

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580010375.5

[51] Int. Cl.
C07C 37/14 (2006.01)
C07C 39/08 (2006.01)

[43] 公开日 2007年3月28日

[11] 公开号 CN 1938251A

[22] 申请日 2005.3.30

[21] 申请号 200580010375.5

[30] 优先权

[32] 2004.3.31 [33] US [31] 10/815,879

[86] 国际申请 PCT/US2005/010859 2005.3.30

[87] 国际公布 WO2005/097721 英 2005.10.20

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.29

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 苏尼尔·阿什泰卡

普拉莫德·库姆巴

拉思纳姆·J·马哈林盖姆

杰加迪什·泰姆皮

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋莉 贾静环

权利要求书 3 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

二羟基芳香族化合物的单烷基化方法

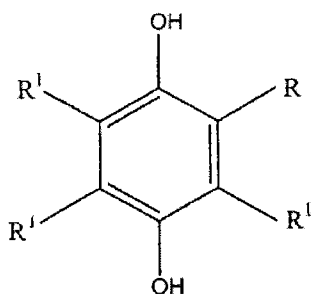
[57] 摘要

一种连续方法包括：将包含二羟基芳香族化合物、水和烷基化试剂的混合物与催化剂体系在流动的载气存在下接触，以形成单烷基化的二羟基芳香族化合物，其中该催化剂体系是由煅烧包含金属氧化物前体、过渡金属元素和孔形成剂的催化剂前体体系而获得的。

1. 一种连续方法, 包括:

将包含二羟基芳香族化合物、水和烷基化试剂的混合物与催化剂体系在流动的载气存在下接触, 以形成单烷基化的二羟基芳香族化合物, 其中该催化剂体系是由煅烧包含金属氧化物前体、过渡金属元素和孔形成剂的催化剂前体体系而获得的。

2. 权利要求 1 的方法, 其中该化合物具有下式:



其中 R 是氢, 且每种情况的 R¹ 独立地选自氢和烃基, 该烃基选自包含 1 到约 18 个碳原子的烷基、包含约 6 到约 20 个碳原子的芳基、包含约 7 到约 12 个碳原子的芳烷基和包含约 7 到约 16 个碳原子的烷芳基。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所述的二羟基芳香族化合物选自对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚、2-甲基对苯二酚、2,5-二甲基对苯二酚、2-乙基对苯二酚、2,5-二乙基对苯二酚、2-叔丁基对苯二酚、2,5-二叔丁基对苯二酚、2-苯基对苯二酚、2-苄基对苯二酚、2,3,5-三甲基对苯二酚、2-乙烯基对苯二酚、2-异丙基对苯二酚、2,5-二异丙基对苯二酚、和两种或两种以上的前述二羟基芳香族化合物的混合物。

4. 权利要求 1 的方法, 其中所述的二羟基芳香族化合物包括对苯二酚。

5. 权利要求 1 的方法, 其中所述的烷基化试剂选自含有 1 到 16 个碳原子的支链或直链烷基醇和含有 2 个到 16 个碳原子的支链或直链烯烃。

6. 权利要求 1 的方法, 其中所述的烷基化试剂选自甲醇、乙醇、正-丙醇、异丙基醇、正-丁基醇、异丁基醇、戊基醇、异戊基醇、己基醇、庚基醇、辛基醇、壬基醇、癸基醇、十二烷基醇、十六烷基醇、环己基醇、环己基甲基醇、乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、2-甲基戊烯-2、

3-甲基戊烯-2、1-己烯、2-己烯、3-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、异构的辛烯、壬烯和癸烯。

