



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105754754 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(21)申请号 201610087151.4

(22)申请日 2016.02.16

(71)申请人 广州市浪奇实业股份有限公司

地址 510660 广东省广州市天河区黄埔大
道东128号

(72)发明人 区菊花 陈文 陈小燕

(74)专利代理机构 广州知友专利商标代理有限
公司 44104

代理人 宣国华 马赞斋

(51)Int.Cl.

C11D 3/37(2006.01)

C08H 7/00(2012.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

具有增强去污特性的洗涤助剂及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明公开了一种具有增强去污特性的洗涤助剂,所述洗涤助剂为氧化漂白处理后的木质素磺酸盐、木质素磺酸盐衍生物或木质素衍生物。本发明还公开了该洗涤助剂的制备方法和应用。木质素磺酸盐、木质素磺酸盐衍生物或木质素衍生物经过漂白处理后,赋予木质素磺酸盐及其衍生物和木质素衍生物优异的洗涤性能。将其应用于洗涤剂中,对碳黑以及皮脂污布表现出增效去污的效果。

1. 一种具有增强去污特性的洗涤助剂, 其特征在于, 所述洗涤助剂为氧化漂白处理后的木质素磺酸盐、木质素磺酸盐衍生物或木质素衍生物。

2. 根据权利要求1所述的具有增强去污特性的洗涤助剂, 其特征在于, 所述木质素磺酸盐衍生物由木质素磺酸盐与聚丙二醇二缩水甘油醚和聚乙二醇二缩水甘油醚反应合成; 所述木质素衍生物由木质素与聚丙二醇二缩水甘油醚和聚乙二醇二缩水甘油醚反应合成。

3. 根据权利要求1或2所述的具有增强去污特性的洗涤助剂, 其特征在于, 所述木质素磺酸盐包括但不限于木质素磺酸铵、木质素磺酸钙、木质素磺酸镁和木质素磺酸钠中的一种; 所述木质素为碱木质素。

4. 一种具有增强去污特性的洗涤助剂的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 将木质素磺酸盐或木质素溶解于去离子水中, 制成浓度为 $0.08\sim 0.2\text{ g/mL}$ 的溶液, 并用碱性溶液调节pH至 $10\sim 12$, 搅拌使木质素磺酸盐或木质素溶解;

(2) 加入聚丙二醇二缩水甘油醚和聚乙二醇二缩水甘油醚构成的混合物A, 聚丙二醇二缩水甘油醚和聚乙二醇二缩水甘油醚的质量比为 $1\sim 5:1$, 于惰性气体保护下, 在 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 $2\sim 4\text{ h}$, 得到改性产物;

(3) 将改性产物经低温减压干燥除去反应残留的杂质, 采用双氧水在 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 下进行漂白处理 $20\sim 120\text{ min}$, 而后低温真空干燥后得到色泽浅黄的洗涤助剂。

5. 根据权利要求4所述的具有增强去污特性的洗涤助剂的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(1)所述的碱性溶液为氢氧化钠溶液, 浓度为 $0.5\sim 1.5\text{ mol/L}$; 所述木质素磺酸盐为木质素磺酸铵、木质素磺酸钙、木质素磺酸镁或木质素磺酸钠; 所述木质素为碱木质素。

6. 根据权利要求4所述的具有增强去污特性的洗涤助剂的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)所述的聚丙二醇二缩水甘油醚以及聚乙二醇二缩水甘油醚的数均分子量分别为 $500\sim 2000$; 步骤(2)所述的混合物A与木质素磺酸盐或木质素的质量比为 $1\sim 4:5$; 步骤(2)所述的惰性气体为氮气。

7. 根据权利要求4所述的具有增强去污特性的洗涤助剂的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)所述的双氧水的体积百分比浓度为 $30\%\sim 50\%$, 所述改性产物与双氧水的比例为 $10\text{ g}/5\sim 8\text{ mL}$, 其中双氧水稍过量; 步骤(3)所述的低温减压干燥和低温真空干燥的温度不高于 60°C ; 步骤(3)所述的漂白处理过程的温度为 $50\sim 55^{\circ}\text{C}$, 处理时间为 $30\sim 60\text{ min}$ 。

