

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

[12] 发明专利申请公开说明书

C04B 24/00
C04B 24/16 C04B 24/18
C04B 24/20 C07G 1/00
C08L 97/00

[21] 申请号 96198372.8

[43]公开日 1999年6月16日

[11]公开号 CN 1219921A

[22]申请日 96.10.11 [21]申请号 96198372.8

[30]优先权

[32]95.10.11 [33]WO [31]PCT/US95/13836

[86]国际申请 PCT/US96/16232 96.10.11

[87]国际公布 WO97/13732 英 97.4.17

[85]进入国家阶段日期 98.5.15

[71]申请人 阿尔塞尔技术公司

地址 加拿大魁北克

共同申请人 T·布里姆纳

J·卓 G·C·格亚尔

[72]发明人 T·布里姆纳 J·卓 G·C·格亚尔

J·H·洛拉 A·克雷默

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 磺甲基羟配聚化的木质素基的混凝土外加剂

[57]摘要

本发明提供了一种减少混凝土混合物含水量的外加剂。该外加剂包括磺甲基羟配聚化形式的木质素碱性溶液。也可用交联剂交联外加剂中的磺甲基羟配聚化的木质素。该外加剂还包括消泡剂。本发明也提供了一种包括本发明外加剂的新型水泥组合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种减少混凝土混合物含水量的外加剂，其包括大约30% - 45%（以所说木质素溶液中固体重量为基准）的木质素碱性溶液。
2. 权利要求1的外加剂，其中所说的木质素是磺甲基羟配聚化形式。
3. 权利要求2的外加剂，其中所说的木质素具有大约85% - 100%的纯度。
4. 权利要求2的外加剂，还包括消泡剂。
5. 权利要求4的外加剂组合物，其中所说消泡剂是磷酸三丁酯。
6. 权利要求5的外加剂，其中所说消泡剂大约为0.3%-5%（以所说木质素重量为基准）。
7. 权利要求2的外加剂，其中用交联剂交联所说磺甲基羟配聚化的木质素。
8. 权利要求7的外加剂，其中所说交联剂是表氯醇。
9. 权利要求8的外加剂，其中所说表氯醇大约为1.5%-16.5%（以磺甲基羟配聚化的木质素重量为基准）。
10. 一种水泥组合物，包括水泥和减少所说水泥组合物含水量的外加剂，所说外加剂大约为0.2% - 1%（以所说水泥固体重量为基准）。
11. 权利要求10的组合物，其中所说外加剂包括大约30% - 45%（以所说木质素溶液中固体重量为基准）的木质素碱性溶液。
12. 权利要求11的组合物，其中所说木质素是磺甲基羟配聚化的形式。
13. 一种混凝土砌块，包括权利要求12的组合物。
14. 权利要求12的组合物，其中所说木质素具有大约85% - 100%的纯度。
15. 权利要求12的组合物，其中所说外加剂包括消泡剂。
16. 权利要求15的组合物，其中所说消泡剂是磷酸三丁酯。
17. 权利要求16的组合物，其中所说消泡剂大约为0.3%-5%（以所说木质素重量为基准）。

