

液体聚丁二烯及其制备方法和应用以及组合物和聚合物涂层和胶粘剂和交联剂

相关申请的交叉引用

本申请要求 2020 年 05 月 21 日提交的中国专利申请 202010436914.8 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及一种液体聚丁二烯及其制备方法和应用；本发明还涉及含有所述液体聚丁二烯的组合物；本发明进一步涉及含有所述液体聚丁二烯和所述组合物的聚合物涂层、胶粘剂和交联剂。

背景技术

液体聚丁二烯是一种数均分子量为 500-10000 的粘稠状可流动聚合物，常温下为油状液体，在涂料、油墨、表面活性剂以及聚合物改性剂等方面具有广泛的用途。

按照微观结构分类，液体聚丁二烯可以分为 1,4-加成（顺式和反式异构体）和 1,2-加成产物，在 1,2-加成产物中，根据乙烯基的含量，可以分为中乙烯基液体聚丁二烯和高乙烯基液体聚丁二烯。

高乙烯基液体聚丁二烯是指 1,2-结构含量在 65 重量%以上的液体聚丁二烯，高乙烯基液体聚丁二烯一般采用铁系、钴系和钼系催化剂制备，但上述催化剂体系存在以下缺点：（1）难以实现低分子量液体聚丁二烯的制备；（2）分子量分布宽，剥离强度低；以及（3）含有变价金属，耐候性差。

因此，有必要开发高乙烯基含量且分子量分布窄的液体聚丁二烯。

发明内容

本发明的目的在于提供一种液体聚丁二烯，该液体聚丁二烯不仅乙烯基含量高，而且分子量分布窄，同时还具有适宜的分子量和动力粘度。

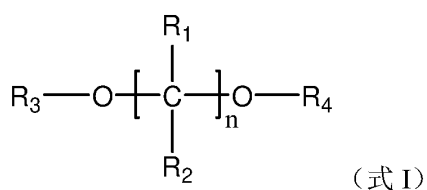
根据本发明的第一个方面，本发明提供了一种液体聚丁二烯，该液体聚丁二烯的数均分子量为 2500-5500，分子量分布指数为 1-1.2，以该液体聚丁二烯的总量为

基准,该液体聚丁二烯中 1,2-结构单元的含量为 85-95 重量%,该液体聚丁二烯中 1,4-结构单元的含量为 5-15 重量%,该液体聚丁二烯中顺 1,4-结构单元与反 1,4-结构单元的摩尔比为 1-2: 1, 所述液体聚丁二烯在 45℃时的动力粘度为 100-500P。

根据本发明的第二个方面, 本发明提供了一种液体聚丁二烯的制备方法, 该方法包括: 在阴离子聚合反应条件下, 将 1,3-丁二烯与结构调节剂和有机锂引发剂在聚合溶剂中接触, 得到含有聚丁二烯的聚合反应混合液, 所述接触在-10℃至 20℃的温度下进行, 所述结构调节剂含有组分 A 和组分 B, 所述组分 A 为选自醚和胺中的一种或两种以上, 所述组分 B 为选自碱金属醇盐中的一种或两种以上, 有机锂引发剂:

组分 A: 组分 B 的摩尔比为 1: 0.05-0.3: 0.03-0.2, 所述有机锂引发剂以锂计;

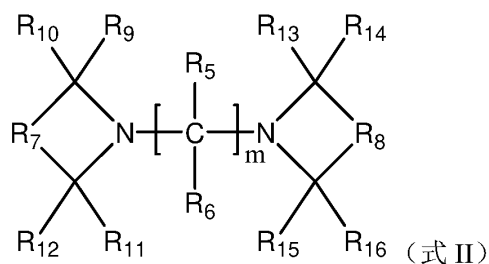
所述组分 A 为选自式 I 所示的化合物和式 II 所示的化合物中的一种或两种以上,



式 I 中, R_1 和 R_2 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基,

R_3 和 R_4 相同或不同, 各自独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基,

n 为 1-5 的整数;



式 II 中, R_5 和 R_6 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基,

R_7 和 R_8 相同或不同, 各自独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的亚烷基, R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、

R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基,

m 为 1-5 的整数。

根据本发明的第三个方面, 本发明提供了由本发明第二个方面所述的方法制备的液体聚丁二烯。

根据本发明的第四个方面, 本发明提供了一种组合物, 该组合物含有液体聚丁二烯以及至少一种添加剂, 所述液体聚丁二烯为本发明第一个方面或者第三个方面

所述的液体聚丁二烯。

根据本发明的第五个方面，本发明提供了一种聚合物涂层，该聚合物涂层含有本发明第一个方面或者第三个方面所述的液体聚丁二烯、或者本发明第四个方面所述的组合物。

根据本发明的第六个方面，本发明提供了一种胶粘剂，该胶粘剂含有本发明第一个方面或者第三个方面所述的液体聚丁二烯、或者本发明第四个方面所述的组合物。

根据本发明第七个方面，本发明提供了一种交联剂，该交联剂含有本发明第一个方面或者第三个方面所述的液体聚丁二烯、或者本发明第四个方面所述的组合物。

根据本发明的第八个方面，本发明提供了根据本发明第一个方面或者第三个方面所述的液体聚丁二烯、或者根据本发明第四个方面所述的组合物作为交联剂、胶粘剂或电绝缘材料的用途。

根据本发明的液体聚丁二烯，不仅具有较高的乙烯基含量，而且分子量分布窄，同时具有适宜的分子量和动力粘度。根据本发明的液体聚丁二烯具有良好的流动性，成膜性和涂布性能好，特别适用于形成聚合物涂层，形成的聚合物涂层对基材具有提高的附着力。根据本发明的液体聚丁二烯在交联剂、粘合剂和电绝缘材料领域具有良好的应用前景。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明中，术语“液体聚丁二烯”是指在 25℃ 的温度下具有流动性的聚丁二烯。

