



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106977982 B

(45)授权公告日 2019.03.01

(21)申请号 201710205701.2

C09D 7/61(2018.01)

(22)申请日 2017.03.31

C09D 7/63(2018.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106977982 A

(56)对比文件

CN 103589258 A,2014.02.19,全文.

CN 104761974 A,2015.07.08,全文.

US 5474806 A,1995.12.12,全文.

WO 0044036 A1,2000.07.27,全文.

CN 106316439 A,2017.01.11,全文.

(43)申请公布日 2017.07.25

(73)专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

专利权人 贵阳高新金睿通纳科技有限公司

审查员 王萌

(72)发明人 郭捷 黄明刚 姜平 蔡学通

(74)专利代理机构 贵阳东圣专利商标事务有限公司 52002

代理人 袁庆云

(51)Int.Cl.

C09D 1/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

一种纳米孔绝热材料表面保护涂层及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种纳米孔绝热材料表面保护涂层及其制备方法,固体材料的处理:将膨胀蛭石颗粒经高温预处理后与液态磷酸二氢铝混匀、将沸石颗粒按浸没量加入液态磷酸二氢铝,球磨至平均粒径小于4 μm;碱金属氧化物加入乙醇、球磨至平均粒径小于4 μm,将云母颗粒用水浸没后球磨至平均粒径小于4 μm,后经300℃烘烤脱水;上述处理好的固体材料与液态磷酸二氢铝、甲基硅酸钠按比例混合制成浆料,进入高剪切混合机中以1500-3000 rpm混合30-100分钟,以喷涂或涂刷方式施加到纳米孔绝热材料基体上以浸渍入孔,干燥后形成防水的保护涂层。本发明无尘、不脱落,可以抵抗相对较高的碰撞冲击,防水、防火且环保。

1. 一种纳米孔绝热材料表面保护涂层,其配方重量份如下:

液态磷酸二氢铝	45-75
膨胀蛭石	10-30
沸石	3-6
云母	8-12
有机硅防水剂	1.9 -7
碱金属氧化物	1.5-3
分散剂	0.1-0.5。

2. 如权利要求1所述的一种纳米孔绝热材料表面保护涂层,其配方重量份如下:

液态磷酸二氢铝	60
膨胀蛭石	15
沸石	6
云母	12
碱金属氧化物	3
有机硅防水剂	3.7
分散剂	0.3。

3. 如权利要求1或2所述的纳米孔绝热材料表面保护涂层,其中:有机硅防水剂为甲基硅酸钠。

4. 如权利要求1或2所述的纳米孔绝热材料表面保护涂层,其中:碱金属氧化物为氧化锌或氧化镁。

5. 如权利要求1或2所述的纳米孔绝热材料表面保护涂层,其中:分散剂为Duramax D-3005。

6. 一种纳米孔绝热材料的表面保护涂层的制备方法,包括以下步骤:

(1) 固体材料的处理:

a. 将膨胀蛭石颗粒经高温预处理后,取2-5份与1份液态磷酸二氢铝混匀,在采用氧化铝球的球磨机中球磨24-48小时至平均粒径小于4 μm ;

b. 将沸石颗粒按浸没量加入液态磷酸二氢铝,采用氧化铝球的球磨机中球磨24-48小时至平均粒径小于4 μm ;

c. 碱金属氧化物加入乙醇,采用氧化铝球的球磨机中球磨24-48小时至平均粒径小于4 μm ;

d. 将云母颗粒用水浸没后,采用氧化铝球的球磨机中球磨24-48小时至平均粒径小于4 μm ,后经300 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤脱水;

(2) 上述处理好的固体材料与液态磷酸二氢铝、甲基硅酸钠按下述比例混合制成浆料,

液态磷酸二氢铝	45-75
膨胀蛭石	10 -30
沸石	3 -6
云母	8 -12
甲基硅酸钠	1.9 -7
氧化锌或氧化镁	1.5-3

分散剂Duramax D-3005

0.1-0.5

进入高剪切混合机中以1500-3000 rpm混合30-100分钟,以喷涂或涂刷方式施加到纳米孔绝热材料基体上以浸渍入孔;

