白分子组成的角质纤维通过螺旋式的组合相互缠绕而成。头发从外到里可分为毛表皮、毛皮质、毛髓质三个部分。头发的基本成份是角质蛋白,角质蛋白由氨基酸组成,它们提供头发生长所需的营养与成份,各种氨基酸原纤维通过螺旋式、弹簧式的结构相互缠绕交联,形成角质蛋白的强度和柔韧,从而赋予了头发所独有的刚韧性能。

[0003] 日常生活中,为了定型并保持发型,为了稳定所产生的发型,为了改善发型的性质或头发的结构而使用定型液体,气溶胶和非气溶胶喷雾、定型泡沫、凝胶等形式的头发处理剂。而这些定型产品的主要成份由聚合物与树脂所构成,还加入滋润剂,保湿剂(十六醇),维生素 B5,水解蛋白质,四素铵化合物,矿物油或植物油等物质。而喷发胶配方含有多种聚合物(压克力、丙烯酸酯、醋酸乙烯酯、丁烯酸异量子、聚乙烯甲醚、顺丁烯二酸量分子聚合物、聚乙烯咯酮)其他成份为亮发剂香料,羊毛脂、植物胶、酒精己六醇、水等。因此可能发现,聚合物在头发护理中具有十分重要的作用。

[0004] 尽管如此,但是以前的护理剂中,聚合物通常具有很好的水溶性,当水份或溶剂挥发后可能起到定型保温等功效,然而这些水溶性聚合物也十分容易被水洗掉,其定型作用不能持久维持;因此越来越多的消费者希望他们的美丽发型可能持久保持,当受损后还可能回复到初始发型。形状记忆聚合物正好可以实现这些定型与回复的功能。热致形状记忆聚合物是近年来研究十分活跃的一类智能材料,当升高温度至转变温度之上时,可能使聚合物产生二次形变,保持外力,降低到转变温度以下,这个二次形变可能定型持久保持;而且当再次升高温度,在无外力影响时,聚合物可以回复到其初始形状。正因为如此,日本与德国科学家提出把形状记忆聚合物应用到头发护理中来。

[0005] 德国的 T. 克劳泽等提出采用形状记忆聚合物经过化学交联处理附在头发上去实现其二次变形的定型及发型的恢复护理,但是他未就二维和三维尺度条件下的头发的记忆效应的评价进行说明,而且其化学试剂在头发上经过交联处理后,很难被去除提附上的聚合物。因此消费者越来越希望有一种可能赋予头发形状记忆性能,能够持久保持发型,当受损后能够恢复初始发型,并且在适当时候可以简易去除聚合物的护理方法。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题在于,提供一类毛发护理剂,对所护理的毛发赋予记忆效应;该护理剂所用溶剂是具有较小生理毒性的挥发性溶剂,可单独或作为复配制剂的有效成分使用。

[0007] 本发明进一步要解决的技术问题在于,提供对毛发赋予记忆效应的实施流程,该

流程要相对简单,易于操作,对发质损害少且环保。

[0008] 本发明另外要解决的技术问题在于,提供毛发的记忆效应在一维,二维和三维尺度下的表针方法。

[0009] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种用于毛发护理的易溶性记忆聚合物,该聚合物具有较好的记忆功能。其室温模量 2.0GPa-5.0GPa,能溶于乙酸等弱酸溶剂中,其记忆回复温度在 50 至 85 度内可调,形状固定率大于 90%,回复率大于 85%。该记忆聚合物材料是选自具有记忆功能的聚氨酯,丙烯酸共聚物,吡啶基共聚物,吡咯烷酮共聚物等。而溶剂是选自烷烃类如丙烷,弱酸类如乙酸,醇类如乙醇,酯类如乙酸乙酯等。

[0010] 本发明提供的另一种技术方案有:用于毛发生定型及回复的聚氨酯,是由低聚物多元醇 A、二异氰酸酯 B、封闭剂 C 和 / 或扩链剂 D 为主要结构单元构成,其结构为 C-B-A-B-C 和 / 或 C-B-D-B-A-B-D-B-C。

[0011] 实施本发明的赋予毛发生形状记忆效应的护理剂及方法,能够持久保持发型,生理毒性较小,当受损后能够恢复初始发型,并且在适当时候可以简易去除聚合物。

附图说明

[0012] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:

[0013] 图 1 为毛发长度与弯曲波数关系示意图;

[0014] 图 2 为直发的弯曲处理及形状回复;

[0015] 图 3 为曲发的拉直处理及形状回复;

[0016] 图 4 毛发在二维条件下的形状记忆表征;

[0017] 图 5 为毛发在三维条件下的形状记忆表针。

具体实施方式

[0018] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。

[0019] 下面对本发明采用的原料进行具体说明。

[0020] 所述护理剂包含从聚氨酯、丙烯酸、吡啶基或噁啶酮类共聚物中筛选出的形状记忆聚合物。

[0021] 所述聚氨酯成分包括:聚醇类低聚物、二异氰酸酯和选择性基团。

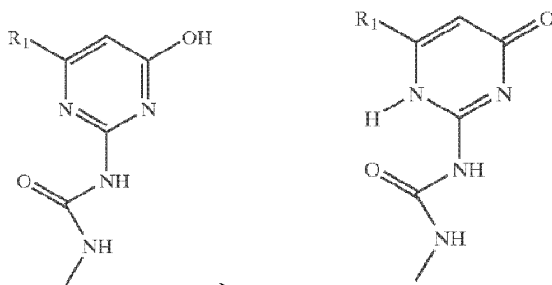
[0022] 所述聚醇低聚物包括:聚丙醇、聚乙醇、聚醚和聚酯类的单一组分或多组分的复合物。

[0023] 所述聚醚多元醇选自聚氧化丙烯多元醇、聚氧化乙烯多元醇、聚四亚甲基醚二醇、聚氧化丙烯-氧化乙烯共聚醚多元醇、耐水解的聚酯多元醇中的任意两种或两种以上,所述聚醚多元醇的平均官能度为 2~4,分子量为 300~8000。

[0024] 所述聚醚多元醇分子量优选为 1000~6000,平均官能度优选为 2.0~3.0。

[0025] 所述封闭剂是部分端基位置含有脲酰吡啶酮结构单元,所述脲酰吡啶酮结构单元为下列任意一种基团:

[0026]



[0027] 其中 R_1 为甲基。

[0028] 所述的芳香族二异氰酸酯为 2,4- 甲苯二异氰酸酯、4,4'- 二苯甲烷二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、液化 MDI 中的至少一种。

[0029] 所述的扩链剂二元醇为 1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、1,3- 丙二醇、一缩二乙二醇、N- 甲基二乙醇胺、N- 乙基二乙醇胺、尼克酰胺、二羟甲基卞胺和二羟甲基丙酸中的至少一种。

[0030] 所述护理剂还可以包括质量分数为 10% 的二甲基硅烷、10% 的二甲基戊醇、2% 的蜂蜡和 5% 的硬脂酸甘油酯。

[0031] 所述护理剂还可以包括质量分数为 2% 的蓖麻油、5% 的硬脂酸甘油酯、1.2% 的棕榈蜡，马来酸二辛酯和矿物油。

[0032] 本发明所公开的赋予毛发记忆效应的护理剂，优选但不限于由上述形状记忆聚合物与溶剂及少量助剂经过简单复配而成。护理剂可制成溶液，乳液或膏状物，通过喷雾或涂抹的方式置于毛发上，然后用电风吹干毛发，在吹干的同时对毛发做一初始的造型。当毛发的温度降到室温，这一初始造型即被固定。升高毛发的温度到护理剂的转变温度以上，毛发可由初始造型改为任意的临时性造型，且临时性造型在湿热和合适的外力作用下能自发回复到初始性造型。

[0033] 当毛发的记忆效应在一维尺度下进行表针时，毛发不同造型的变化是通过毛发的径向长度的变化体现出来的。当毛发的记忆效应的表针扩展到二维和三维时，毛发造型的变化是通过毛发层厚度的变化体现出来的。在实际操作中发现毛发的径向长度的变化对由它们组成的发层的平均厚度有显著性影响；对于单根或一束毛发来说，无论是在被卷曲或拉伸的过程中，其径向长度的改变对发层厚度的贡献不会无端消失，而是通过增加或减少横向有效宽度的方式显示出来。