根据本发明的第一个方面，本发明提供了一种液体聚丁二烯，该液体聚丁二烯的数均分子量为 2500-5500，分子量分布指数为 1-1.2，以该液体聚丁二烯的总量为基准，该液体聚丁二烯中 1,2-结构单元的含量为 85-95 重量%，该液体聚丁二烯中 1,4-结构单元的含量为 5-15 重量%，该液体聚丁二烯中顺 1,4-结构单元与反 1,4-结构单元的摩尔比为 1-2: 1，所述液体聚丁二烯在 45℃ 时的动力粘度为 100-500P。

根据本发明的液体聚丁二烯，该液体聚丁二烯的数均分子量(M_n)为 2500-5500。

优选地，所述液体聚丁二烯的数均分子量为 2800-5000。更优选地，所述液体聚丁二烯的数均分子量为 3000-4500。

根据本发明的液体聚丁二烯，该液体聚丁二烯的分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 1-1.2。根据本发明的液体聚丁二烯，该液体聚丁二烯的分子量分布指数优选 1.01-1.09，更优选为 1.02-1.06。

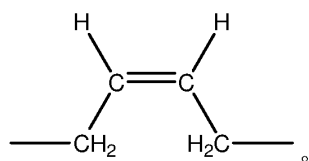
本发明中，液体聚丁二烯的分子量和分子量分布指数采用凝胶渗透色谱分析测定，凝胶渗透色谱分析采用日本东曹公司的 HLC-8320 型凝胶渗透色谱仪，色谱柱为 TSKgel SuperMultiporeHZ-N，标准柱为 TSKgel SuperMultiporeHZ，溶剂为色谱纯四氢呋喃 (THF)，以窄分布聚苯乙烯为标准样品，将聚合物样品配制成质量浓度为 1mg/mL 的四氢呋喃溶液，进样量为 10.00 μ L，流速为 0.35mL/min，测试温度为 40.0 $^{\circ}$ C。

根据本发明的液体聚丁二烯，以该液体聚丁二烯的总量为基准，该液体聚丁二烯中 1,2-结构单元的含量为 85-95 重量%。优选地，以该液体聚丁二烯的总量为基准，该液体聚丁二烯中 1,2-结构单元的含量为 87 重量%以上，例如可以为 87-94 重量%。更优选地，以该液体聚丁二烯的总量为基准，该液体聚丁二烯中 1,2-结构单元的含量为 90 重量%以上，优选为 90-93 重量%，例如 90、90.1、90.2、90.3、90.4、90.5、90.6、90.7、90.8、90.9、91、91.1、91.2、91.3、91.4、91.5、91.6、91.7、91.8、91.9、92、92.1、92.2、92.3、92.4、92.5、92.6、92.7、92.8、92.9 或者 93 重量%。

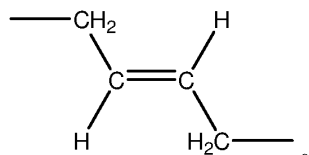
根据本发明的液体聚丁二烯，该液体聚丁二烯中 1,4-结构单元的含量为 5-15 重量%。根据本发明的液体丁二烯，该液体聚丁二烯中顺 1,4-结构单元与反 1,4-结构单元的摩尔比为 1-2: 1，优选为 1.3-1.9: 1。根据本发明的液体聚丁二烯，在一个优选的实例中，该液体聚丁二烯中反 1,4-结构单元与顺 1,4-结构单元的摩尔比为 1.65-1.75: 1。根据该优选实例的液体聚丁二烯形成的聚合物涂层对基材具有更高的附着力，显示出更高的剥离强度。

本发明中，术语“1,2-结构单元”是指丁二烯以 1,2-聚合方式形成的结构单元，1,2-结构单元的含量也可以称为乙烯基含量；本发明中，术语“1,4-结构单元”是指丁二烯以 1,4-聚合方式形成的结构单元。

本发明中，术语“顺 1,4-结构单元”是指丁二烯以 1,4-聚合方式形成且构型为顺式的结构单元，即下式所示的结构单元：



本发明中，术语“反 1,4-结构单元”是指丁二烯以 1,4-聚合方式形成且构型为反式的结构单元，即下式所示的结构单元：



本发明中，1,2-结构单元、1,4-结构单元、顺 1,4-结构单元、以及反 1,4-结构单元的含量均采用核磁共振波谱法测定，具体测试方法为：采用 Bruker AVANCE400 型超导核磁共振波谱仪测试， ^1H 核的共振频率为 300.13MHz，谱宽为 2747.253Hz，脉冲宽度为 5.0 μs ，数据点为 16K，样品管直径为 5mm，溶剂为氘代氯仿（ CDCl_3 ），样品浓度为 15mg/mL，测试温度为常温，扫描次数为 16 次，以四甲基硅烷化学位移为 0ppm 定标。

根据本发明的液体聚丁二烯，该液体聚丁二烯在 45℃时的动力粘度为 100-500 泊（P），具有良好的流动性，特别适合于涂料和胶粘剂。优选地，根据本发明的液体聚丁二烯在 45℃时的动力粘度为 150-350P。更优选地，根据本发明的液体聚丁二烯在 45℃时的动力粘度为 170-300P。进一步优选地，根据本发明的液体聚丁二烯在 45℃时的动力粘度为 180-250P。

根据本发明的液体聚丁二烯动力粘度随分子量的变化不大，能在较宽的范围内显示出适宜的动力粘度。根据本发明的液体聚丁二烯，在一个优选的实例中，该液体聚丁二烯的数均分子量为 2500-4000，优选为 3000-4000，该液体聚丁二烯在 45℃时的动力粘度为 100-280P，优选为 150-260P。在该优选的实例中，所述液体聚丁二烯的分子量分布指数可以为 1-1.05。