18. 权利要求12的组合物，其中用交联剂交联所说磺甲基羟配聚化的木质素。

19. 权利要求18的组合物，其中所说交联剂是表氯醇。

20. 权利要求19的组合物，其中所说表氯醇大约为1.5%-16.5%（以磺甲基羟配聚化的木质素重量为基准）。

21. 一种减少水泥混合物含水量的方法，包括步骤：向所说混凝土混合物中加入大约0.2%-1%（以所说水泥固体重量为基准）的外加剂。

22. 权利要求21的方法，其中所说外加剂包括有机溶剂木质素。

23. 权利要求22的方法，其中所说有机溶剂木质素是磺甲基羟配聚化的形式。

24. 权利要求23的方法，其中所说有机溶剂木质素具有大约85% - 100%的纯度。

25. 权利要求23的方法，其中所说外加剂还包括消泡剂。

26. 权利要求25的方法，其中所说消泡剂是磷酸三丁酯。

27. 权利要求26的方法，其中所说消泡剂大约为0.3%-5%（以木质素重量为基准）。

28. 权利要求23的方法，还包括用交联剂交联所说磺甲基羟配聚化的木质素。

29. 权利要求28的方法，其中所说交联剂是大约1.5%-16.5%（以磺甲基羟配聚化的木质素重量为基准）的表氯醇。

说 明 书

磺甲基羟配聚化的木质素基的混凝土外加剂

发明背景

通过将固体成分与数量大于水泥成分水化所要求的数量的水相混合而使水泥组合物产生和易性。将混合的矿物胶结组合物浇注在模板上并在大气温度下硬化。在硬化过程中，残留了一些过量的水，在成形的结构部件中留下了空穴。这样，就减少了成品部件的机械强度。众所周知，最终结构的抗压强度与起始混合物的水灰比成反比关系。新拌混合物所要求的流动度和和易性限制了所用水的最小需求量。

在结构性的水泥组合物中，人们非常希望保持很低的含水量以便在成品中达到较高的强度。然而，由于水泥适当的和易性所需要的含水量超过养护的化学反应所要求的含水量，结果这些过量的水导致混凝土变弱。

混凝土外加剂是指加入到混凝土混合物中以改善它们性能的化合物或组合物。减水剂用作混凝土外加剂。它们通常用于改善和易性，同时减少加水量以便获得更强和更耐用的混凝土。减水剂按其减少能力可分为超塑化剂或高效减水剂和塑化剂或普通减水剂。

用具有表面活性特性的化学物质制备塑化剂和超塑化剂。制造混凝土减水剂的常规来源之一是纸浆工业的废物。即木质素及其衍生物。一般，硫酸盐纸浆废液是木质素磺酸盐的主要来源，木质素磺酸盐在严格提纯后作为混凝土普通减水剂和缓凝剂。在现有技术中已知木质素甲基磺酸盐试用于减水剂。如 ‘Effect of Chemical Characteristics of Alcell®lignin-Based methylsulphonates on their performance as Water-Reducing Admixtures’ , Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (J. Zhor, T. W. Bremner and J. H. Lora, 1994,) 所示，这些文献在此引入作为参考。

减水剂的化学结构和组成影响它们的表面活性，而表面活性又决定了它们对水泥-水混合物的效用。

已知木质素型减水剂用于制备混凝土混合物。该减水剂用于减少制备可浇注混合物通常所要求的含水量。然而却不影响混合物其它有益的大多数性能。作为一般规律，混凝土中每增加1%（体积）的空气，就损失5%的强度。因此，增加5%的空气就意味着损失25%的强度。然而，在某些应用中希望引入空气，如生产混凝土砌块。

已知木质素磺酸盐延缓了混凝土的养护，这在现有技术中知道是由缓凝所致。当木质素磺酸盐含有杂质、如木糖时，缓凝将明显增加。

将木质素归为阴离子表面活性剂，因为与有机聚合物相连的亲水基团是磺酸盐。有报告说当其吸附在水泥颗粒上时，这些表面活性剂产生强烈的负电性，从而降低了颗粒周围的水的表面张力并大大提高了系统的流动性。木质素磺酸盐也表现出缓凝特性。当木质素磺酸盐以足以提供混合物所希望的减水量而使用时，通常引入比所希望的更高的空气，并延缓了混凝土的凝固时间，从而使其大大超出高效减水剂的范围。

木质素磺酸盐基混凝土减水剂通常从亚硫酸盐纸浆生产所产生的废液中制备。通过对该废液中和，沉淀，发酵，形成纯度、组成、和分子量分布在一定范围内变化的木质素磺酸盐。很多深入细致的研究人员报道说试图改善木质素磺酸盐以便使它们能满足作为高效减水剂的超塑化剂的要求。但至今为止，在市场上还没有纯木质素磺酸盐基混凝土超塑化剂。

例如，在US4,239,550中公开了一种混凝土和砂浆流化剂，它以木质素磺酸盐和环-磺酸盐化的物质或磺甲基羟配聚化的芳族物质为基础。按照该发明，该流化剂赋予混凝土和砂浆较高的流动性，而没有导致凝结时间不希望的延长。US4,460,720公开了一种用于波特兰水泥的超塑化剂。它以低分子量的碱金属聚丙烯酸酯与碱金属或碱土金属聚萘磺酸盐-甲醛缩合物或碱土金属木质素磺酸盐或其混合物相结合而形成的组合物为基础。US4,623,682公开了一种具有很高和易性的水泥混合物，当该混合物含有与萘磺酸盐-甲醛缩合物和分馏的木质素磺酸盐，如超滤木质素磺酸盐相结合的一种外加剂时，其硬化速度并没有明显降低。US4,351,671公开了一种减少混凝土混合物引气量的木质素型减水剂，而US4,376,094公开了一种阻止砂浆、混凝土塌落度损失的外加剂，它含有木质素磺酸盐作为主要成分。