8. 一种具有增强去污特性的洗涤助剂的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 将木质素磺酸盐溶解于去离子水中, 并用碱性溶液调节pH至 $10\sim 12$, 搅拌使木质素磺酸盐溶解;

(2) 对步骤(1)的木质素磺酸盐溶液进行漂白处理, 再低温真空干燥后得到色泽接近白色的木质素磺酸盐。

9. 根据权利要求8所述的具有增强去污特性的洗涤助剂的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中所述的木质素磺酸盐溶液为 $0.08\sim 0.2\text{ g/mL}$; 所述的碱性溶液为氢氧化钠溶液, 浓度为 $0.5\sim 1.5\text{ mol/L}$; 所述步骤(2)采用双氧水进行漂白处理, 所述的双氧水的体积百分比浓度为 $30\%\sim 50\%$, 所述木质素磺酸盐与双氧水的比例为 $10\text{ g}/5\sim 8\text{ mL}$, 其中双氧水稍过量; 所述的漂白处理过程的温度控制在 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$, 处理时间为 $20\sim 120\text{ min}$; 所述的低温真空干燥的温度不高于 60°C 。

10. 权利要求1~3任一项所述的洗涤助剂在洗涤组合物中的应用。

具有增强去污特性的洗涤助剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及洗涤剂助剂,特别涉及一种具有增强去污特性的洗涤助剂,同时还涉及该洗涤剂助剂的制备方法与应用。

背景技术

[0002] 随着石油资源的日益枯竭和价格上涨,利用生物质资源替代石油制品成为可持续发展的必然需求。木质素是自然界第二丰富的天然高分子化合物,是一种可持续的天然资源。它的结构单元由芳香族的苯环及脂肪族的侧链构成,含有甲氧基、羟基、羰基等官能团。此外,木质素的原料具有价格低廉,无毒,可生物降解,环保等特性,使得它的应用研究尤其备受关注。木质素磺酸盐是木质素经磺化反应后,在苯丙烷侧链引入磺酸基团得到的产物,属于高分子阴离子表面活性剂,具有一定的表面活性、吸附分散特性和螯合作用。工业木质素磺酸盐的应用主要集中在混凝土添加剂,染料、农药分散剂以及水处理剂等,将木质素磺酸盐用在洗涤剂的研究并不多。

[0003] 联合利华公司将木质素磺酸盐作为染料颗粒的分散剂用于固体颗粒状织物洗涤剂中[EP2382299B1];或为压制型洗涤剂片剂中作为促进分散以及提高粉剂在水中的崩解速度的助剂而存在[CN137141A];还有将具备分散性的木质素磺酸钠与十二烷基苯磺酸钠复配用作洗涤粉[CN101041790A];此外,还有利用木质素磺酸盐的抗硬水离子的正面作用,用于洗涤剂组合物中增强洗涤剂在高硬度的水质条件下的去污性能[CN103695187 A]。另外,有在木质素磺酸盐的结构中引入脂肪族烷氧基团形成木质素磺酸盐衍生物,用于增加洗涤剂组合物去除油脂污渍。

[0004] 综上所述,这些工作和研究基本上是集中在木质素磺酸盐作为分散剂用于洗涤剂组合物中使用,或者是在洗涤剂中作为抗硬水组分而存在。然而,木质素磺酸盐本身的结构易于与纤维形成氢键而产生沾污性从而影响衣物最终的洗涤效果,目前的研究都没能很好的解决木质素磺酸盐的色泽以及其对纤维的吸附作用和沾污性带来的问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种具有增强去污特性的洗涤助剂,该洗涤助剂以木质素磺酸盐、木质素磺酸盐衍生物或木质素衍生物为基础,通过漂白工艺获得颜色较浅的产品,从而赋予木质素磺酸盐、木质素磺酸盐衍生物或木质素衍生物优异的洗涤性能。将其应用于洗涤剂中,对碳黑以及皮脂污布表现出增效去污的效果。