7. 权利要求1的方法，其中所述的烷基化试剂包括甲醇。

8. 权利要求1的方法，其中所述的金属氧化物前体选自氧化镁前体、氧化铁前体、氧化铬前体、氧化钒前体、氧化铜前体、氧化镧前体和上述两种或两种以上的混合物。

9. 权利要求1的方法，其中所述的金属氧化物前体包括氧化镁前体。

10. 权利要求1的方法，其中所述的金属氧化物前体包括碳酸镁。

11. 权利要求1的方法，其中所述的过渡金属元素包括铜。

12. 权利要求1的方法，其中该孔形成剂选自蜡和多糖。

13. 权利要求1的方法，其中该孔形成剂包括聚乙二醇。

14. 权利要求1的方法，其中所述的接触是在0.1到10重时空速下进行。

15. 权利要求1的方法，其中该烷基化试剂与二羟基芳香族化合物的摩尔比是0.5到4。

16. 权利要求1的方法，其中该载气选自氮、氢、氦、氩、一氧化碳和上述两种或两种以上气体的混合物。

17. 权利要求1的方法，其中该二羟基芳香族化合物的单烷基化在300°C到500°C的温度下进行。

18. 权利要求1的方法，其中该混合物还包含稀释剂。

19. 权利要求18的方法，其中该稀释剂选自单甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、丁基二甘醇二甲醚、乙二醇、聚乙二醇和二丙二醇二甲基醚。

20. 权利要求18的方法，其中该稀释剂是单甘醇二甲醚。

21. 权利要求18的方法，其中该稀释剂与二羟基芳香族化合物的摩尔比是约0.1到约10。

22. 权利要求1的方法，其中该催化剂具有孔径为100到400埃的孔。

23. 一种连续方法，包括：

将包含二羟基芳香族化合物、水和烷基化试剂的混合物与催化剂体系在流动的载气存在下接触，以形成单烷基化二羟基芳香族化合物，其中所述的催化剂体系具有孔径为100到400埃的孔。

24. 权利要求23的方法，其中所述的接触是在0.1到10重时空速下进行

的。

25. 一种连续方法, 包括:

将对苯二酚、单甘醇二甲醚、水和甲醇的混合物与催化剂体系在流动的氮气气体存在下接触, 以形成 2-甲基对苯二酚, 其中包含氧化镁和铜的所述催化剂体系由催化剂前体体系的煅烧得到, 其中所述的催化剂前体体系包括碳酸镁、铜和聚乙二醇。

26. 权利要求 25 的方法, 其中所述的接触是在 0.1 到 10 重时空速下进行的。

27. 一种聚碳酸酯, 包含衍生于根据权利要求 1 制备的单烷基化二羟基化合物的亚单元。

28. 一种聚碳酸酯, 它由碳酸二苯酯和包含单烷基化的二羟基芳香族化合物的二羟基芳香族化合物的混合物在催化剂存在下通过熔融聚合来生产, 其中该单烷基化二羟基化合物由权利要求 1 的方法制备。

二羟基芳香族化合物的单烷基化方法

发明背景

本发明总体上涉及二羟基芳香族化合物的烷基化。更具体而言，本发明涉及二羟基芳香族化合物的选择性的单邻位烷基化。

二羟基芳香族化合物的烷基化反应典型地包括二羟基芳香族化合物与醇使用烷基化催化剂的蒸气相反应。这样烷基化的二羟基芳香族化合物在工业上得到了广泛的应用，其中包括聚合物工业、染料工业，摄影工业，以及在医药应用中。它们用于制造供液晶显示器用的聚碳酸酯也是已知的。

许多羟基芳香族化合物的烷基化方法使用金属氧化物催化剂。烷基化催化剂很多是产生一种混合物，该混合物经常包含高比例的二烷基化羟基芳香族化合物，其对于单烷基化羟基芳香族化合物的选择性很低。二羟基芳香族化合物比羟基芳香族化合物往往有更高的反应活性，因此总是具有很大的倾向产生较高的烷基化的和低聚的产物，并且使单烷基化产品的生产更加困难。

因此，现在正需要改进单烷基化的二羟基芳香族化合物的制备方法，特别是需要改进单邻位烷基化的二羟基芳香族化合物的制备方法。

发明内容

一种连续方法包括：将包含二羟基芳香族化合物、水和烷基化试剂的混合物与催化剂体系在流动的载气存在下接触，以形成单烷基化的二羟基芳香族化合物，其中所述的催化剂体系是由包括金属氧化物前体、过渡金属元素和孔形成剂的催化剂前体体系的煅烧而获得的。

通过以下对本发明各种特征的详细说明及其所包括的实施例可以更容易地理解上述的方法。

具体实施方式

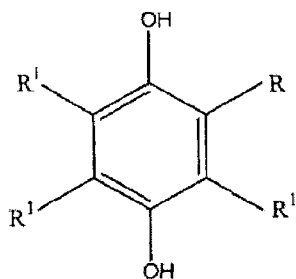
本发明所公开的是二羟基芳香族化合物的单烷基化方法，该方法提供对于单烷基化、特别是单邻位烷基化的高度选择性。二羟基芳香族化合物的单