在纸浆工艺的发展中环境方面的考虑是一个重要的方面。由于在过去三十年间增加了环境保护的要求，传统的亚硫酸盐纸浆工艺几乎完全被硫酸盐纸浆工艺所代替。需要说明亚硫酸盐和硫酸盐纸浆工艺都可能污染空气和水。从而要求昂贵的污染控制设备以便使硫酸盐和亚硫酸盐工艺操作符合环保要求。现在对环境更加有益的工艺可经济地代替这些纸浆工艺。其中的一种工艺就是对环境影响最小并产生作为纸浆联产品之一的纯木质素的有机溶剂（organosolv）纸浆工艺。不像传统亚硫酸盐工艺，新的有机溶剂纸浆工艺可对纯的非磺化的木质素进行回收。该有机溶剂木质素适合作为制备混凝土超塑化剂即减水外加剂的原料。

本发明方法提供了一种对环境有益的有机溶剂木质素基的超塑化和减水的外加剂组合物。本发明超塑化剂组合物可赋予水泥组合物较高的流动度，并在较长的时间内保持该流动度，而且以较低的掺量就可达到这些目的。通过控制该外加剂的生产条件，可获得对凝固延缓没有负作用的产品。不像木质素磺酸盐，本发明木质素基外加剂纯度较高并且没有糖污染物。

发明概括

本发明提供了一种由衍生的有机溶剂木质素生产的新型木质素基外加剂。该木质素基外加剂使用来自于对环境有益的工艺的联产品，同时可满足建筑业的需要。通过在磺甲基羟配聚化作用的步骤中处理木质素而衍生有机溶剂木质素来生产该新型木质素基外加剂。该衍生的木质素可与消泡剂一起联用，当所得到的外加剂加入到混凝土混合物中时，其可有效地用作超塑化剂和高效减水剂。

下面从优选技术方案更加具体的描述中可较容易地判断出本发明新型特征和方面，及其它优点。

优选技术方案的描述

本发明可使用的木质素是较纯的木质素，特别是有机溶剂木质素。本发明中木质素的纯度为85% - 100%。将木质素作为纸浆的副产品和用有机溶剂、如乙醇对植物生物进行化学去木质素的副产品而分离。有机溶剂木质素是无毒的非流动性的粉末。它溶于碱性水溶液中和所选择的有机溶剂中。其通常以亲水，高纯，熔流，和碳水化合物及无机污染物含量较低为特征。

适合完成本发明目的的木质素的实例是有机溶剂木质素，如普通的ALCELL®木质素。该普通的ALCELL®木质素以平均分子量大约为700 - 1500g/mol为特征，而低分子量的ALCELL®木质素则以平均分子量大约少于600g/mol为特征。

除有机溶剂木质素之外，人们相信高纯木质素，如汽爆或苏打木质素适合于完成本发明目的。

本发明有机溶剂木质素可用磺甲基羟配聚作用的过程来衍生。在进行下述磺甲基羟配聚作用之前，将木质素溶在碱性溶液中，碱的用量可随木质素的类型和反应条件而变化。例如，使用ALCELL®木质素或低分子量的ALCELL®木质素，可使用大约8% - 大约20%（以木质素固体为基准）的苛性碱。将水的用量调整到使最终的外加剂含固量为大约30% - 大约45%。

在磺甲基羟配聚作用之前，通过交联反应可增加木质素的分子量。这可通过在碱性溶液中在大约60℃ - 95℃下加热木质素大约1小时 - 4小时来完成。另一种交联方法是将木质素放入碱溶液中并使其与一种醛反应。当使用甲醛时，木质素和甲醛之间的反应是甲基羟配聚反应。醛的加入量可大约为每木质素C-9单元为0.3-0.8mol或大约为5% - 13%（以木质素重量为基准）。甲基羟配聚反应可在大约60℃ - 95℃下进行大约1 - 3小时。