(3) 在常温下干燥30分钟,再进入炉内在80-120℃下进行3-8分钟快速干燥,上浆数量为干燥后,绝热体增重1.8-3.0克/cm²,形成0.3-0.5mm的防水的保护涂层。

一种纳米孔绝热材料表面保护涂层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料技术领域,特别涉及一种纳米孔绝热材料表面保护涂层,同时还涉及该纳米孔绝热材料表面保护涂层的制备方法。

背景技术

[0002] 纳米孔绝热材料是一种新近发展,主要面向高、低温绝热工程,采用纳米技术制作的新型隔热材料,其纳米孔隙(小于100nm)的网络结构及其对工业波长的红外辐射和散射特性能够有效抑制固、气态热传导,气体对流和辐射传热。和传统隔热材料相比,纳米孔绝热材料通常可降低隔热层厚度3/4,在相同隔热层厚度下,节能率普遍达到25-30%,不仅可显著降低生产和使用中的能耗,还相应使设备的尺寸和重量得以大幅降低。

[0003] 近年来,纳米孔绝热材料因其优异的隔热、阻燃性能,在玻璃工业、工业窑炉、电解铝,电热蓄能器、电梯、船舶、军工等需要高效节能和阻燃、防火等领域获得了广泛应用。但该材料为保证其优异的传热学性能,在常规生产中未使用有机或无机粘接剂而主要采用粉压成型工艺,因此其表面不耐磨、不防水、整体强度低,不能碰撞。常规工艺中,一般采用经特殊处理的玻璃纤维布做封套材料进行保护,以便于运输和安装。该工艺采用玻纤布封套和芯体材料一次成型法,适用于对精度要求不高的常规板材的制作。在一些对精度要求较高,且需要曲面、开孔、沟槽、台阶等异型结构件的领域,采用玻璃布封装需要大量的人工裁减和贴合工序,就此增加了生产成本,并使工艺流程较为复杂,难以达到工业化生产的目标。特别是玻璃纤维布的封装方式,仍然存在粉尘泄漏问题,无法满足食品工业设备、医疗健康设备以及军用光学设备的使用条件,因而限制了纳米孔绝热材料的应用领域。

[0004] 为了生产结构稳定且表面无尘的纳米孔绝热材料构件,在其表面制作保护性涂层是最易实现的方法。该涂层应满足结构稳定、成膜均匀、和芯材之间的结合力强,表面无龟裂和粉尘脱落,具备耐高温和抗热震的特性且不影响基材性能。

[0005] 经发明人大量实验表明,耐火隔热材料领域常规使用的高温有机和无机涂料均存在涂层龟裂、脱落等现象,难以使用。保护性涂层相关的大量文献报道几乎大多集中于结构强度较高的多孔陶瓷领域,有关针对纳米孔绝热材料的涂层解决方案,美国专利5,474,806公开了一种施加水基保护性涂层到纳米孔绝热材料表面的方法,该方法认为由于常规纳米孔绝热材料的亲水性,施加水基保护性涂层,很容易造成材料表面润湿和吸水,水在干燥过程中会破坏微孔结构,从而导致绝热性能的降低。该专利因此提出用疏水型气相二氧化硅来制造纳米孔绝热材料,采用燃气喷嘴烁烧或在炉体中高温加热来破坏有机疏水层,生成表面亲水,基体疏水的隔热材料,随后用水基硅酸钠粘接剂进行表面处理,这样很容易润湿表层并吸附在那里或形成连续的保护涂层,可实现耐磨并抵抗碰撞而不会造成基体材料的收缩和微孔结构的破坏。该方法的原理虽较为简单,但在生产过程中需要使用昂贵的疏水型气相二氧化硅,且需要增加破坏表面疏水层的高温烧蚀工艺,致使产品的生产成本大幅提高,而且高温烧蚀工艺的温度及处理时间是很难控制的,这决定了烧蚀层的厚度,进而决定了涂层厚度,在工业生产的情况下,材料一般采用堆垛放置,各层之间存在温度梯度,最