烷基化方法包括：将包含二羟基芳香族化合物、水和烷基化试剂的反应混合物与催化剂体系在流动的载气存在下以重时空速（weighted hourly space velocity）进行接触，以形成单烷基化的二羟基芳香族化合物，其中该催化剂体系由催化剂前体体系的煅烧得到。该反应混合物还可以包含稀释剂。该催化剂前体体系包含金属氧化物前体、过渡金属和孔形成剂。在煅烧之后，金属氧化物前体转换成金属氧化物并且所煅烧的催化剂可以具有孔，该孔具有100到400埃的平均孔径。

单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数的事物，除非上下文另有清楚地指明。“任选的”或“任选地”指随后描述的事件或情形可以发生或不发生，并且该描述包括其中事件发生的情况和不发生的情况。每当给出值的范围时，应该理解为它包括着含在其中的所有子范围。

除非另外说明，这里所使用的术语“烷基”是指直链烷基和支化烷基。直链和支化烷基的举例说明而非限制性的实例包括：甲基，乙基，正-丙基，异丙基，正-丁基，异-丁基和叔-丁基基团。

二羟基芳香族化合物可以选自对苯二酚化合物、间苯二酚化合物和邻苯二酚化合物。在一个实施方案中，二羟基芳香族化合物具有下式：



其中 R 是氢基团且每种情况的 R¹ 独立地选自氢和烃基，该烃基选自包含 1 到 18 个碳原子的烷基、包含约 6 到 20 个碳原子的芳基、包含约 7 到 12 个碳原子的芳烷基和包含约 7 到 16 个碳原子的烷芳基。

合适的二羟基芳香族化合物的具体实例包括对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚、2-甲基对苯二酚、2,5-二甲基对苯二酚、2-乙基对苯二酚、2,5-二乙基对苯二酚、2-叔丁基对苯二酚、2,5-二叔丁基对苯二酚、2-苯基对苯二酚、2-苄基对苯二酚、2,3,5-三甲基对苯二酚、2-乙基对苯二酚、2-异丙基对苯二酚、2,5-二异丙基对苯二酚、和前述两种或多种二羟基芳香族化合物的混合物。

烷基化试剂是反应物,它在这里所述的条件下与二羟基芳香族化合物起反应以提供单烷基化的二羟基芳香族化合物。该方法中所用的烷基化试剂选自含有1到16个碳原子的支链或直链烷基醇和含有2到16个碳原子的支链或直链烯烃。示例性的烷基醇包括甲醇、乙醇、2-丙醇、异丙基醇、正-丁醇、异丁基醇、戊基醇、异戊基醇、己基醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十二烷基醇、十六烷基醇、环己基醇、和环己基甲基醇。示例性的烯烃包括乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、2-甲基戊烯-2、3-甲基戊烯-2、1-己烯、2-己烯、3-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、异构的辛烯、壬烯和癸烯。在一个实施方案中,烷基化试剂是甲醇。烷基化试剂和二羟基芳香族化合物的摩尔比是0.5到4摩尔每摩尔二羟基芳香族化合物,或更加具体地,摩尔比率是1到3.5摩尔每摩尔二羟基芳香族化合物,或者,甚至更加具体地,摩尔比率是2到3摩尔每摩尔二羟基芳香族化合物。

应该理解的是上述的二羟基芳香族化合物和烷基化试剂仅仅是可使用的该类化合物的代表。

制备这里所述的催化剂体系的方法披露于共同转让的、待审查的美国专利申请 No. 10/065134。所使用的催化剂体系是通过煅烧包含至少一种金属氧化物前体(它在煅烧期间转换成金属氧化物)、促进剂和孔形成剂的催化剂前体体系而获得的。