可用其中包括以下方法的各种不同方法来制备磺甲基羟配聚化的木质素。木质素可与羟基甲烷磺酸盐、如其钠盐反应。同时，后者已知为“加合物”，并可商购。它是甲醛与亚硫酸氢钠或亚硫酸钠反应形成的加成产物。优选地，用于磺甲基羟配聚反应的加成物的数量是约8% - 30%的加成物固体（以木质素的重量为基准），而磺甲基羟配聚反应的时间大约为2 - 6小时。通常大约在70℃ - 100℃下进行磺甲基羟配聚反应。

也可在两步法中通过使木质素溶液与过量的醛、如甲醛进行起始反应从而使木质素甲基羟配聚化并由此引入活性脂族羟基基团而使木质素磺甲基羟配聚化。这可通过与上述相似的下述过程来进行以便增加分子量，但可使用较多量的醛，例如约10 - 30% 甲醛（以木质素重量为基准）。通常在该甲基羟配聚步骤后接着在大约120℃ - 160℃下与大约10 - 25% 亚硫酸钠反应（以木质素重量为基准）约1 - 4小时。

改善本发明混凝土外加剂分子量的另一种方法是使磺甲基羟配聚化的产物与交联剂、如表氯醇交联。表氯醇加入量可约为0.05-0.5mol表氯醇/磺甲基羟配聚化的木质素C-9单元或约1.5%-16.5%（以磺甲基羟配聚化的木质素重量为基准）。交联反应可在大约60℃-100℃下进行大约1-4小时。

该木质素基外加剂可以大约0.2%-1%（以混凝土中水泥的重量为基准）的用量与混凝土混合物相混合。该外加剂产生约5%-15%的减水率从而产生较高的混凝土强度，和得到改善的抗冻融性。

在特定的应用中，会希望控制最终混合物中的引气量。可使用消泡剂，如磷酸三丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、辛醇、水溶性酯、碳酸、硼酸和硅氧烷。加入到衍生的木质素中的磷酸三丁酯（TBP）的量约为0.3%-5%（以木质素固体为基准）以便减少约9%-32%的空气量从而使空气量低到约2%-3%，而同时又保持了相当高的塌落度值。

实施例I：亚硫酸盐加合物的制备

通过将约60克的50%甲醛加入到在约700毫升水中约126克亚硫酸钠的溶液中而制备加合物。

实施例II：外加剂的制备

用低分子量有机溶剂木质素、有机溶剂木质素、和它们的甲基羟配聚化对应物原料制备一系列木质素基外加剂。开始，将木质素溶解在碱含量列于表1中的氢氧化钠水溶液中。调整用水量从而使最终外加剂的固体含量为35%（重量）。然后，在70℃下用0.5mol甲醛/木质素C-9单元处理甲基羟配聚化的那些试样2小时。用按实施例I制备的加合物在约95℃的温度下进行磺甲基羟配聚反应6小时，加成物的用量示于表1中。

表1

<u>起始木质素</u>	<u>加合物</u> (mol/木质素C-9单元)	<u>氢氧化钠</u>
低分子量	0.15	0.59
低分子量	0.23	0.67
低分子量	0.31	0.74
甲基羟配聚化的普通型	0.15	0.67
甲基羟配聚化的普通型	0.23	0.71
甲基羟配聚化的普通型	0.31	0.78
普通型	0.15	0.58
普通型	0.23	0.66
普通型	0.31	0.73
甲基羟配聚化的低分子量	0.15	0.55
甲基羟配聚化的低分子量	0.23	0.63

实施例III: 水泥净浆的测试

在水泥净浆中测试磺甲基羟配聚化的有机溶剂木质素基外加剂。通过将下列成分混合在一起制备混合物。

<u>成分</u>	<u>用量</u>
波特兰水泥 (类型 10)	5000克
水	2250克
固体外加剂	0.3% (以水泥重量为基准)

表2表示了水泥净浆初始缓凝时间。通常, 当分子量增加和加合物用量减少时缓凝降低。

表2

	加合物摩尔数/木质素C-9单元		
	0.5	0.23	0.31
	缓凝时间(分钟)		
低分子量	200	380	380
普通型	40	60	20
甲基羟配聚化的低分子量	240	320	---
甲基羟配聚化的普通型	0	120	120