根据本发明的液体聚丁二烯，在另一个优选的实例中，该液体聚丁二烯的数均分子量为大于 4000 且不大于 5500，该液体聚丁二烯在 45℃时的动力粘度为大于 280P 且不超过 500P，优选为 280-480P。在该优选的实例中，所述液体聚丁二烯的分子量分布指数可以为 1-1.08。

本发明中，动力粘度参照 GBT10247-2008 中规定的毛细管法测定，其中，采用

尺寸号为 4B 的乌氏粘度计在 45℃ 的温度下测定。

根据本发明的液体聚丁二烯，该液体聚丁二烯的玻璃化转变温度 (T_g) 为 -32℃ 至 -12℃，优选为 -29℃ 至 -15℃，更优选为 -27℃ 至 -17℃。

本发明中，玻璃化转变温度采用差示扫描量热法测定，具体测试方法为：采用 TA-2980 DSC 差示扫描量热仪按照“GB/T 29611-2013 生橡胶，玻璃化转变温度”中规定的方法测定，升温速率为 20℃/min。

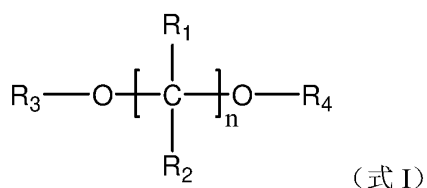
根据本发明的液体聚丁二烯，以该液体聚丁二烯的总量为基准，该液体聚丁二烯中金属元素的重量含量可以为 200ppm 以下，优选为 100ppm 以下，更优选为 50ppm 以下，进一步优选为 20ppm 以下。

本发明中，液体聚丁二烯中金属元素的含量采用等离子体法测定，具体测试方法为：采用美国珀金埃尔默 (PE) 公司 Optima 8300 型全谱直读 ICP 光谱仪，配备中阶梯光栅、固态检测器、紫外光区和可见光区双光路双固态检测器，采用平板等离子体技术；仪器操作参数如下：高频功率 1300W，等离子气流量 15L/min，雾化气流量 0.55L/min，辅助气流量 0.2L/min，蠕动泵速 1.50mL/min，积分时间 10s，等离子体轴向观测。样品制备方法如下：准确称取样品 2.000g 于瓷坩埚中，置于高温电阻炉内逐级升温至 500℃，灰化完全后取出，加 5mL 10 体积%稀硝酸，在电热板上缓慢加热直至完全溶解，溶液蒸至尽干，加入 1mL 浓硝酸（浓度为 68 体积%），转入 50mL 容量瓶中，并用水定容，同时制备试剂空白溶液。

根据本发明的第二个方面，本发明提供了一种液体聚丁二烯的制备方法，该方法包括：在阴离子聚合反应条件下，将 1,3-丁二烯与结构调节剂和有机锂引发剂在聚合溶剂中接触，得到含有聚丁二烯的聚合反应混合液，所述接触在不高于 40℃ 的温度下进行。

根据本发明的制备方法，所述结构调节剂含有组分 A 和组分 B，所述组分 A 为选自醚和胺中的一种或两种以上，所述组分 B 为选自碱金属醇盐中的一种或两种以上。

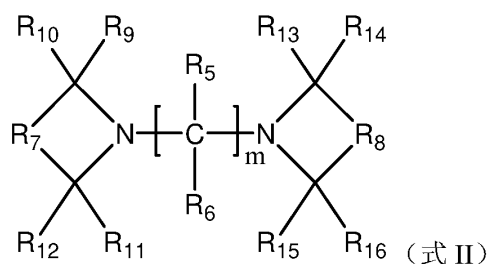
根据本发明的制备方法，所述组分 A 为选自式 I 所示的化合物和式 II 所示的化合物中的一种或两种以上：



式 I 中, R_1 和 R_2 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基,

R_3 和 R_4 相同或不同, 各自独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基,

n 为 1-5 的整数, 例如可以为: 1、2、3、4 或 5;



式 II 中, R_5 和 R_6 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基,

R_7 和 R_8 相同或不同, 各自独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的亚烷基, R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、

R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基,

m 为 1-5 的整数, 例如可以为: 1、2、3、4 或 5。

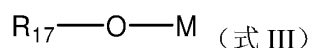
式 I 和式 II 中, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基包括 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的直链烷基和 $\text{C}_3\text{-C}_6$ 的支链烷基, 其具体实例可以包括但不限于: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基和正己基。

在一种优选的实施方式中, 式 I 中, R_1 和 R_2 均为氢原子; R_3 和 R_4 相同, 为甲基、乙基、正丙基或正丁基。

在一种优选的实施方式中, 式 II 中, R_5 和 R_6 均为氢原子, R_7 和 R_8 为 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 的亚烷基, R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 均为氢原子。

根据本发明的制备方法, 所述组分 A 的优选实例可以包括但不限于: 二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二正丙醚、二乙二醇二正丁醚和 1,2-二哌啶基乙烷中的一种或两种以上。

所述碱金属醇盐优选为选自式 III 所示的化合物中的一种或两种以上,



式 III 中, R_{17} 为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 的芳基或者 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 的环烷基, 优选为 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$

的烷基或者 C₆-C₁₂ 的环烷基, 更优选为 C₂-C₆ 的烷基;

M 为碱金属原子, 例如可以为 Li、Na 或者 K, 优选为 Na。

式 III 中, C₁-C₂₀ 的烷基包括 C₁-C₂₀ 的直链烷基和 C₃-C₂₀ 的支链烷基, 其具体实例可以包括但不限于: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基及其异构体、正己基及其异构体、正庚基及其异构体、正辛基及其异构体、正壬基及其异构体、正癸基及其异构体、十一烷基及其异构体、十二烷基及其异构体、十三烷基及其异构体、十四烷基及其异构体、十五烷基及其异构体、十六烷基及其异构体、十七烷基及其异构体、十八烷基及其异构体、十九烷基及其异构体和二十烷基及其异构体。