终涂层的厚度必定厚薄不一,且硅酸盐粘接剂在纳米孔绝热材料通常的高温应用中,因其较高的碱性和脆性并不是合适的粘接剂。此外,疏水型气相氧化物粒子由于有机包覆层的存在,降低了粒子之间的粘接强度,材料的整体强度更低、更不耐磨,这样的保护层很可能是得不偿失的。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服上述缺点而提供一种无尘、不脱落,可以抵抗相对较高的碰撞冲击,防水、防火且环保的纳米孔绝热材料表面保护涂层。

[0007] 本发明的另一目的在于提供该纳米孔绝热材料表面保护涂层的制备方法。

[0008] 本发明的一种纳米孔绝热材料表面保护涂层,其配方重量份如下:

[0009]	液态磷酸二氢铝	45-75
[0010]	膨胀蛭石	10 -30
[0011]	沸石	3-6
[0012]	云母	8-12
[0013]	有机硅防水剂(甲基硅酸钠)	1.9-7
[0014]	碱金属氧化物(氧化锌、氧化镁)	1.5-3
[0015]	分散剂(Duramax D-3005)	0.1-0.5

[0016] 优选各成分的重量份如下:

[0017]	液态磷酸二氢铝	60
[0018]	膨胀蛭石	15
[0019]	沸石	6
[0020]	云母	12
[0021]	碱金属氧化物	3
[0022]	有机硅防水剂(甲基硅酸钠)	3.7
[0023]	分散剂(Duramax D-3005)	0.3

[0024] 本发明的一种纳米孔绝热材料的表面保护涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0025] (1) 固体材料的处理:

[0026] a. 将膨胀蛭石颗粒经高温预处理后,取2-5份与1份液态磷酸二氢铝混匀,再采用氧化铝球的球磨机中球磨24-48小时至平均粒径小于4 μ m(以便于渗透进入纳米孔绝热材料的表面孔隙,避免仅附着于表面而容易脱落);

[0027] b. 将沸石颗粒按浸没量(固体颗粒完全吸附液体后保持液体浸没)加入液态磷酸二氢铝,采用氧化铝球的球磨机中球磨24-48小时至平均粒径小于4 μ m;

[0028] c. 碱金属氧化物加入乙醇,采用氧化铝球的球磨机中球磨24-48小时至平均粒径小于4 μ m;

[0029] d. 将云母颗粒用水浸没后,采用氧化铝球的球磨机中球磨24-48小时至平均粒径小于4 μ m,后经300 $^{\circ}$ C烘烤脱水;

[0030] (2) 上述处理好的固体材料与液态磷酸二氢铝、甲基硅酸钠按下述比例混合制成浆料,

[0031]	液态磷酸二氢铝	45-75
--------	---------	-------

[0032]	膨胀蛭石	10-30
[0033]	沸石	3-6
[0034]	云母	8-12
[0035]	有机硅防水剂(甲基硅酸钠)	1.9-7
[0036]	碱金属氧化物(氧化锌、氧化镁)	1.5-3
[0037]	分散剂(Duramax D-3005)	0.1-0.5

[0038] 进入高剪切混合机中以1500-3000 rpm混合30-100分钟,以喷涂或涂刷方式施加到纳米孔绝热材料基体上以浸渍入孔;

[0039] (3)在常温下干燥30分钟,再进入炉内在80-120℃下进行3-8分钟快速干燥(因基材高含气量,长时间加温会引起表层涂料鼓包、脱层或开裂,温度过低磷酸盐不能脱水固化)上浆数量为干燥后,绝热体增重1.8-3.0克/cm²,形成0.3-0.5mm的耐磨、耐高温(同基材同温)防水的保护涂层。

[0040] 涂层性能测试:

[0041] 由于纳米孔绝热材料基材的结构强度极低,按上述方法制成的保护性涂层无法类比在金属、陶瓷、混凝土等刚性基材上形成的涂层,涂层和基材的结合强度的测定不能采用常规的,如:弯曲、基片拉伸、锉磨、磨损等实验方法。实际上在纳米孔绝热材料基材上生成保护性涂层的主要目的是方便运输、安装等人工操作同时在保持基材绝热性能的同时实现防潮和抗热震性,因此该保护性涂层无需达到那些刚性基材涂层的要求,其耐磨、抗碰撞冲击的性能采用定性法以经验判断和相对比较来表述较为适用。