[0006] 一种具有增强去污特性的洗涤助剂,为氧化漂白处理的木质素磺酸盐、木质素磺酸盐衍生物或木质素衍生物。

[0007] 所述木质素磺酸盐、木质素磺酸盐衍生物或木质素衍生物为数均分子量为500~10000。

[0008] 所述木质素磺酸盐包括但不限于木质素磺酸铵、木质素磺酸钙、木质素磺酸镁和木质素磺酸钠中的一种。所述的木质素指碱木质素。

[0009] 所述木质素磺酸盐衍生物由木质素磺酸盐与聚丙二醇二缩水甘油醚和聚乙二醇二缩水甘油醚反应合成。所述木质素衍生物由木质素与聚丙二醇二缩水甘油醚和聚乙二醇二缩水甘油醚反应合成。所述木质素磺酸盐衍生物和木质素衍生物为数均分子量为500~10000。

[0010] 本发明的第二个目的是提供上述洗涤助剂的制备方法。

[0011] 若所述洗涤助剂为木质素磺酸盐,那么本发明的第二个目的通过以下技术方案实现,一种具有增强去污特性的洗涤助剂的制备方法,包括以下步骤:

(1)将木质素磺酸盐溶解于去离子水中,并用碱性溶液调节pH至10~12,搅拌使木质素磺酸盐溶解;

(2)对步骤(1)的木质素磺酸盐溶液进行漂白处理,再低温真空干燥后得到色泽接近白色的木质素磺酸盐。

[0012] 步骤(1)所述的木质素磺酸盐溶液为0.08~0.2 g/mL。所述木质素磺酸盐包括但不限于木质素磺酸铵、木质素磺酸钙、木质素磺酸镁和木质素磺酸钠中的一种。步骤(1)所述的碱性溶液为氢氧化钠溶液,浓度为0.5~1.5mol/L。

[0013] 所述步骤(2)采用双氧水进行漂白处理,所述的双氧水的体积百分比浓度为30%~50%,其中双氧水稍过量。作为本发明的一个实施例所述木质素磺酸盐与双氧水的比例为10g/5~8ml。步骤(2)所述的低温真空干燥的温度不高于60℃。步骤(2)所述的漂白处理过程的温度控制在40~60℃,优选50~55℃,处理时间为20~120 min,优选30~60 min。

[0014] 若所述洗涤助剂为木质素磺酸盐衍生物或木质素衍生物,那么本发明的第二个目的通过以下技术方案实现:一种具有增强去污特性的洗涤助剂的制备方法,包括以下步骤:

(1)将木质素磺酸盐或木质素溶解于去离子水中,制成浓度为0.08~0.2 g/mL的溶液,并用碱性溶液调节pH至10~12,搅拌使木质素磺酸盐或木质素溶解;

(2)加入聚丙二醇二缩水甘油醚和聚乙二醇二缩水甘油醚构成的混合物A,聚丙二醇二缩水甘油醚和聚乙二醇二缩水甘油醚的质量比为1~5:1,于惰性气体保护下,在60~80℃条件下反应2~4 h,得到改性产物;