金属氧化物前体包括氧化镁前体、氧化铁前体、氧化铬前体、氧化钒前体、氧化铜前体、氧化镧前体、和上述两种或两种以上前体的混合物。金属氧化物前体可以包括在煅烧条件下产生对应的金属氧化物的任何金属试剂,例如硝酸盐、碳酸盐、氧化物、氢氧化物、硫酸盐和上述两种或两种以上的混合物。例如,能够使用在煅烧后产生氧化镁的任何镁试剂。在一个实施方案中,金属氧化物前体包括氢氧化镁、硝酸镁、碳酸镁、硫酸镁、醋酸镁或者上述两种或两种以上的混合物。在另一实施方案中,金属氧化物前体包括碳酸镁。

用于催化剂体系的孔形成剂是一种能够在催化剂中帮助形成孔的物质。在这里所述的煅烧条件下,孔形成剂分解或烧掉,从而在催化剂中留下孔隙。孔形成剂可以选自蜡和多糖。示例性的蜡包括但不限于:石蜡、聚乙烯蜡、微晶蜡、褐煤蜡、以及上述两种或两种以上的组合。示例性的多糖可以是纤维素、羧甲基纤维素、乙酸纤维素、淀粉、核桃粉、柠檬酸、聚乙二醇、草

酸、硬脂酸和上述两种或两种以上的组合。阴离子和阳离子表面活性剂也是可用的，典型地是含有中和的酸类（如羧酸、磷酸和磺酸类）的长链(C₁₀₋₂₈)烃。在一个实施方案中，孔形成剂是聚乙二醇。

孔形成剂的用量是它在煅烧后提供 100 到 400 埃(Å)的平均孔径。相对于催化剂前体试剂而言，孔形成剂的量可以是 100 ppm 到 10 wt%，或者更加具体的是 100 ppm 到约 5 wt%，或者甚至更加具体的是至多 2 wt%。孔形成剂典型地与金属氧化物前体和过渡金属共混以提供孔形成剂与催化剂的其他组分如粘合剂和填料一起的均一分布。过渡金属元素在催化剂体系中作为促进剂来使用。适当的过渡金属元素具体实例包括铜、铬、锌、钴、镍、锰和上述的两种或两种以上的混合物。在一个实施方案中，促进剂是铜。

催化剂前体体系通过煅烧而转换成催化剂。在一个实施方案中，气体如空气、氮气或者它们的组合在全部或部分的煅烧过程中通过催化剂前体体系。可在煅烧之前加热催化剂前体体系，也可在气流下加热。据信气流可以帮助具有所需孔径的孔的形成。

煅烧通常通过在足以使金属氧化物前体转化为对应的金属氧化物的温度下加热催化剂来进行。有用的煅烧规程可见美国专利 6,294,499 和 4,554,267。煅烧温度可以有些变化，但通常是 350°C 到 600°C。加热速度慢能够导致所希望的更大的孔尺寸，但经常以降低所得催化剂活性为代价。一般，工业规模的加热速率需要将温度在 12 到 18 小时的范围内从环境温度提高到 400°C，尽管确切的速率能够根据实际反应器尺寸和几何形状来变化。煅烧气氛可以是氧化、惰性或者还原气氛。或者，能够在烷基化反应开始时煅烧催化剂。换句话说，煅烧能够在烷基化进料物质的存在下发生，该物质就是二羟基芳香族化合物和烷基醇。催化剂的表面积在煅烧后通常是 100 m²/g 到 250 m²/g，以金属氧化物的克数为基础。

在一个实施方案中，催化剂在煅烧以后的平均孔径分布为 100Å 到 400Å。金属氧化物烷基化催化剂可以有双峰分布的孔。在一个实施方案中，孔的双峰分布具有孔的第一分布，其中第一分布有小于 100 埃的平均孔径；以及孔的第二分布，其中第二分布有大于 100 埃且小于 400 埃的平均直径。虽然不为理论所限制，但是据信在催化剂中这些大孔可以减少基质的保留时间，从而增加单-烷基选择性。

虽然在理论上并不是必然的，但是据信在反应混合物中水的存在有助于

减少焦炭形成。水也充当稀释剂。加水的量是1摩尔到10摩尔每摩尔的芳香族二羟基化合物，或者更加具体地，2到8摩尔每摩尔的芳香族二羟基化合物，或者甚至更加具体地，3到5摩尔每摩尔的芳香族二羟基化合物。