式 III 中, C₄-C₂₀ 的环烷基包括环丙基、环戊基、环己基、4-甲基环己基、4-乙基环己基、4-正丙基环己基、4-正丁基环己基或者 2-异丙基-5-甲基环己基。

根据本发明的制备方法, 所述碱金属醇盐的优选实例可以包括但不限于: 叔丁氧基钠、叔戊氧基钠、薄荷醇钠、乙氧基钠和正己醇钠中的一种或两种以上。

根据本发明的制备方法, 有机锂引发剂: 组分 A: 组分 B 的摩尔比为 1:0.05-0.3:0.03-0.2, 所述有机锂引发剂以锂计。优选地, 有机锂引发剂: 组分 A: 组分 B 的摩尔比为 1: 0.08-0.25: 0.04-0.18, 所述有机锂引发剂以锂计。更优选地, 有机锂引发剂: 组分 A: 组分 B 的摩尔比为 1: 0.1-0.2: 0.05-0.15, 所述有机锂引发剂以锂计。根据本发明的制备方法, 组分 B: 组分 A 的摩尔比优选为 0.4-1.5: 1, 更优选为 0.5-1: 1。

根据本发明的制备方法, 所述有机锂引发剂优选为有机单锂化合物, 更优选为式 IV 所示的化合物,



式 IV 中, R₁₈ 为 C₁-C₆ 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₇-C₁₄ 的芳烷基或者 C₆-C₁₂ 的芳基。

式 IV 中, C₁-C₆ 的烷基包括 C₁-C₆ 的直链烷基和 C₃-C₆ 的支链烷基, 其具体实例可以包括但不限于: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基和正己基。

式 IV 中, C₃-C₁₂ 的环烷基的具体实例可以包括但不限于: 环丙基、环戊基、环己基、4-甲基环己基、4-乙基环己基、4-正丙基环己基和 4-正丁基环己基。

式 IV 中, C₇-C₁₄ 的芳烷基的具体实例可以包括但不限于: 苯基甲基、苯基乙基、

苯基正丙基、苯基正丁基、苯基叔丁基、苯基异丙基、苯基正戊基和苯基正丁基。

式 IV 中, C_6-C_{12} 的芳基的具体实例可以包括但不限于: 苯基、萘基、4-甲基苯基和 4-乙基苯基。

根据本发明的制备方法, 所述有机锂引发剂的具体实例可以包括但不限于: 乙基锂、正丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、苯基锂、2-萘基锂、4-丁基苯基锂、4-甲基苯基锂、环己基锂和 4-丁基环己基锂中的一种或两种以上。优选地, 所述有机锂引发剂为正丁基锂和/或仲丁基锂, 更优选地, 所述有机锂引发剂为正丁基锂。

所述有机锂引发剂的用量可以根据预期的液体聚丁二烯的分子量进行选择。优选地, 所述有机锂引发剂的用量使得制备的液体聚丁二烯的数均分子量为 2500-5500, 优选为 2800-5000, 更优选为 3000-4500。根据预期的聚合物分子量大小确定有机锂引发剂的具体用量的方法是本领域技术人员熟知的, 本文不再详述。

根据本发明的制备方法, 所述聚合溶剂可以为各种能够作为反应媒介并使聚合反应在溶液聚合条件下进行的有机物质, 例如可以为烃类溶剂。所述聚合溶剂可以为选自环己烷、正己烷、正戊烷、正庚烷、苯和抽余油中的一种或两种以上。所述抽余油是在石油炼制过程中, 富含芳烃的催化重整产物经萃取芳烃后剩余的馏分油。所述聚合溶剂可以单独使用, 也可以混合使用。

根据本发明的制备方法, 以聚合溶剂和 1,3-丁二烯的总量为基准, 1,3-丁二烯的含量(即, 单体含量)可以为 1-15 重量%, 优选为 2-12 重量%, 更优选为 4-10 重量%。本发明中, 单体含量是指进行聚合反应之前, 以聚合溶剂和 1,3-丁二烯的总量为基准确定的 1,3-丁二烯的重量百分含量。

根据本发明的制备方法, 将 1,3-丁二烯与结构调节剂和有机锂引发剂在 -10°C 至 20°C 的温度下于聚合溶剂中接触, 从而进行阴离子聚合反应, 例如: 将 1,3-丁二烯与结构调节剂和有机锂引发剂在 -10°C、-9°C、-8°C、-7°C、-6°C、-5°C、-4°C、-3°C、-2°C、-1°C、0°C、1°C、2°C、3°C、4°C、5°C、6°C、7°C、8°C、9°C、10°C、11°C、12°C、13°C、14°C、15°C、16°C、17°C、18°C、19°C 或者 20°C 的温度下进行接触。更优选地, 将 1,3-丁二烯与结构调节剂和有机锂引发剂在不高于 10°C 的温度下进行接触, 如 -5°C 至 10°C 的温度下进行接触。

根据本发明的制备方法, 阴离子聚合反应可以在 0.005-1.5MPa 的压力下进行, 更优选在 0.1-1MPa 的压力下进行。本发明中, 所述压力均指表压。根据本发明的制

备方法，阴离子聚合反应的时间可以根据聚合反应的温度进行选择，一般可以为30-240min，优选为40-120min。

根据本发明的制备方法，阴离子聚合反应在由非活性气体形成的气氛中进行。所述非活性气体是指在聚合条件下与反应物、反应生成物以及溶剂均不发生化学相互作用的气体，例如：氮气和/或第零族元素气体（如氩气）。

根据本发明的制备方法，该制备方法还可以包括：脱除所述聚合反应混合物中的至少部分金属离子，得到纯化聚合反应混合液。可以将所述聚合反应混合液进行洗涤，从而脱除至少部分金属离子。

