



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114045177 B

(45) 授权公告日 2023.03.28

(21) 申请号 202111209154.8

(22) 申请日 2021.10.18

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114045177 A

(43) 申请公布日 2022.02.15

(73) 专利权人 万华化学集团股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区
重庆大街59号

(72) 发明人 胡淼 张钊瀚 魏立彬 邓如雷

吴雪峰 张宏科

(51) Int. Cl.

C10C 1/20 (2006.01)

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

审查员 冷三华

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

TDI稳定化焦油的生产及利用方法

(57) 摘要

本发明公开了一种TDI稳定化焦油的生产及利用方法,包括以下步骤:1)使甲苯二胺、光气在惰性溶剂条件下进行光气化反应,得到粗TDI反应液;2)向粗TDI反应液中添加多环异氰酸酯后,再送入精馏塔进行产品精制,分离得到产品TDI和稳定化焦油;3)以稳定化焦油和聚酯多元醇为原料,制备胶黏剂主剂;将胶黏剂主剂在应用时与小分子聚醚混合反应,配制得到产品胶黏剂。本发明通过向TDI反应液中添加多环异氰酸酯,可以避免焦油分子在产品精制过程中分子量不断增大以及杂质含量逐渐增多的情况,可以提高精制后焦油的稳定性,以将其直接用作胶黏剂原料。

1. 一种TDI稳定化焦油的生产及利用方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - 1) 使甲苯二胺、光气在惰性溶剂条件下进行光气化反应,得到粗TDI反应液;
 - 2) 向粗TDI反应液中添加多环异氰酸酯后,再送入精馏塔进行产品精制,分离得到产品TDI和稳定化焦油;
 - 3) 以稳定化焦油和聚酯多元醇为原料,制备胶黏剂主剂;将胶黏剂主剂在应用时与小分子聚醚混合反应,配制得到产品胶黏剂;
所述多环异氰酸酯为聚合MDI。
2. 根据权利要求1所述的TDI稳定化焦油的生产及利用方法,其特征在于,所述光气为30-100%质量浓度的光气溶液;光气溶液质量为甲苯二胺质量的8-30倍。
3. 根据权利要求2所述的TDI稳定化焦油的生产及利用方法,其特征在于,所述光气为50-90%质量浓度的光气溶液。
4. 根据权利要求2所述的TDI稳定化焦油的生产及利用方法,其特征在于,所述光气化反应包括冷光气化反应和热光气化反应阶段。
5. 根据权利要求4所述的TDI稳定化焦油的生产及利用方法,其特征在于,所述冷光气化反应条件为,反应温度60-140℃,反应压力3-60barG,停留时间5-10min。
6. 根据权利要求5所述的TDI稳定化焦油的生产及利用方法,其特征在于,热光气化反应条件为,反应温度110-180℃,反应压力3-60barG,停留时间10-100min。
7. 根据权利要求1-6任一项所述的TDI稳定化焦油的生产及利用方法,其特征在于,所述多环异氰酸酯的黏度100-400cp。
8. 根据权利要求7所述的TDI稳定化焦油的生产及利用方法,其特征在于,所述多环异氰酸酯的添加量为粗TDI反应液中焦油含量的0.5-5倍。
9. 根据权利要求1-6任一项所述的TDI稳定化焦油的生产及利用方法,其特征在于,步骤2)中产品精制包括脱除过量光气、惰性溶剂的过程,以及精馏分离获得产品TDI和稳定化焦油。
10. 根据权利要求9所述的TDI稳定化焦油的生产及利用方法,其特征在于,精馏分离的条件为:塔顶压力1-5kpaA,理论板数8-15块,回流比3-8,进料位置为第3、4或5块板,塔顶得到TDI产品,塔釜得到稳定化焦油。
11. 根据权利要求1-6任一项所述的TDI稳定化焦油的生产及利用方法,其特征在于,所述稳定化焦油和聚酯多元醇以质量比1:(1-1.5)混合反应,反应条件为65-85℃下搅拌反应3-4h,开稀,得到胶黏剂主剂。
12. 根据权利要求11所述的TDI稳定化焦油的生产及利用方法,其特征在于,所述稳定化焦油和聚酯多元醇的反应条件为80-85℃下搅拌反应。
13. 根据权利要求11所述的TDI稳定化焦油的生产及利用方法,其特征在于,开稀用溶剂添加量为稳定化焦油和聚酯多元醇总质量的30-50%。
14. 根据权利要求11所述的TDI稳定化焦油的生产及利用方法,其特征在于,所述聚酯多元醇为聚己二酸丁二醇酯二醇;开稀用溶剂为氯化石蜡、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯中的一种或多种。
15. 根据权利要求11所述的TDI稳定化焦油的生产及利用方法,其特征在于,所述胶黏剂主剂与小分子聚醚以质量比(2.3-2.7):1现配现用。