包括二羟基芳香族化合物、水和烷基化剂的反应混合物另外还可包括使反应容易进行的稀释剂。在反应中所使用的稀释剂是选自在300°C到500°C温度下蒸发或处于蒸气状态并且在此温度范围内是稳定的和很少发生或不发生分解的溶剂。适当的稀释剂的实例包括但不限于单甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、丁基二甘醇二甲醚、乙二醇、聚乙二醇和二丙二醇二甲基醚。在一个实施方案中，稀释剂是单甘醇二甲醚。所用稀释剂的量是0.1摩尔到10摩尔每摩尔的二羟基芳香族化合物，或者更加具体地，1到8摩尔每摩尔的二羟基芳香族化合物，或者甚至更加具体地，1到2摩尔每摩尔的二羟基芳香族化合物。

烷基化反应在300°C到500°C的温度下发生，或者更加具体地在400°C到500°C的温度下发生，或者甚至更加具体地在440°C到480°C的温度下发生。

烷基化方法中可用的惰性载气包括但不限于：氮、氢、氦、氩、一氧化碳和两种或两种以上的前述气体的混合物。在一个实施方案中，所使用的载气包括氮气。所使用的载气的量是1摩尔到12摩尔每摩尔的二羟基芳香族化合物，或者更加具体地5到10摩尔每摩尔的二羟基芳香族化合物，或者甚至更加具体地6到8摩尔每摩尔的二羟基芳香族化合物。

进料的重时空速(WHSV)是0.1到10，或者更加具体地是2到5，或者甚至更加具体地是1到3。重时空速是每单位时间每单位催化剂的进料质量。

在一个示例过程中，反应器装载如上制备的催化剂前体体系。然后在约390°C下、在氮气的惰性气氛之下、在大气压下将其原位煅烧约22个小时。在煅烧后，在氮气的惰性气氛下经二个小时使温度增加到约400-500°C。包含二羟基芳香族化合物、烷基化试剂、稀释剂和水的进料混合物的预混合溶液以根据WHSV测量的所需流速被引入。或者，在反应中没有稀释剂时，包括熔融状态的二羟基芳香族化合物的第一进料料流与包括水和烷基化试剂的第二进料料流同时添加。

这里所描述的方法对于单邻位的烷基化产物而言，可以有大于或等于50%，或者更具体地可以有大于或等于60%，或者甚至更加具体地可以有大于或等于70%的对于单邻位烷基化产物的选择性。在如下所述实施例计算选

择性。

如上文讨论，单烷基化二羟基芳香族化合物在聚合物、染料、药物、摄影工业和在医药应用中有多重最终用途。特别是已经知道了包含单烷基化的二羟基芳香族单元的聚碳酸酯具有液晶性能。制备这些聚碳酸酯的适当方法包括在作为催化剂体系的季磷盐、氢氧化钠或者四烷基铵盐存在下，碳酸二苯基酯与二羟基化合物的混合物的熔融聚合反应，该二羟基化合物包含单烷基化的二羟基芳香族化合物例如甲基对苯二酚。该单烷基化的二羟基芳香族化合物当通过现有技术已知的熔融聚合技术与其他单体偶联时，也能够被用来制备聚酯。

以下通过非限制性实施例进一步描述本发明的方法。

实施例

在以下实施例和对比例中，用高效液相色谱(HPLC)方法来定量二羟基芳香族化合物向单邻烷基化的二羟基芳香族化合物的转化率。HPLC先用对苯二酚(HQ)和 2-甲基对苯二酚((2-Me HQ)和 2,6-二甲基对苯二酚(2,6 di Me HQ)的标准 Aldrich 样品来校准。将该标准样品用 N-甲基苯甲酰胺在乙腈中的内部标准溶液稀释并且注入 C-18 反相柱。每个反应混合物样品用 N-甲基苯甲酰胺在乙腈中的内部标准溶液稀释并且被注入 C-18 反相柱。在特定时间间隔下分析样品，并且与标准样品的 HPLC 色谱图比较以确定对苯二酚转换率和对于形成 2-甲基对苯二酚和 2,6-二甲基对苯二酚的选择性。

实施例 1: 制备 100 克(gms)碳酸镁、2.5gms 聚乙二醇、1 克(gm)石墨和 1000ppm 的硝酸铜的干燥混合物。此混合物被造粒和粉碎成具有 800-1400 微米粒度的微粒，以提供催化剂前体体系。