(3)将改性产物经低温减压干燥除去反应残留的杂质,采用双氧水在40~60℃下进行漂白处理20~120min,而后低温真空干燥后得到色泽浅黄的洗涤助剂。

[0015] 所述木质素磺酸盐包括但不限于木质素磺酸铵、木质素磺酸钙、木质素磺酸镁和木质素磺酸钠中的一种所述木质素为碱木质素。

[0016] 步骤(1)所述的碱性溶液为氢氧化钠溶液,浓度为0.5~1.5mol/L。

[0017] 步骤(2)所述的聚丙二醇二缩水甘油醚以及聚乙二醇二缩水甘油醚为数均分子量分别为500~2000,优选800~1500。

[0018] 步骤(2)所述的混合物A与木质素磺酸盐或木质素的质量比为1~4:5,优选为3:5。

[0019] 步骤(2)所述的惰性气体为氮气。

[0020] 步骤(3)所述的双氧水的体积百分比浓度为30%~50%,其中双氧水稍过量。作为本发明的一个实施例所述改性产物与双氧水的比例为10g/5~8ml。

[0021] 步骤(3)所述的低温减压干燥和低温真空干燥的温度不高于60℃。

[0022] 步骤(3)所述的漂白处理过程的温度优选50~55℃,处理时间优选30~60 min。

[0023] 本发明第二种制备方法经两个阶段的反应制备洗涤剂,第1阶段反应是含有聚丙

二醇二缩水甘油醚和聚乙二醇二缩水甘油醚的混合物A在碱性条件下与木质素磺酸盐或木质素的酚羟基发生反应,得到木质素磺酸盐衍生物或木质素衍生物;第2阶段反应,以一定浓度的 H_2O_2 与木质素磺酸盐衍生物或木质素衍生物发生氧化反应,将木质素磺酸盐或木质素的醌结构转化为无色的脂肪酸,同时木质素苯丙结构中的不饱和双键断裂,破坏体系中的共轭结构,木质素磺酸盐和木质素的颜色变浅。经过第1阶段的反应,木质素磺酸盐和木质素中的酚羟基含量降低,功能化的聚丙二醇以及聚乙二醇接枝至木质素结构上,增大了木质素磺酸盐和木质素的分子量,与纤维的富电结构($CO-NH, OH$)形成氢键的概率降低;即木质素磺酸盐和木质素对纤维的吸附作用减弱,沾污性降低。经过第2阶段的反应,木质素磺酸盐和木质素结构上的生色基团被氧化,木质素磺酸盐和木质素的沾污性进一步降低。将得到的浅色剂型产品用于衣物洗涤,可消除木质素磺酸盐和木质素因色泽对纤维造成的沾污性,同时,木质素磺酸盐和木质素还具有稀释、分散、乳化等作用。通过静电排斥和空间位阻作用,可有效防止颗粒凝聚,发挥分散稳定作用,防止污垢粒子的再沉积。

[0024] 本发明第三个目的是提供上述洗涤助剂的应用。具体地,该洗涤助剂可根据需要复配常规的表面活性剂,其他洗涤助剂等进行调节,进一步优化最终产品的性能,表现出明显的协同去污能力。其中,其他洗涤助剂按需求可包括软水助剂、携污剂、螯合剂、增白剂、荧光增白剂、生物助剂、粘度调节剂以及香精等。

[0025] 本发明所述洗涤助剂应用于衣物洗涤剂组合物中时,其添加量可为0.01~10%,优选为0.5~5%,更优选为1.0~3.0%。

[0026] 在一些实施方案中,本发明所涉及的衣物洗涤剂组合物,包含以下按质量百分比计的组分:

洗涤助剂:0.01~10.0%

脂肪醇聚氧乙烯醚(E03)硫酸钠(AES):2.0~20.0%

脂肪酸甲酯磺酸盐(MES):1.0~5.0%

脂肪醇聚氧乙烯醚(AE09):3.0~10.0%

Na_2CO_3 :3.8~10.0%

$NaOH$:0.5~6.0%

EDTA:0.1~0.8%

$NaCl$:0.2~2.0%

去离子水:余量。

[0027] 除了上述的举例方案,本发明的液体洗涤剂组合物中,除了本发明提供的洗涤助剂外,其余的主要表面活性剂以及现有其他洗涤助剂还可以替换为本领域技术人员所熟知的表面活性剂以及洗涤助剂制备。其中,上述衣物洗涤剂组合物的使用方法是将洗涤剂组合物稀释于水中,通过手洗、机洗等常规清洗方式进行,但不限制于以上提到的两种清洗方式。

[0028] 本发明与现有技术相比具有如下优点:

1. 本发明利用木质素磺酸盐或木质素本身的结构特性,通过聚乙二醇二缩水甘油醚以及聚丙二醇二缩水甘油醚对其进行改性反应降低木质素磺酸盐和木质素的酚羟基含量,由于聚乙二醇二缩水甘油醚以及聚丙二醇二缩水甘油醚接枝在木质素结构上,增大了木质素磺酸盐和木质素的分子量,使之与纤维富电结构形成氢键的概率降低,减弱木质素磺酸盐

或木质素对纤维的吸附作用,降低玷污性,同时可有效地降低水溶液的表面张力,表现出优异的乳化力、钙皂分散力。接枝后采用氧化剂对改性产物进行漂白处理后,进一步消除木质素磺酸盐和木质素的色泽对纤维的玷污性。