在一种优选的实施方式中，脱除所述聚合反应混合物中的至少部分金属离子的方法包括：将所述聚合反应混合液与洗涤液混合，从混合物中分离出油相，所述洗涤液为水或者含有酸的水溶液。在该优选的实施方式中，所述酸优选为无机酸，更优选为硫酸、硝酸、盐酸和碳酸中的一种或两种以上。在所述酸为碳酸时，可以通过向聚合反应混合液与水的混合物中通入二氧化碳气体和/或向聚合反应混合液中添加干冰，从而形成碳酸。

在该优选的实施方式的一个更为优选的实例中，所述洗涤液包括第一洗涤液和第二洗涤液，所述第一洗涤液为含有酸 I 的水溶液，所述第二水溶液为含有酸 II 的水溶液，所述酸 I 为硫酸、盐酸和硝酸中的一种或两种以上，所述酸 II 为碳酸，脱除所述聚合反应混合液中的至少部分金属离子的方法包括：将聚合反应混合物液与第一洗涤液混合，得到第一混合物，从第一混合物中分离出第一油相，脱除所述第一油相中的至少部分聚合溶剂，得到液体聚丁二烯粗产品；在二氧化碳的存在将所述第一油相与水混合，得到第二混合物，从第二混合物中分离出第二油相，脱除所述第二油相中的至少部分挥发性组分，得到液体聚丁二烯。在该更为优选的实例中，所述第一洗涤液与 1,3-丁二烯的重量比优选为 0.5-5: 1，更优选为 2-4: 1，所述第一洗涤液中的酸 I 与有机锂引发剂的摩尔比优选为 0.1-1.5: 1，更优选为 0.2-1: 1，进一步优选为 0.3-0.6: 1，所述酸 I 以 H^+ 计；所述第二洗涤液与 1,3-丁二烯的重量比为 1-2: 1。所述第二洗涤液中的酸 II 与有机锂引发剂的摩尔比为优选为 0.1-1.5: 1，更优选为 0.2-1: 1，进一步优选为 0.3-0.6: 1，所述酸 I 以 H^+ 计。

根据本发明的第三个方面，本发明提供了一种由本发明第二个方面所述的方法制备的液体聚丁二烯。

采用本发明第二个方面所述的方法制备的液体聚丁二烯，不仅具有高的乙烯基

含量，而且分子量分布窄，同时具有适宜的分子量和动力粘度。根据本发明的液体聚丁二烯具有良好的流动性能，成膜性和涂布性能好，特别是以含有本发明的液体聚丁二烯的涂料形成的涂层，对基材具有提高的附着力。

根据本发明的第四个方面，本发明提供了一种组合物，该组合物含有液体聚丁二烯以及至少一种添加剂，其中，所述液体聚丁二烯为本发明第一个方面所述的液体聚丁二烯。

所述添加剂可以为能赋予组合物新性能和/或改善组合物已有性能的物质。作为一个优选的实例，所述添加剂含有抗氧化剂。所述抗氧化剂可以为常规选择，例如，所述抗氧化剂可以为酚类和/或胺类抗氧化剂。具体地，所述抗氧化剂可以为 4,6-二辛基硫代甲基邻甲酚、四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯（即，抗氧化剂 264）、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯（即，抗氧化剂 168）、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯（即，抗氧化剂 1076）、2,6-二叔丁基对甲酚、叔丁基邻苯二酚和 2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)中的一种或两种以上。相对于 100 重量份的液体聚丁二烯，所述抗氧化剂的含量可以为 0.005-2 重量份，优选为 0.01-1 重量份。

根据本发明的第五个方面，本发明提供了一种聚合物涂层，该聚合物涂层含有本发明第一个方面或第三个方面所述的液体聚丁二烯、或者本发明第四个方面所述的组合物。

根据本发明的聚合物涂层对基材具有较高的附着力。

根据本发明的第六个方面，本发明提供了一种胶粘剂，该胶粘剂含有本发明第一个方面或第三个方面所述的液体聚丁二烯、或者本发明第四个方面所述的组合物。

根据本发明的第七个方面，本发明提供了一种交联剂，该交联剂含有本发明第一个方面或第三个方面所述的液体聚丁二烯、或者本发明第四个方面所述的组合物。

根据本发明的第八个方面，本发明提供了本发明第一个方面或第三个方面所述的液体聚丁二烯、或者本发明第四个方面所述的组合物作为交联剂、胶粘剂或者电绝缘材料的应用。

以下将结合实施例对本发明进行详细描述，但并不因此限制本发明的范围。

在没有特别说明的情况下，常温和室温均表示 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 。

以下实施例和对比例中，液体聚丁二烯的 1,2-结构单元含量采用 Bruker AVANCE400 型超导核磁共振波仪测定， ^1H 核的共振频率为 300.13MHz，谱宽为 2747.253Hz，脉冲宽度为 5.0 μs ，数据点为 16K，样品管直径为 5mm，溶剂为氘代氯

仿 (CDCl_3)，样品浓度为 15mg/mL，测试温度为常温，扫描次数为 16 次，以四甲基硅烷化学位移为 0ppm 定标。

以下实施例和对比例中，液体聚丁二烯的分子量和分子量分布指数采用凝胶渗透色谱分析测定，凝胶渗透色谱分析采用日本东曹公司的 HLC-8320 型凝胶渗透色谱仪，色谱柱为 TSKgel SuperMultiporeHZ-N，标准柱为 TSKgel SuperMultiporeHZ，溶剂为色谱纯四氢呋喃 (THF)，以窄分布聚苯乙烯为标准样品，将聚合物样品配制成质量浓度为 1mg/mL 的四氢呋喃溶液，进样量为 10.00 μL ，流速为 0.35mL/min，测试温度为 40.0 $^{\circ}\text{C}$ 。

以下实施例和对比例中，液体聚丁二烯的玻璃化转变温度采用 TA-2980 DSC 差示扫描量热仪按照 GB/T 29611-2013 生橡胶，玻璃化转变温度中规定的方法测定，升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