[0042] 1)耐磨、抗碰撞冲击性:常规纳米孔绝热材料如果未采用保护性玻璃纤维布封套,轻拿轻放或堆垛放置都会造成表面粉体脱落,特别是异型构件的棱、边、倒角,孔等极易在运输和安装过程中被破坏,更不耐碰撞冲击。实验中采用110*110*20的试块,无涂层材料5cm高的跌落即可造成断裂,而采用按本发明制成的保护性涂层的同样试块,跌落断裂高度提高至45cm,且安装操作方便、堆垛不掉粉,外观成膜均匀,无龟裂。

[0043] 2)耐温性:按astmC356 Test Method for Linear Shrinkage of Preformed High-Temperature Thermal Insulation Subjected to Soaking Heat(预成型高温绝热材料置于均热下的线收缩测试方法)-相关国标:GBT 5486-2008 无机硬质绝热制品试验方法:采用按本发明制成的保护性涂层的同样试块整体展现了满意的耐温性和抗热震性(在24小时,均热900度的实验中观察到没有起泡、碎裂或剥蚀。长宽方向收缩1.7%,厚度方向收缩5.5%,满足astmC1676的要求。

[0044] 3)吸水性:按astmC1104/C 1104M Test Method for Determining the Water Vapor Sorption of Unfaced Mineral Fiber Insulation(确定未贴面矿物纤维水蒸气吸附的测试方法)-相关国标:GBT 10299-1988 保温材料憎水性试验方法,采用按本发明制成的保护性涂层的同样试块,蒸气吸附重量百分比为6.1%,而常规材料蒸气吸附重量百分比为9.4%

[0045] 4)导热系数:按astmC1676的测试方法,采用本发明涂层的纳米孔绝热材料,平均温度100℃时,导热系数为0.021w/m.k,平均温度500℃时,导热系数为0.0275w/m.k,常规纳米孔绝热材料相应的导热系数,平均温度100℃时,导热系数为0.020w/m.k,平均温度500℃时,导热系数为0.0270w/m.k,几乎没有变化,证明本发明的涂层并未破坏基材结构。

[0046] 本发明同现有技术相比具有明显的优点和有益效果。由以上技术方案可知,本发明经前期大量实验和研究证明,纳米孔绝热材料表面难以生成稳定保护涂层的主要原因是除了其表面强度较低之外,内部纳米孔隙结构中富含大量的空气(含气量体积占比甚至达到90%),在环境温度发生变化时,由于气体体积的变化,同外界之间会产生不同程度的气体交换,加之涂层结构和基体的热胀冷缩会造成材料表面的微变形,而传统涂料大多是不透气材料,涂敷在纳米孔绝热材料表面会因此出现龟裂和脱落现象。为避免此现象,构成涂层的骨架材料应具有热膨胀性和透气性,即涂层骨架材料应具有作为温度的函数而发生膨胀或收缩的特性,此外当涂层结构出现微细三维变化时,也应具有保证涂层稳定的层理结构。这样的保护性涂料,即使是水基的,只要涂层较薄,所吸附水份在干燥过程中也不会破坏微孔结构。因此本发明的涂层配方,以45wt%-75wt%(45-75重量份)液态磷酸二氢铝作粘接剂,10 wt %-35wt %(10-35重量份)膨胀蛭石和3wt %-10wt %(3-10重量份)的沸石作为涂层骨料,8 wt %-18 wt %(8-18重量份)云母颗粒作为涂层稳定材料,1.5 wt %-7wt %(1.5-7重量份)碱金属氧化物作为硬化剂并加入2wt %-7wt %(2-7重量份)有机硅作为防水剂构成完整的涂料配方。其中以磷酸二氢铝作为粘接剂可实现低温高强度粘接,且和各种无机高温材料的相容性较强,特别是它可和纳米孔绝热材料表层的二氧化硅产生针型晶体,提高了粘接性,其可耐1700℃高温,覆盖了纳米孔绝热材料的温度使用范围;涂层骨架材料采用膨胀蛭石和沸石,可充分利用蛭石的膨胀性和透气性抵御环境温度的变化,且沸石具有稳定的空心结构和微米级超细孔隙,和膨胀蛭石配合,在涂层固化过程中可保证孔隙内外形成一体化结构,加强了固化强度;涂料辅料采用云母可利用其片状层理结构,加入涂料中可作为涂层的稳定剂,当涂层结构出现微细三维变化时,云母可助其变化防止龟裂等微结构破坏;加入碱金属氧化物如氧化锌和氧化镁等可加速涂层硬化;有机硅(甲基硅酸钠)易溶于水,能和本发明的其它涂料配方较好的溶合,可在纳米孔绝热材料基材表层形成一层网状防水透气膜,具有较好的防水效果和防渗、防潮优点,避免了水分吸入基底。本发明涂层无尘、不脱落,可以抵抗相对较高的碰撞冲击,且防水、防火,不会在使用过程中释放有毒气体和烟雾。