[0029] 2.制备获得的木质素磺酸盐衍生物或木质素衍生物数均分子量在500~10000,热稳定性高,色泽浅,乳化力强,钙皂分散力好。

[0030] 3.制备获得的木质素磺酸盐、木质素磺酸盐衍生物或木质素衍生物为接近白色剂型的粉体,在应用过程中几乎不对纤维等织物造成玷污性影响。

[0031] 4.制备获得的木质素磺酸盐、木质素磺酸盐衍生物或木质素衍生物表面张力最低可达34.78 mN/m,洗涤能力强,单独的原料碳黑以及皮脂去污力效果显著,单原料的碳黑去污力可达1.19。且在液体洗涤剂配方中具有一定的消泡、降粘以及协同去污效果。

[0032] 5.本发明的改性工艺简单易行,制备过程环保安全,制备的原料来源广泛,属于可持续发展能源,成本比石油基表面活性剂低,具有非常好的应用前景。

具体实施方式

[0033] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0034] 实施例1

(1)将10g木质素磺酸钠溶解于100 mL去离子水中,并用1mol/L氢氧化钠溶液 pH至10,搅拌使木质素磺酸钠充分溶解;

(2)将分子量为640的聚丙二醇二缩水甘油醚与分子量为500的聚乙二醇二缩水甘油醚按质量比1:1混合后形成混合物A,取2 g混合物A加入木质素磺酸钠溶液中。于氮气保护下,在60℃条件下反应2 h,得到改性产物;

(3)将改性产物通过60℃减压干燥除去反应残留的杂质,取10g改性产物配成10%的溶液,采用7.5 mL体积百分比为30%的双氧水对其进行漂白处理,处理过程的温度控制在50℃,处理时间为30 min,60℃真空干燥后得到色泽浅黄的木质素磺酸钠衍生物A。

[0035] 实施例2

(1)将10g木质素磺酸铵溶解于80 mL去离子水中,并用1mol/L氢氧化钠溶液 pH至11,搅拌使木质素磺酸铵充分溶解;

(2)将分子量为1000的聚丙二醇二缩水甘油醚与分子量为1000的聚乙二醇二缩水甘油醚按质量比2.5:1混合后形成混合物A,取5 g混合物A加入木质素磺酸铵溶液中。于氮气保护下,在60℃条件下反应3 h,得到改性产物;

(3)将改性产物通过60℃减压干燥除去反应残留的杂质,取10g改性产物配成10%的溶液,采用7.5 mL体积百分比为40%的双氧水对其进行漂白处理,处理过程的温度控制在55℃,处理时间为40 min,60℃真空干燥后得到色泽浅黄的木质素磺酸铵衍生物B。

[0036] 实施例3

(1)将10g碱木质素溶解于50 mL去离子水中,并用1mol/L氢氧化钠溶液 pH至12,搅拌使碱木质素充分溶解;

(2)将分子量为640的聚丙二醇二缩水甘油醚与分子量为2000的聚乙二醇二缩水甘油醚按质量比4:1混合后形成混合物A,取8 g混合物A加入木质素磺酸铵溶液中。于氮气保护下,在80℃条件下反应4 h,得到改性产物;

(3)将改性产物通过60℃减压干燥除去反应残留的杂质,取10g改性产物配成10%的溶液,采用5 mL体积百分比为40%的双氧水进行漂白处理,处理过程的温度控制在60℃,处理时间为60 min,低温真空干燥后得到色泽浅黄的木质素衍生物C。

[0037] 实施例4

将10g木质素磺酸钠配成10%的水溶液,采用5 mL体积百分比为50%的双氧水对其进行漂白处理,处理过程的温度控制在50℃,处理时间为40 min,60℃真空干燥后得到色泽接近白色的木质素磺酸钠衍生物D。