以下实施例和对比例中，液体聚丁二烯中金属元素的含量采用等离子体法测定，具体测试方法为：采用美国珀金埃尔默 (PE) 公司 Optima 8300 型全谱直读 ICP 光谱仪，配备中阶梯光栅、固态检测器、紫外光区和可见光区双光路双固态检测器，采用平板等离子体技术；仪器操作参数如下：高频功率 1300W，等离子气流量 15L/min，雾化气流量 0.55L/min，辅助气流量 0.2L/min，蠕动泵速 1.50mL/min，积分时间 10s，等离子体轴向观测。样品制备方法如下：准确称取样品 2.000g 于瓷坩埚中，置于高温电阻炉内逐级升温至 500 $^{\circ}\text{C}$ ，灰化完全后取出，加 5mL 10% (V%) 稀硝酸，在电热板上缓慢加热直至完全溶解，溶液蒸至尽干，加入 1mL 浓硝酸 (浓度为 68 体积%)，转入 50mL 容量瓶中，并用水定容，同时制备试剂空白溶液。

以下实施例和对比例中，液体聚丁二烯在 45 $^{\circ}\text{C}$ 时的动力粘度参照 GBT10247-2008 中规定的毛细管法测定，其中，采用尺寸号为 4B 的乌氏粘度计在 45 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下测定。

以下实施例和对比例中，涉及以下化学试剂：

抗氧剂 264、抗氧剂 168 和抗氧剂 1076 购自国药试剂公司；

环己烷：购自国药试剂公司，纯度 >99.9%，分子量筛浸泡 15 天，水含量低于 5ppm (重量含量)；

1,3-丁二烯：聚合级，购自燕山石化；

正丁基锂：购自百灵威试剂公司，为 1.6 mol/L 的己烷溶液；

乙二醇二甲醚 (2G，分子量 134)：购自百灵威试剂公司，分析纯；

二乙二醇二乙醚：购自百灵威试剂公司，分析纯；

二乙二醇二丁醚：购自百灵威试剂公司，分析纯；

1,2-二哌啶基乙烷（DPE，分子量 196）：购自百灵威试剂公司，分析纯；

叔戊氧基钠（STA，分子量 110）：购自百灵威试剂公司，1.4 mol/L 的四氢呋喃溶液；

薄荷醇钠（SMT，分子量 178）：伊诺凯试剂公司提供，1.0mol/L 四氢呋喃溶液；

乙氧基钠（SEO，分子量 68）：购自百灵威试剂公司，纯度 96%，配制成 0.2 mol/L 的四氢呋喃溶液；

N,N,N',N'-四甲基乙二胺（TMEDA）：购自百灵威试剂公司，分析纯；

甲基吗啉：购自国药试剂有限公司，分析纯；

硫酸：购自百灵威试剂公司，浓度为 98 重量%，用水配制成 20 重量%溶液；

硝酸：购自国药试剂公司，浓度为 68 重量%，用水配制成 20 重量%溶液。

实施例 1

本实施例用于说明本发明的液体聚丁二烯及其制备方法。

（1）在氮气保护下，向 5L 反应器中加入环己烷、结构调节剂 1、结构调节剂 2、1,3-丁二烯（种类和用量见表 1 所示，表中所列用量均以纯化合物计量），控制反应器温度为 10℃以下，向 5L 反应器中加入设计量的正丁基锂（用量见表 1 所示，表中所列用量均以纯化合物计量）；并在表 1 列出的温度和反应压力下进行阴离子聚合反应，得到含有聚丁二烯的聚合反应混合液。

（2）向步骤（1）得到的聚合反应混合液中添加水和酸（具体用量和酸的种类在表 2 中列出，表中所列用量均以纯化合物计量），搅拌 15 分钟后，进行静置分层，分离出水相，将得到的油相进行减压蒸馏，脱除液体聚丁二烯粗品。

（3）向步骤（2）得到的液体聚丁二烯粗品中添加水，伴随搅拌通入二氧化碳气体（水和二氧化碳的具体用量在表 2 中列出），然后静置分层，分离出水相，将得到的油相进行减压蒸馏，向蒸馏残余物中添加抗氧剂（具体用量和种类在表 2 中列出），得到含有根据本发明的液体聚丁二烯的组合物 PB1。制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

实施例 2-7

实施例 2-7 用于说明本发明的液体聚丁二烯及其制备方法。

实施例 2-7 采用与实施例 1 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，在表 1 列出的条件下制备含有根据本发明的液体聚丁二烯的组合物 PB2-PB7，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

实施例 8

本实施例用于说明本发明的液体聚丁二烯及其制备方法。

采用与实施例 1 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，正丁基锂加入量为 50mmol，得到含有根据本发明的液体聚丁二烯的组合物 PB8，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

实施例 9

本实施例用于说明本发明的液体聚丁二烯及其制备方法。

采用与实施例 1 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，步骤（2）中水的用量为 200g，得到含有根据本发明的液体聚丁二烯的组合物 PB9，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

实施例 10

本实施例用于说明本发明的液体聚丁二烯及其制备方法。

采用与实施例 1 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，步骤（2）中硫酸的用量为 30mmol，得到含有根据本发明的液体聚丁二烯的组合物 PB10，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

实施例 11

本实施例用于说明本发明的液体聚丁二烯及其制备方法。

采用与实施例 1 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，不进行步骤（3），得到含有根据本发明的液体聚丁二烯的组合物 PB11，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

实施例 12

本实施例用于说明本发明的液体聚丁二烯及其制备方法。

采用与实施例 1 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，步骤（2）中所用的酸为硝酸，以 H^+ 计算，硝酸的摩尔用量与实施例 1 中的硫酸的摩尔用量相同，得到含有根据本发明的液体聚丁二烯的组合物 PB12，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