实施例 2-10: 玻璃反应器装载 5 克实施例 1 中所制备的催化剂前体体系。将该催化剂在 390°C 在氮气流之下，在大气压下原位煅烧 22 小时。在煅烧以后，在氮气的气氛下经二个小时使温度提高到 480°C。15 分钟后，将包含对苯二酚、甲醇(MeOH)、单甘醇二甲醚和水的进料混合物以表 1 中所示重时空速(WHSV)的流速引入。对苯二酚和单甘醇二甲醚与水的摩尔比维持在 1:2:3 且载气与对苯二酚摩尔比率维持在 8:1。进料混合物的温度和甲醇与对苯二酚的摩尔比如表 1 所示进行变化。烷基化在上述的条件下进行 24 小时，在此期间，甲基对苯二酚选择性和二甲基对苯二酚选择性通过 HPLC 进行监测。按照下面表 1 中所表明的采样时间(TOS)的数据，取出用于测量转化率

和选择性的样品。2-甲基对苯二酚选择性按如下计算：2-MeHQ 选择性=(形成的 2-MeHQ 的摩尔/转化的 HQ 的摩尔)*100%。

表 1

| 实施例 | HQ 摩尔 | MeOH/HQ | 取样时间 小时 | WHSV | 温度 ℃ | HQ 转化率 摩尔% | 2-MeHQ 选择性 摩尔% | 2,6-di Me HQ 选择性 摩尔% |
|----------------|----------|---------|------------|------|---------|---------------|----------------------|----------------------------|
| 1 | 1 | 3 | 10 | 1.3 | 480 | 25 | 75 | 13 |
| 2 | 1 | 2 | 10 | 1 | 480 | 50 | 32 | 20 |
| 3 | 1 | 3 | 10 | 1.3 | 465 | 27 | 53 | 15 |
| 4 | 1 | 4 | 10 | 1.6 | 480 | 30 | 55 | 26 |
| 5 | 1 | 2 | 10 | 1.6 | 480 | 24 | 63 | 10 |
| 6 ¹ | 1 | 3 | 10 | 1.3 | 480 | 38 | 44 | 17 |
| 7 ² | 1 | 3 | 24 | 1.3 | 480 | 15 | 64 | 13 |

¹ 氢作为载气

² 5 摩尔的水每摩尔对苯二酚。

这些实验表明：聚乙二醇孔形成剂在催化剂前体体系中的使用，增加了对 2-甲基对苯二酚的选择性。在催化剂前体中存在孔形成剂使催化剂体系煅烧后产生更大的孔尺寸。虽然在理论上并不是必然的，但相信：2-甲基对苯二酚可以从更大的催化剂孔中更快速地扩散，因而降低了由于减少与催化剂的接触时间而引起的过烷基化。

对比例

类似的过程如实施例 2-10 那样进行，除了催化剂前体仅包含碳酸镁。结果示于表 2 中。

表 2

| 实施例 | HQ 摩尔 | MeOH/HQ | 取样时间 小时 | WHSV | 温度 ℃ | HQ 转化率 摩尔% | 2-MeHQ 选择性 摩尔% | 2,6-di Me HQ 选择性 摩尔% |
|-------|----------|---------|------------|------|---------|---------------|----------------------|----------------------------|
| 对比例 1 | 1 | 3 | 10 | 1.3 | 480 | 34 | 49 | 15 |

由实施例 1 和对比例 1 的比较能够看出：仅使用碳酸镁作为催化剂前体

而没有促进剂和孔形成剂存在时，显示出在类似的操作条件下对于 2-甲基对苯二酚的选择性降低了。

前述实施例表明：使用孔径为 100 到 400 埃的催化剂导致：二羟基芳香族化合物的烷基化方法对于单烷基化的产物、特别是单邻位烷基化的产物具有令人惊讶的高选择性。

虽然本发明已经参照示例实施方案作了描述，但本领域技术人员应当理解：不脱离本发明范围的各种改变和发明要素的等同替换都是可以做的。另外还可以进行许多改进以使具体的情形或材料适应于本发明的教导。所以，本发明并不是要受限于作为实施本发明构思的最佳方式所公开的具体实施方案，而是应当包括落在所附权利要求的范围之内的所有实施方案。

这里所引用的所有专利和专利申请均作为参考文献引入。