具体实施方式

[0047] 实施例1

[0048] 一种纳米孔绝热材料的表面保护涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0049] (1) 固体材料的处理:

[0050] a. 将800℃高温预处理1小时后的膨胀蛭石颗粒以4:1的比例和液态磷酸二氢铝混匀,然后在球磨机中球磨48小时后备用;

[0051] b. 将沸石颗粒按浸没量(固体颗粒完全吸附液体后保持液体浸没)加入液态磷酸二氢铝,随后在球磨机中球磨48小时后备用;

[0052] c. 碱金属氧化物(氧化锌、氧化镁按3:1比例)加入乙醇(固体颗粒完全吸附液体后保持液体浸没),在球磨机中球磨48小时备用;

[0053] d. 将云母颗粒用水浸没后,在球磨机中球磨48小时,后经300℃烘烤1小时脱水后备用;

[0054] (2) 上述处理好的固体材料与液态磷酸二氢铝、甲基硅酸钠按下述比例

- [0055] 液态磷酸二氢铝 60
- [0056] 膨胀蛭石 15
- [0057] 沸石 6
- [0058] 云母 12
- [0059] 氧化锌 3
- [0060] 甲基硅酸钠 3.7
- [0061] 分散剂(Duramax D-3005购自Rohm and Haas, France) 0.3
- [0062] 混合制成浆料,进入高剪切混合机中以3000 rpm混合75分钟,以喷涂或涂刷方式施加到纳米孔绝热材料基体;
- [0063] (3)在常温下干燥30分钟,再进入炉内在80-120℃下进行5分钟快速干燥,上浆数量为干燥后,绝热体增重2.3克/cm²,形成约0.4mm的保护涂层。
- [0064] 涂层性能测试:
- [0065] 1)耐磨、抗碰撞冲击性:涂层外观成膜均匀、无龟裂和脱落,采用110*110*20的试块,跌落断裂高度为45cm。
- [0066] 2)耐温性:按astmC356 标准进行测试,在24小时,均热900度的实验中观察到没有起泡、碎裂或剥蚀。长宽方向收缩1.7%,厚度方向收缩5.5%,满足astmC1676的要求。
- [0067] 3)吸水性:按astmC1104/C 1104M标准进行测试,蒸气吸附重量百分比为6.1%。
- [0068] 4)导热系数:按astmC1676的测试方法,采用本发明涂层的纳米孔绝热材料,平均温度100℃时,导热系数为0.021w/m.k,平均温度500℃时,导热系数为0.0275w/m.k。
- [0069] 实施例2
- [0070] 一种纳米孔绝热材料的表面保护涂层的制备方法,包括以下步骤:
- [0071] (1)固体材料的处理:
- [0072] a.将800℃高温预处理1小时后的膨胀蛭石颗粒以4:1的比例和液态磷酸二氢铝混匀,然后在球磨机中球磨48小时后备用;
- [0073] b.将沸石颗粒按浸没量(固体颗粒完全吸附液体后保持液体浸没)加入液态磷酸二氢铝,然后在球磨机中球磨48小时后备用;
- [0074] c.碱金属氧化物(氧化锌、氧化镁按3:1比例)加入乙醇(固体颗粒完全吸附液体后保持液体浸没),在球磨机中球磨48小时备用;
- [0075] d.将云母颗粒用水浸没后,在球磨机中球磨48小时,后经300℃烘烤1小时脱水后备用;
- [0076] (2)上述处理好的固体材料与液态磷酸二氢铝、甲基硅酸钠按下述比例
- [0077] 液态磷酸二氢铝 75
- [0078] 膨胀蛭石 10
- [0079] 沸石 3
- [0080] 云母 8
- [0081] 氧化镁 2
- [0082] 甲基硅酸钠 1.9
- [0083] 分散剂(Duramax D-3005) 0.1
- [0084] 混合制成浆料,进入高剪切混合机中以3000 rpm混合75分钟,以喷涂或涂刷方式