[0034] 本发明还提供了一种赋予毛发生态记忆效应的方法，包括通过浸润，涂覆或喷洒方式使毛发护理剂作用于毛发上。

[0035] 在本发明所述的赋予毛发生态记忆效应的方法中，所述方法包括通过升高被处理过的毛发的温度作为触发其形状记忆效应的外部刺激因素。

[0036] 在本发明所述的赋予毛发生态记忆效应的方法中，所述的触发形状记忆效应的外部刺激因素包括加热，湿气或来自外部的机械力。

[0037] 在本发明所述的赋予毛发生态记忆效应的方法中，所述方法包括通过降低被处理过的毛发的温度以保持被外部刺激触发后的形状记忆效果。

[0038] 在本发明所述的赋予毛发生态记忆效应的方法中，所述方法包括升高被处理过的毛发的温度至转变温度之上。

[0039] 图 1 表示了对单根或一束毛发径向长度的改变对其横向宽度的影响。假设一束毛

发原长为 L_1 , 横向宽度为 W_1 , 当长度变为 L_2 后, 相应的横向宽度为 W_2 。各参数符合下面所示经验公式

$$[0040] \quad W_2 = W_1 + P \times \left(\frac{L_1 - L_2}{2n_w} \right) \text{-----} \quad (1)$$

[0041] 其中 n_w 为毛发弯曲的波数, p 为毛发的弯曲程度参数。在实际生活中对人的头发而言, n_w 取值为 3 到 15; p 取值在 0.3 到 0.8 之间。

[0042] 本发明中的发层厚度指的是对某一具体发型, 毛发表层距离皮层的平均距离。在本发明的二维和三维尺度下的表针方法中, 皮层表面和发层表面被看做是理想圆形或球体的一部分, 发层厚度被看做是毛发表层和皮层所对应的扇形或球锥的半径差。本发明中对二维和三维尺度下毛发的记忆效应进行表针时, 扇区和球区的半径是通过如下办法实施测定的: 定制的塑胶圆球模型直径为 22cm, 用 T 针在一占圆球表面 30% 的球冠的外表面上均匀固定一定厚度的毛发表层。当实施二维尺度表针方法时, 可通过对球冠作平面投影, 测量所得平面图像的半径; 当实施三维尺度表针方法时, 可对球冠的毛发表层均匀取 20 ~ 40 个点位直接测量毛发表层的厚度, 然后求出平均值。

[0043] 毛发的记忆效应在一维尺度下的表针方法如下:

[0044] 对于单根或一束天然毛发来说, 经过特定的护理剂和工艺处理被赋予了记忆效应。假设毛发经过护理在初始状态下具有的长度记为 L_0 , 此长度也被认为是记忆效应中的永久性长度 (permanent shape)。然后长度为 L_0 的毛发通过改变温度和机械力作用被人为的处理成一个临时性的形状, 处于临时性形状的毛发的长度记为 L_t , 此长度也被认为是记忆效应中的临时性长度 (temporary shape)。处于临时性形状的毛发在热, 湿和机械力等外部刺激下, 会发生回复。此回复过程被认为是对初始形状的一个记忆过程, 也即是经过处理的毛发的记忆效应的最终体现。经过回复的毛发的长度记为 L_r 。 L_r 也叫做毛发的回复长度 (recovery shape)。

[0045] 一维尺度下毛发的记忆过程可用如下的通式表示:

[0046]

$$L_0 \xrightarrow{\text{形状记忆赋形}} L_t \xrightarrow{\text{热湿外力刺激}} L_r$$

[0047] 上面所示过程的记忆回复因子 R 可用下面公式计算获得:

$$[0048] \quad R_1 = \left(1 - \frac{L_r - L_0}{L_t - L_0} \right) * 100\% \text{-----} \quad (2)$$

[0049] 一维条件下经过护理的毛发的记忆回复因子 R_1 理想的应不低于 70%, 优选 80%, 特别优选在 90% 以上。

[0050] 当 $L_0 > L_t$ 时, 上述过程中的赋形可理解为对天然直发的卷曲处理, 此卷发具有记忆功能, 当受到合适的外部刺激时会自发的回复到原来的长度。其示意图如图 2, 为初始状态为直发的记忆过程图。