表3表示了木质素外加剂对水泥净浆流动度的影响, 其通过扭矩阻力的减少来确定。通常, 较低的分量和较高含量的加合物导致较大的流动性。

表3

	加合物摩尔数/木质素C-9单元		
	0.15	0.23	0.31
	扭矩的减少量(Nm)		
低分子量	3.58	4.18	4.26
普通型	3.74	3.60	3.51
甲基羟配聚化的低分子量	2.95	4.06	---
甲基羟配聚化的普通型	3.32	3.36	4.06

实施例IV: 交联的磺甲基羟配聚化的木质素的制备

用在实施例II中列出的低分子量有机溶剂木质素和有机溶剂木质素作为原料制备磺甲基羟配聚化的木质素。用表4所列的用量在大约95℃的温度下进行磺甲基羟配聚反应约6小时。在大约95℃下使磺甲基羟配聚化的木质素与12.6% (重量) 的表氯醇反应140分钟从而进一步交联普通的磺甲基羟配聚化的有机溶剂木质素。冷却后, 最终溶液具有11.89的PH值, 含有41% 的固体(重量), 并具有3600cps的粘度。

表4

<u>起始木质素</u>	<u>加合物</u>	<u>氢氧化钠</u>
	(以木质素重量为基准的%)	
低分子量	16.1%	12.0%
普通型	36.8%	20.5%

实施例V. 水泥净浆的测试

将实施例IV中交联的磺甲基羟配聚化的木质素以实施例III所列出的数量(除在该情况下使用1750克的水外)引入到水泥净浆中,并且测试该净浆扭矩的减少量和缓凝时间。在表5中提供了这些测试结果。

表5

<u>木质素</u>	<u>扭矩减少量(Nm)</u>	<u>缓凝时间(分钟)</u>
低分子量	29.9	330
与表氯醇交联后的普通型	28	130

表5表明将普通的磺甲基羟配聚化的木质素与表氯醇交联后获得的外加剂具有与低分子量的磺甲基羟配聚化的产物大致相等的流动度,但具有明显减少的缓凝时间。

实施例VI: 混凝土混合物的测试

评价用实施例II的过程以0.31mol/木质素C-9单元的比例获得的磺甲基羟配聚化的低分子量木质素的混凝土混合物外加剂,同时评价磷酸三丁酯消泡剂的效果。混凝土混合物的比例如下:

<u>成分</u>	<u>用量(kg/m³)</u>
波特兰水泥(类型10)	307
细集料	862
粗集料	935
水	187
外加剂	4.87(0.5%固体、以水泥重量为基准)

混合物中水泥的比例符合ASTM规定中C-494的要求。

表6证实了实施例VI的低分子量磺甲基羟配聚化的有机溶剂木质素对混凝土混合物良好的塑化影响，其表现为相对于不含外加剂的混凝土混合物，该混合物具有较高的塌落度数值；见表6的第一栏。表6的第二栏还说明：如果不用消泡剂，可观察到导致混凝土强度降低的较高的空气量，可加入磷酸三丁酯（TBP）以便减少空气量，同时保持较高的塌落度和强度。如第三栏至第五栏所看到的那样，通过调节消泡剂的加入量，可获得变化较宽的空气量，包括不引气混凝土的空气量（少于3.5%），典型的引气混凝土的空气量（4-8%）。

表6

低分子量磺甲基羟配聚化的木质素（%固体、以水泥重量为基准）	磷酸三丁酯	空气量 %	塌落度 mm	抗压强度MPa
-------------------------------	-------	-------	--------	---------

0	0	2.5	40	37.77
0.5	0	25.5	155	11.31
0.5	2	5.0	155	35.82
0.5	3	3.0	110	27.3
0.5	4	4.0	120	37.1

实施例VII:

在该实施例中，实施例VI的磺甲基羟配聚化的低分子量的有机溶剂木质素与消泡剂共同使用表现出比商购木质素磺酸盐、如PDA-25XL（来自Conchem）更高的塑化性。结果示于表7中。

表7

外加剂	空气量 (%)	塌落度 (mm)
对比	2.5	40
磺甲基羟配聚化的低分子量ALCELL®木质素+4%TBP（以固体木质素为基准）	2.5	120
商购的木质素磺酸盐 基外加剂	2.5	85