实施例 13

本实施例用于说明本发明的液体聚丁二烯及其制备方法。

采用与实施例 1 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，步骤（1）中结构调节剂 1 为二乙二醇二乙醚，得到含有根据本发明的液体聚丁二烯的组合物 PB13，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

实施例 14

本实施例用于说明本发明的液体聚丁二烯及其制备方法。

采用与实施例 1 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，步骤（1）中结构调节剂 1 为二乙二醇二丁醚，得到含有根据本发明的液体聚丁二烯的组合物 PB14，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 1

采用与实施例 1 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，步骤（1）中结构调节剂 1 二乙二醇二甲醚的用量为 0.4g，得到含有液体聚丁二烯的组合物 DPB1，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 2

采用与实施例 1 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，步骤（1）中不采用结构调节剂 2 叔戊氧基钠，而是只采用结构调节剂 1 二乙二醇二甲醚，得到含有液体聚丁二烯的组合物 DPB2，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 3

采用与实施例 1 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，步骤（1）中，聚合反应的温度为 50℃，得到含有液体聚丁二烯的组合物 DPB3，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 4

采用与实施例 1 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，步骤（1）中，聚合反应的温度为 50℃，并且不采用结构调节剂 2 叔戊氧基钠，而是只采用结构调节剂 1 乙二醇二甲醚，得到含有液体聚丁二烯的组合物 DPB4，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 5

采用与实施例 1 相同的方法制备聚丁二烯，不同的是，步骤（1）中，正丁基锂用量为 3mmol，得到含有聚丁二烯的组合物 DPB5，其中，制备的聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 6

采用与实施例 1 相同的方法制备聚丁二烯，不同的是，步骤（1）中，正丁基锂用量为 3mmol，乙二醇二甲醚为 0.08g，叔戊氧基钠为 0.3mmol，得到含有聚丁二烯的组合物 DPB6，其中，制备的聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 7

采用与实施例 1 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，步骤（1）中，溶剂为四氢呋喃，用量为 2300g，引发剂为萘钠，用量为 70mmol，不加入乙二醇二甲醚和叔戊氧基钠，得到含有聚丁二烯的组合物 DPB7，其中，制备的聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 8

采用与实施例 1 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，步骤（1）中，用等量的 TMEDA 代替乙二醇二甲醚，用等量的 SMT 代替 STA，得到含有液体聚丁二

烯的组合物 DPB8，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 9

采用与实施例 1 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，步骤（1）中，用 TMEDA 代替二乙二醇二甲醚，不加入 STA，得到含有液体聚丁二烯的组合物 DPB9，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 10

采用与实施例 1 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，步骤（1）中，用等量的 TMEDA 代替二乙二醇二甲醚，得到含有液体聚丁二烯的组合物 DPB10，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 11

采用与实施例 1 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，步骤（1）中，正丁基锂的用量为 125mmol，得到含有液体聚丁二烯的组合物 DPB11，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

对比例 12

在 1L 烧瓶中装入 338g 正己烷，冷却至 -40℃。向其中添加 25ml 的仲丁基锂的环己烷溶液（ $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ），然后滴加 84g 在 -78℃液化的丁二烯，然后向聚合液中添加 18g 的 THF，在 -20℃搅拌 4 小时，得到液体聚丁二烯 DPB12，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质在表 3 中列出。

对比例 13

在 1L 烧瓶中装入 338g 正己烷，冷却至 -40℃。向其中添加 85ml 的仲丁基锂的环己烷溶液（ $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ），然后滴加 84g 在 -78℃液化的丁二烯，然后向聚合液中添加 18g 的 THF，在 -20℃搅拌 120 分钟，得到液体聚丁二烯 DPB13，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质在表 3 中列出。

对比例 14

在 1L 烧瓶中装入 338g 正己烷，冷却至-40℃。向其中添加 56ml 的仲丁基锂的环己烷溶液（1.0mol · L⁻¹），然后滴加 84g 在-78℃液化的丁二烯，然后向聚合液中添加 18g 的 THF，在-20℃搅拌 120 分钟，得到聚丁二烯 DPB14，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质在表 3 中列出。

对比例 15

采用与实施例 7 相同的方法制备液体聚丁二烯，不同的是，步骤（1）中，1,2-二哌啶基乙烷用等量的甲基吗啉代替，得到含有液体聚丁二烯的组合物 DPB15，其中，制备的液体聚丁二烯的结构性质参数在表 3 中列出。

表 1

实施例	1	2	3	4	5	6	7
聚合溶剂种类	环己烷	环己烷	环己烷	环己烷	环己烷	环己烷	环己烷
聚合溶剂用量/g	2300	2300	2300	2300	2300	2300	2300
1,3-丁二烯用量/g	250	250	250	250	250	250	250
正丁基锂用量/mmol	70	75	80	65	60	95	57
结构调节剂 1 种类	2G	2G	2G	2G	DPE	2G	DPE
结构调节剂 1 用量/g	1.2	1	2	1	1.2	0.7	1
结构调节剂 2 种类	STA	STA	STA	STA	SEO	STA	STA
结构调节剂 2 用量 /mmol	7	7.5	8	6.5	6	4	5
聚合反应温度	0℃	0℃	0℃	3℃	6℃	3℃	8℃
聚合反应压力	0.3MPa	0.3MPa	0.3MPa	0.3MPa	0.3MPa	0.3MPa	0.3MPa
聚合反应时间	90min	90min	90min	80min	70min	80min	70min

表 1（续表）

实施例	1	8	13	14
聚合溶剂种类	环己烷	环己烷	环己烷	环己烷
聚合溶剂用量/g	2300	2300	2300	2300
1,3-丁二烯用量/g	250	250	250	250
正丁基锂用量/mmol	70	50	70	70
结构调节剂 1 种类	2G	2G	二乙二醇二乙醚	二乙二醇二丁醚
结构调节剂 1 用量/g	1.2	1.2	1.2	1.2
结构调节剂 2 种类	STA	STA	STA	STA
结构调节剂 2 用量/mmol	7	7	7	7
聚合反应温度	0℃	0℃	0℃	0℃