[0051] 当 $L_0 < L_t$ 时, 上述过程中的赋型可理解为对天然卷发或者是经过了电烫等人工处理后的卷发的拉伸处理, 拉伸后的毛发能够固定被拉伸后的长度, 并且在合适的外部刺激下能发生对原长度的回复, 从而体现出记忆效应, 其示意图如图 3 所示。

[0052] 本发明对毛发的记忆效应在二维平面尺度下的表针方法如图 4 所示。图 4 中的 H_0 所对应的扇形曲线代表毛发表层, H_0 , H_t 和 H_r 分别代表初始发型, 临时性发型和回复后发型

的平均发层厚度。

[0053] 在图 5 所示过程中,记忆回复因子 R_2 可用下式计算得到:

[0054]

$$R_2 = \left(1 - \frac{(H_r + H_0 + 2H_s)(H_r - H_0)}{(H_t + H_0 + 2H_s)(H_t - H_0)} \right) * 100\% \quad \text{----- (3)}$$

[0055] 二维条件下经过护理的毛发的记忆回复因子 R_2 理想的应不低于 70%, 优选 80%, 特别优选在 90% 以上。

[0056] 本发明对三维尺度下毛发的记忆效应的表针方法如图 5 所示。在图 5 中, H_0 , H_t 和 H_r 分别表示初始状态下的发层厚度, 被赋予的新发型的发层厚度以及发生记忆回复后的发层厚度。在图 5 所示三维条件下的记忆回复因子 R_3 的计算式如下:

[0057]

$$R_3 = \left(1 - \frac{(H_r + H_s)^3 - (H_0 + H_s)^3}{(H_t + H_s)^3 - (H_0 + H_s)^3} \right) * 100\% \quad \text{----- (4)}$$

[0058] 三维条件下经过护理的毛发的记忆回复因子 R_3 理想的应不低于 70%, 优选 80%, 特别优选在 90% 以上。

[0059] 实例

[0060] 实例 1

[0061] 根据专利《使用吡啶萘酮联苯的超分子形状记忆聚合物网络》(Supramolecular shape memory polymer networks using pyridine moieties) 中涉及的形状记忆聚合物制备方法, 以 DMF 为溶剂制备吡啶基的形状记忆聚氨酯, 然后在 100°C 温度烘箱中挥发 DMF 约 24 小时并在 80 真空箱中一星期除净 DMF; 然后取 5g SMPU 用 30g 乙酸 (AC) 溶解, 然后再加入 20g 乙醇, 均匀搅拌得均相 SMPU/AC 溶液。所得 SMPU/AC 即可供毛发护理用。所制得的 SMPU 的主要指标为: $T_r = 65^\circ\text{C}$, 形状固定率为 99%, 形状回复率为 90%; 室温下模量 3GPa, 屈服强度约 45MPa。

[0062] 实例 2

[0063] 取实例 1 中所制得的 SMPU/AC 溶液 10wt% 的二甲基聚硅氧烷, 10wt% 的泛醇, 2.0wt% 的蜂蜡, 5.0wt% 的硬脂酸甘油酯复配, 所得复配剂用于美利奴羊毛护理, 使用一维形状记忆测试方法测试回复记忆因子为 55%。

[0064] 实例 3

[0065] 取实例 2 中所制得的复配剂用于头发定型后, 以电吹风加热暂时做了卷曲定型的头发, 头发伸直回复率使用一维形状记忆测试方法测试可达 86%。

[0066] 实例 4

[0067] 取实例 2 中所制得的复配剂用于头发定型后, 以电吹风加热暂时做了卷曲定型的头发, 头发伸直回复率使用二维形状记忆测试方法测试可达 82%。

[0068] 实例 5

[0069] 取实例 2 中所制得的复配剂用于头发定型后, 以电吹风加热暂时做了卷曲定型的头发, 头发伸直回复率使用三维形状记忆测试方法测试可达 80%。

[0070] 实例 6

[0071] 取聚氧化乙烯二醇 ($M_w = 3000$) 360g, 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 20.4g, 在 80°C

反应 2 小时左右,加入 N-异氰酸六亚甲基-2-脲基-4-[1H]-嘧啶酮 (2 (6-isocyanatohexyl aminocarbonyl-amino)-6-methyl-4[1H]pyrimidinone, Mw = 293.33) 26.4g,滴加辛酸亚锡 1-2g,在 80℃ 反应 2 小时。再加 400g 去离子水和 400g 乙醇混合均匀后冷却,制备 1206.8g 33.7% 的聚合物溶液,溶液呈现浑浊乳液或半透明溶液状态,取样可加水或乙醇稀释以调节产物挥发性能和流变性能。