施加到纳米孔绝热材料基体上以浸渍入孔；

[0085] (3) 在常温下干燥30分钟,再进入炉内在80-120℃下进行8分钟快速干燥,上浆数量为干燥后,绝热体增重1.8克/cm²,形成约0.3mm的保护涂层。

[0086] 涂层性能测试:

[0087] 1) 耐磨、抗碰撞冲击性:涂层外观成膜均匀,无龟裂,无脱落,采用110*110*20的试块,跌落断裂高度为37cm。

[0088] 2) 耐温性:按astmC356 标准进行测试,在24小时,均热900度的实验中观察到没有起泡、碎裂或剥蚀。长宽方向收缩1.5%,厚度方向收缩5.7%,满足astmC1676的要求。

[0089] 3) 吸水性:按astmC1104/C 1104M标准进行测试,蒸气吸附重量百分比为7.3%。

[0090] 4) 导热系数:按astmC1676的测试方法,采用本发明涂层的纳米孔绝热材料,平均温度100℃时,导热系数为0.020w/m.k,平均温度500℃时,导热系数为0.0251w/m.k。

[0091] 实施例3

[0092] 一种纳米孔绝热材料的表面保护涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0093] (1) 固体材料的处理:

[0094] a. 将800℃高温预处理1小时后的膨胀蛭石颗粒以4:1的比例和液态磷酸二氢铝混匀,然后在球磨机中球磨48小时后备用;

[0095] b. 将沸石颗粒按浸没量(固体颗粒完全吸附液体后保持液体浸没)加入液态磷酸二氢铝,然后在球磨机中球磨48小时后备用;

[0096] c. 碱金属氧化物(氧化锌、氧化镁按3:1比例)加入乙醇(固体颗粒完全吸附液体后保持液体浸没),在球磨机中球磨48小时备用;

[0097] d. 将云母颗粒用水浸没后,在球磨机中球磨48小时,后经300℃烘烤1小时脱水后备用;

[0098] (2) 上述处理好的固体材料与液态磷酸二氢铝、甲基硅酸钠按下述比例

[0099] 液态磷酸二氢铝 45

[0100] 膨胀蛭石 30

[0101] 沸石 5

[0102] 云母 11

[0103] 氧化锌或氧化镁 1.5

[0104] 甲基硅酸钠 7

[0105] 分散剂(Duramax D-3005) 0.5

[0106] 混合制成浆料,进入高剪切混合机中以3000 rpm混合75分钟,以喷涂或涂刷方式施加到纳米孔绝热材料基体上以浸渍入孔;

[0107] (3) 在常温下干燥30分钟,再进入炉内在80-120℃下进行3分钟快速干燥,上浆数量为干燥后,绝热体增重2.7克/cm²,形成约0.4mm的保护涂层。

[0108] 涂层性能测试:

[0109] 1) 耐磨、抗碰撞冲击性:涂层外观成膜基本均匀,有稍许裂纹,但无脱落,采用110*110*20的试块,跌落断裂高度为49cm。

[0110] 2) 耐温性:按astmC356 标准进行测试,在24小时,均热900度的实验中观察到没有起泡、碎裂或剥蚀。长宽方向收缩1.9%,厚度方向收缩7.5%,满足astmC1676的要求。

[0111] 3) 吸水性: 按astmC1104/C 1104M标准进行测试, 蒸气吸附重量百分比为4.7%。

[0112] 4) 导热系数: 按astmC1676的测试方法, 采用本发明涂层的纳米孔绝热材料, 平均温度100℃时, 导热系数为0.0218w/m.k, 平均温度500℃时, 导热系数为0.0278w/m.k。

[0113] 以上所述, 仅是本发明的较佳实施例而已, 并非对本发明作任何形式上的限制, 任何未脱离本发明技术方案内容, 依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰, 均仍属于本发明技术方案的范围。