[0038] 将实施例1-4的木质素磺酸盐衍生物、木质素衍生物分别配成1%水溶液(溶液A、B、C、D分别对应于木质素磺酸钠衍生物A、木质素磺酸铵衍生物B、木质素衍生物C、木质素磺酸钠衍生物D),在型号为DCAT21表面张力仪上进行表面张力分析;得到溶液A、B、C和D对应的表面张力,分别为44.15 mN/m、38.41 mN/m、32.48mN/m、49.91 mN/m。同时,测定实施例1-4的木质素磺酸盐衍生物和木质素衍生物以及未经处理的木质素磺酸钠的钙皂分散力(按照文献皂钙分散力的测定,潘家慧,1982),得到木质素磺酸盐衍生物A、B、D、木质素衍生物C以及未经处理的木质素磺酸钠对应的钙皂分散力,分别为:23%,21%,15%,25%,60%。

[0039] 本发明的关键在于去除木质素磺酸盐或木质素的在衣物洗涤过程中的沾污性,通过以下方法验证所述的洗涤助剂的沾污性。具体实验方法是:将市售的标准白布裁剪成方片,按GB/T 13174---2008进行洗涤测试,测试结束后通过洗涤后与洗涤前的白度比值(白度保持值)来评定样品对布料的沾污性。分别测试了未经处理的木质素磺酸钠、木质素磺酸钠衍生物A、木质素衍生物C、木质素磺酸钠衍生物D的白度保持值,分别是78.79%,97.42%,99.57%,91.93%。对比未经处理的木质素磺酸钠的洗涤后的白度保持值,经过处理后的产品显示出优异的白度保持效果,消除了其对布料的沾污性问题。同时,将实施例1-4的木质素磺酸盐衍生物或木质素衍生物分别配成15%的溶液(溶液A、B、C、D、E分别对应于木质素磺酸钠衍生物A、木质素磺酸铵衍生物B、木质素衍生物C、木质素磺酸钠衍生物D、未经处理的木质素磺酸钠),在型号为RHLQ-III立式去污机上进行去污力测试;具体的操作按照GB/T13174-2008进行。结果显示,五种溶液A、B、C、D、E对应的单原料碳黑去污比值分别为:0.89,0.99,1.15,1.19,0.57;蛋白去污比值分别为:0.78,0.83,0.86,0.63,0.44;皮脂去污比值分别为:0.55,0.64,0.69,0.45,0.23。综合去污力分别为:2.22,2.46,2.7,2.27,1.24。由此可见,本发明的木质素磺酸盐或木质素经过改性和漂白处理,表现出较为明显的增强去污特性效果。

[0040] 将实施例1-4的木质素磺酸盐衍生物及木质素衍生物分别用于液体洗涤剂中,按表1配置成洗涤剂组合物,按照GB/T13174-2008进行去污力分析测试(洗涤剂组合物a-e分别对应于表1的洗涤剂组合物),测试结果显示洗涤剂组合物a-e的碳黑去污比值分别为1.02,1.05,1.12,1.14,1.15;皮脂去污比值分别为1.04,1.45,1.57,1.58,1.67。

表 1 洗衣液配方

	a		b		c		d		e	
GLS	A	0.5%	B	2.0%	C	2.0%	D	2.0%	C	3.0%
AES	3.0%		3.0%		3.0%		3.0%		3.0%	
MES	2.0%		2.0%		2.0%		2.0%		2.0%	
AEO9	10.0%		10.0%		10.0%		10.0%		10.0%	
Na_2CO_3	6.2%		6.2%		6.2%		6.2%		6.2%	
NaOH	1.2%		1.2%		1.2%		1.2%		1.2%	
EDTA	0.2%		0.2%		0.2%		0.2%		0.2%	
NaCl	1.5%		1.5%		1.5%		1.5%		1.5%	
去离子水	余量		余量		余量		余量		余量	

[0041] 从以上数据可以看出,本发明的洗涤助剂具有非常明显的去除碳黑以及皮脂污垢效果,在液体洗涤剂组合物中发挥优异的协同去污功效,且单独的碳黑去污比值以及皮脂去污比值可分别达到1.19以及0.69,作为洗涤助剂用于液体洗涤剂配方组合物中,经过去污测试分析,对碳黑污垢以及皮脂污垢的去污比值可分别达到1.15以及1.67,在液体洗涤剂组合物中具有非常明显的增效作用。

[0042] 上述实施例为本发明部分的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。