聚合反应压力	0.3MPa	0.3MPa	0.3MPa	0.3MPa
聚合反应时间	90min	90min	90min	90min

表 2

实施 例	步骤 (2) 水 用量/g	步骤 (2) 酸 用量/mmol	步骤 (3) 水 用量/g	步骤 (3) 二氧化碳 用量/mmol	抗氧剂 168 用量/g
1	750	硫酸 42	400	28	0.1
2	750	硫酸 45	400	30	0.1
3	750	硫酸 48	400	32	0.1
4	750	硫酸 39	400	26	0.1
5	750	硫酸 36	400	24	0.1
6	750	硫酸 57	400	38	0.1
7	750	硫酸 34	400	23	0.1
9	200	硫酸 42	400	28	0.1
10	750	硫酸 30	400	28	0.1
12	750	硝酸 42	400	28	0.1

表 3

编号	M _n	M _w /M _n	1,2-PB ¹ 重量%	Cis-1,4 ² mol%	Trans-1,4 ³ mol%	动力粘度 @45°C/P	T _g /°C	金属重量 含量/ppm
实施例 1	3512	1.04	91.8	5.2	3.0	206	-21	12
实施例 2	3346	1.04	91.4	5.5	3.1	184	-22	14
实施例 3	3105	1.03	92.3	4.8	2.9	161	-24	17
实施例 4	3872	1.04	90.6	5.9	3.5	252	-19	14
实施例 5	4186	1.05	88.2	7.1	4.7	292	-18	18
实施例 6	2687	1.04	87.8	7.3	4.9	122	-27	23
实施例 7	4402	1.04	87.3	7.5	5.2	341	-16	11
实施例 8	5046	1.04	92.4	4.7	2.9	463	-13	12
实施例 9	3512	1.04	91.8	5.2	3.0	206	-21	174
实施例 10	3512	1.04	91.8	5.2	3.0	206	-21	192
实施例 11	3512	1.04	91.8	5.2	3.0	206	-21	188
实施例 12	3512	1.04	91.8	5.2	3.0	206	-21	13
实施例 13	3524	1.04	88.7	6.7	4.6	213	-23	11
实施例 14	3518	1.04	86.9	7.9	5.2	214	-24	12
对比例 1	3528	1.04	74.1	14.8	11.1	221	-38	14
对比例 2	3521	1.04	84.2	9.6	6.2	213	-27	16
对比例 3	3346	1.09	83.6	9.3	7.1	196	-26	13
对比例 4	3526	1.03	69.4	17.1	13.5	226	-45	17
对比例 5	54176	1.92	92.1	4.8	3.1	/	/	/

对比例 6	92448	1.08	74.7	13.2	12.1	/	/	/
对比例 7	3374	1.24	85.3	4.6	10.1	256	-25	19
对比例 8	3496	1.05	83.8	9.4	6.8	217	-27	24
对比例 9	3504	1.05	79.2	11.4	9.4	220	-33	21
对比例 10	3496	1.04	76.4	13.4	10.2	217	-36	25
对比例 11	2037	1.04	90.4	5.9	3.7	57	-31	28
对比例 12	3508	1.13	83.4	14.7	1.9	224	-27	18
对比例 13	1012	1.07	81.6	15.8	2.6	12	-46	14
对比例 14	1548	1.11	82.5	15.2	2.3	26	-35	17
对比例 15	3986	1.05	74.3	14.2	11.5	367	-25	23
B3000 ⁴	3218	1.23	85.0	5.1	9.8	238	-28	16
B2000 ⁵	2019	1.21	82.7	5.9	11.4	89	-35	14

¹: 以聚丁二烯的总量为基准, 1,2-结构单元的含量

²: 以聚丁二烯的总量为基准, 顺 1,4-结构单元的含量

³: 以聚丁二烯的总量为基准, 反 1,4-结构单元的含量

⁴和⁵: 日本曹达液体聚丁二烯产品

测试例

采用实施例 1 至实施例 14 制备得到的组合物, 将其均匀涂布于铜箔表面, 涂层厚度为 0.6mm, 在 120℃交联固化 2 小时, 采用 IPC-TM-650 2.4.08C 中规定的方法测定剥离强度, 实验结果在表 4 中列出。

测试对比例

采用与测试例相同的方法对对比例 1-4 和 7-15 制备的组合物以及 B3000 和 B2000 的剥离强度进行测定, 实验结果在表 4 中列出。

表 4

样品编号	剥离强度 (N/mm)
PB1	0.92
PB2	0.90
PB3	0.93
PB4	0.90
PB5	0.86
PB6	0.86
PB7	0.85
PB8	0.88
PB9	0.91

PB10	0.90
PB11	0.91
PB12	0.92
PB13	0.88
PB14	0.85
DPB1	0.71
DPB2	0.82
DPB3	0.81
DPB4	0.68
DPB7	0.83
DPB8	0.81
DPB9	0.76
DPB10	0.73
DPB11	0.78
DPB12	0.82
DPB13	0.57
DPB14	0.64
DPB15	0.71
B3000	0.84
B2000	0.79

从表 3 和 4 可以看出,根据本发明的液体聚丁二烯不仅具有高的 1,2-结构单元含量,窄的分子量分布,并且分子量以及在 45℃时的动力粘度适中,具有良好的流动性能,涂布性能和成膜性能好,交联固化后形成的聚合物涂层对基材的附着能力强。其中,对比例 11、13 和 14 制备的液体聚丁二烯的动力粘度小,涂布性能和成膜性能较差,难以形成厚度均匀且性能均一的聚合物涂层。

另外,根据本发明的液体聚丁二烯的金属离子含量低。根据本发明的液体聚丁二烯适合作为交联剂、胶粘剂或电绝缘材料。

以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。