[0072] 实例 7

[0073] 取实例 6 中所制得的聚合物乳液与 2.0wt% 的蓖麻油,5.0wt% 的硬脂酸甘油酯,1.2wt% 的巴西棕榈蜡,马来酸二辛酯和矿物油进行复配,所得复配剂用于美利奴羊毛护理,使用一维形状记忆测试方法测试回复记忆因子为 60%。

[0074] 实例 8

[0075] 取实例 7 中所制得的复配剂用于头发定型后,以电吹风加热暂时做了卷曲定型的头发,头发伸直回复率使用一维形状记忆测试方法测试可达 88%。

[0076] 实例 9

[0077] 取实例 7 中所制得的复配剂用于头发定型后,以电吹风加热暂时做了卷曲定型的头发,头发伸直回复率使用二维形状记忆测试方法测试可达 82%。

[0078] 实例 10

[0079] 取实例 7 中所制得的复配剂用于头发定型后,以电吹风加热暂时做了卷曲定型的头发,头发伸直回复率使用三维形状记忆测试方法测试可达 80%。

[0080] 实例 11

[0081] 取实例 7 中所制得的复配剂用于美利奴羊毛护理,使用二维形状记忆测试方法测试回复记忆因子为 60%。

[0082] 实例 12

[0083] 取实例 7 中所制得的复配剂美利奴羊毛护理,使用三维形状记忆测试方法测试回复记忆因子为 55%。

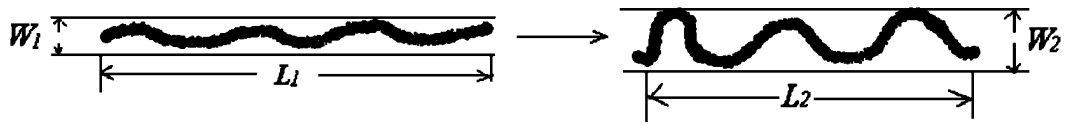


图 1

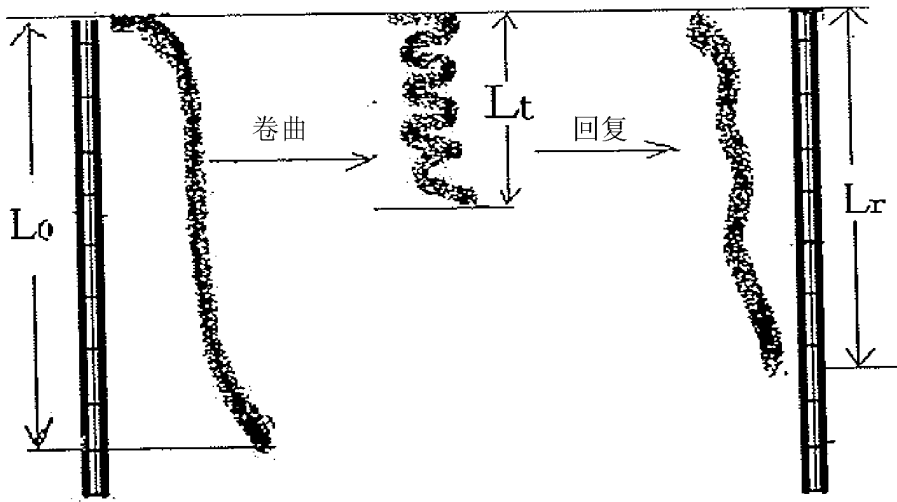


图 2

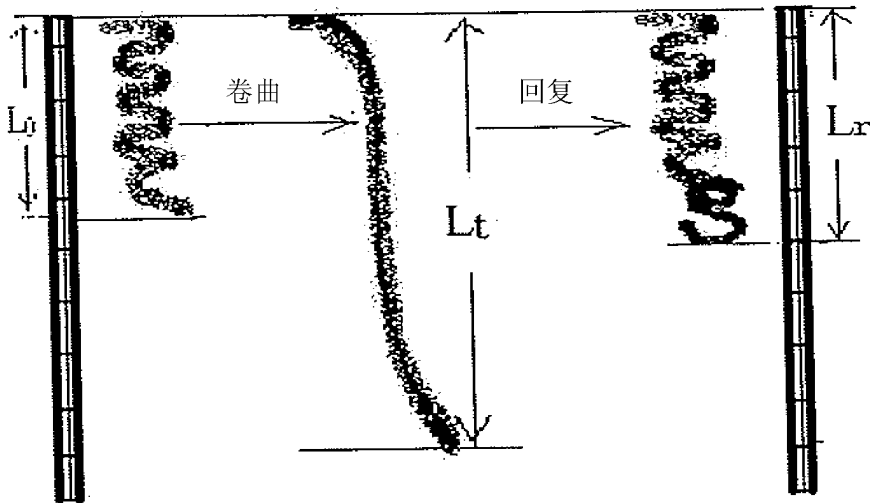


图 3

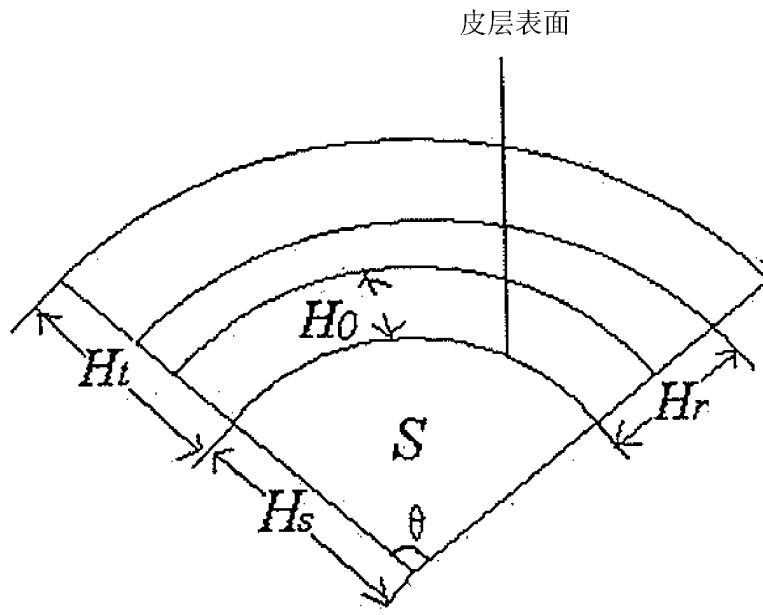


图 4

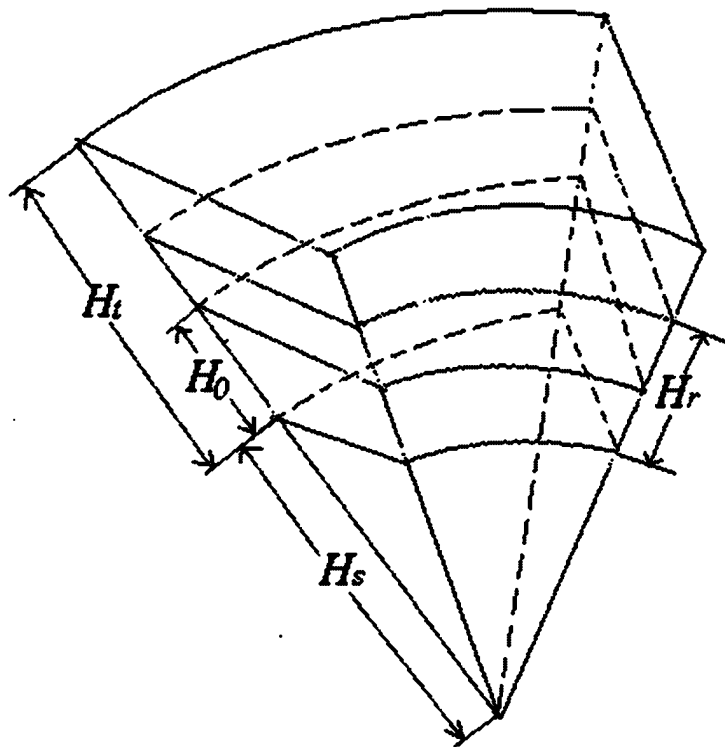


图 5