实施例VIII:

在该实施例中,对像实施例II那样以0.31mol加合物/木质素C-9单元制备的低分子量木质素基外加剂和引气参考混合物进行塑化剂资格测试。外加剂含有大约1.5%TBP消泡剂。参考混合物不用超塑化剂来制备,而包括147毫升引气剂/米³。使用下列混凝土混合物的比例。

<u>成分</u>	<u>用量 (/米³)</u>	
	<u>非引气</u>	<u>引气</u>
波特兰 (类型10)	307Kg	307Kg
细集料	734Kg	694K
粗集料	1150Kg	1128KG
水	175Kg	160Kg
外加剂4升 (35% 固体)	4L	---
引气剂	无	362mL

按照CSA标准CAN3-A266.6-M85进行混合过程。按照ASTM规定C-143-90a测定塌落度以便检测新拌混凝土的和易性。按照ASTM规定C-403-92测定从混凝土混合物中取出的砂浆的耐贯穿性以便确定凝结时间。按照ASTM规定C-192-90a, ASTM规定C-39-86, 和ASTM规定C-617-87测定硬化混凝土的抗压强度。按照CAN/CSA-A23.2-3C测定长度的变化。从混凝土棱柱相对动弹性模量的变化中计算耐久性因子,该棱柱按照ASTM规定C666-92进行冻融循环。

表8是非引气的和引气的参考混合物的组合物的塑化剂资格测试总结。

表8

混凝土性能	非引气的混凝土	引气的混凝土	CSA/CANS A266.6-M85类型 SPR
含水量、% 参考物	87	87	最大. 88
塌落度保留率%	76	63	最小. 50
初始凝结时间 小时: 分钟	2: 40	2: 45	1: 00 - 3: 00
抗压强度、× 1.05 (CSA) % 参考值			
1天	137	150	最小. 130
3天	131	155	最小. 130
7天	143	142	最小. 125
28天	124	137	最小. 120
180天	130	145	最小. 100
长度变化值 (收缩) % 参考值	119	106	最大. 135
或相对于参考值的增加值%	0.005	0.002	最大. 0.010
相对耐久性因子 × 1.1 (CSA) % 参考值	不要求	109/99	最小. 100

当参考混凝土的长度变化是0.030%或更大时, 应用参考物界限值%;
当参考物的长度变化小于0.030%时, 则应用参考物界限增加值%。

如可观察到的那样，该外加剂始终满足超塑化剂的标准，并且在混凝土中产生高于参考物的强度。因此，可将按照本发明配制的外加剂归为超塑化剂。

实施例IX: 混凝土砌块的测试

在混凝土砌块的生产中，测试固含量为35（重量）%的磺甲基羟配聚化的低分子量木质素，其即作为减水剂又作为引气剂的替代品。用172kg水泥和1814kg细集料制备每一种混合物。调整每种混合物中水的数量从而使混凝土获得所希望的和易性。外加剂和其数量如下：

	外加剂	数量 (mL)
对比	Airex L	120
混合物1	磺甲基羟配聚化的低 分子量木质素 +1.2%TBP	1500
混合物2	磺甲基羟配聚化的 低分子量木质素	750
混合物3	磺甲基羟配聚化的 低分子量木质素	1500
混合物4	磺甲基羟配聚化的 低分子量木质素	2000
混合物5	磺甲基羟配聚化的 低分子量木质素	3000

用每种混凝土混合物制备总数为110的标准中空砌体（砌块）。用标准程序制备和养护所有的砌块。随后对从每批料中随机挑出的试样进行抗压强度的测试。表9总结了标准中空混凝土砌体的测试结果。如所能看到的那样，使用本发明木质素基外加剂产生较高的强度。通常，外加剂含量增加，混凝土强度也增加。

表9

混凝土混合物	砌块龄期(天)	毛应力(%)
对比	8	100
对比	15	100
混合物1	8	115
混合物2	15	98
混合物3	15	107
混合物4	15	108
混合物5	15	118

从上面的描述中可理解本发明和其许多优点, 显然在不脱离本发明实质和范围或不牺牲所有材料优点的情况下可做出许多改进和变化, 上文所述的组成和方法仅是优选的技术方案。