16. 根据权利要求15所述的TDI稳定化焦油的生产及利用方法,其特征在于,所述小分子聚醚为数均分子量500-1000的聚醚产品。

17. 根据权利要求16所述的TDI稳定化焦油的生产及利用方法,其特征在于,所述小分子聚醚为聚醚S3007、C2010、C2017中的一种或多种。

TDI稳定化焦油的生产及利用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产及利用方法,尤其涉及一种TDI稳定化焦油的生产及利用方法。

背景技术

[0002] TDI(甲苯二异氰酸酯)是重要的聚氨酯生产原料。在TDI合成过程中,焦油的生成不可避免。传统认识中,TDI焦油主要为脲类物质,但实际工业化成产过程中,焦油主要组成为CDI(聚碳化二亚胺)和UTI(聚尿酮亚胺)。焦油来源于甲苯二胺光气化过程中的副反应,首先间甲苯二胺(MTDA)与TDI生成脲,但是由于在光气过量氛围下开展光气化反应,脲类物质进一步与光气反应生成CDI,CDI和TDI在进一步自聚生成UTI。

[0003] 由于反应结束后的反应液中仍然存在大量的光气、溶剂、副产物等,反应液需要进一步的精制处理,该过程涉及到多个高温精馏(160-180°C之间)过程;同时随着光气、溶剂、TDI的脱除,焦油浓度不断提升(从0.1-1%提至40-60%)。由于上述工艺条件的变化,一方面导致焦油中小分子CDI不断聚合生成更大分子的CDI,另外一方面单体TDI与CDI形成更大分子的UTI,导致焦油分子量不断增加,稳定性越来越差。另外,焦油分子在不断自聚过程中,由于不断和含Cl、Br的杂质反应,焦油中杂原子含量也不断增加,焦油组成越来越复杂,这也就导致产品精制后得到的液体焦油很难被资源化重新利用。

[0004] 对于上述液体焦油,目前一般通过盘式干燥机处理回收TDI后直接焚烧剩余的焦油残渣。但由于焦油残渣中仍含有大量的反应性活性物质,焚烧不仅造成了资源的大量浪费,而且会带来后续的环保处理问题。

[0005] 专利CN106753180A提出一种TDI合成过程中废物处理方法:将粗TDI经聚合MDI改性处理,生产新型的改性异氰酸酯,并作为生产聚氨酯胶粘剂的原料。但其直接利用液体焦油作为原料,并未从根本上解决TDI精制过程中焦油分子量越来越大、杂质含量越来越多、稳定性越来越差的问题,由此制备胶黏剂存在原料保质期短、分散困难、掺混流程复杂、掺混难度高、安全性低,产品质量及稳定性差等一系列问题。

发明内容

[0006] 为了解决以上技术问题,本发明提出一种TDI稳定化焦油的生产及利用方法。本发明通过向TDI反应液中添加多环异氰酸酯,可以避免焦油分子在产品精制过程中分子量不断增大以及杂质含量逐渐增多的情况,可以提高精制后焦油的稳定性,以将其直接用作胶黏剂原料,在废物资源化利用的同时,得到产品质量及稳定性好、制备工艺简单、安全性高的胶黏剂。

[0007] 为实现上述目的,本发明所采用的技术方案如下:

[0008] 一种TDI稳定化焦油的生产及利用方法,包括以下步骤:

[0009] 1) 使甲苯二胺、光气在惰性溶剂条件下进行光气化反应,得到粗TDI反应液;

[0010] 2) 向粗TDI反应液中添加多环异氰酸酯后,再送入精馏塔进行产品精制,分离得到

产品TDI和稳定化焦油；

[0011] 3)以稳定化焦油和聚酯多元醇为原料,制备胶黏剂主剂;将胶黏剂主剂在应用时与小分子聚醚混合反应,配制得到产品胶黏剂。

[0012] 在一些示例中,所述光气为30-100%,优选50-90%质量浓度的光气溶液;光气溶液质量为甲苯二胺质量的8-30倍。

[0013] 在一些示例中,所述光气化反应包括冷光气化反应和热光气化反应阶段。

[0014] 在一些示例中,所述冷光气化反应条件为,反应温度60-140℃,反应压力3-60barg,停留时间5-10min;

[0015] 优选地,热光气化反应条件为,反应温度110-180℃,反应压力3-60barg,停留时间10-100min。

[0016] 优选地,为保证进料流畅性以及原料的充分混合,本发明先将甲苯二胺、惰性溶剂在100-150℃优选100-120℃下混合进料;更优选将前述混合液与光气溶液先通过高效混合反应器(例如喷射反应器)混合均匀后再进入反应釜,其中,高效混合反应器中混合温度为60-130℃优选80-130℃,压力为3-60bar优选6-50bar。

[0017] 在一些示例中,所述惰性溶剂为氯苯、二氯苯、三氯苯、甲苯、二甲苯、苯和间苯二甲酸二乙酯中的一种或多种,优选氯苯和二氯苯中的一种或两种,更优选邻二氯苯。

[0018] 在一些示例中,所述多环异氰酸酯为聚合MDI,黏度100-400cp。

[0019] 在一些示例中,所述多环异氰酸酯的添加量为粗TDI反应液中焦油含量的0.5-5倍。

[0020] 在一些示例中,步骤2)中产品精制包括脱除过量光气、惰性溶剂的过程,以及精馏分离获得产品TDI和稳定化焦油的过程,其中,稳定化焦油包含多环异氰酸酯和液体焦油,可以作为胶黏剂原料,直接与聚酯多元醇共混制备胶黏剂;

[0021] 优选地,精馏分离的条件为:塔顶压力1-5kpa,理论板数8-15块,回流比3-8,进料位置3-5块板,塔顶得到TDI产品,塔釜得到稳定化焦油。

[0022] 根据前述TDI稳定化焦油的生产及利用方法的描述,技术人员可以理解本方法为发明人对常规TDI生产方法进行的改进。除了上述工艺步骤外,本方法一般还包括将步骤1)反应产生的光气气流和步骤2)脱除的光气、惰性溶剂等冷凝回用,以及副产氯化氢送入吸收系统进行后处理的工艺步骤。

[0023] 从粗TDI反应液中分离光气、氯化氢以及所含的残余的溶剂、异氰酸酯、其它有机组分、惰性气体等和随后分离氯化氢和再循环光气在许多文献(例如EP1849767B1、EP1575906B1、W02009059903A1、W02005115974A1、EP1575904B2、US7592479B2、DE2252068A1、EP2093215A1、EP1401802B1、EP1529033B1、EP2200976B1、W02011003532A1、W02009037179A1、W02013026591A1)中进行了描述,为本领域公知,在此不再赘述。

[0024] 在一些示例中,所述稳定化焦油和聚酯多元醇以质量比1:(1-1.5)混合反应,反应条件为65-85℃,优选80-85℃下搅拌反应3-4h,开稀,得到胶黏剂主剂;

[0025] 优选地,开稀用溶剂添加量为稳定化焦油和聚酯多元醇总质量的30-50%。

[0026] 在一些示例中,所述聚酯多元醇为聚己二酸丁二醇酯二醇;所述溶剂为氯化石蜡、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯中的一种或多种

[0027] 在一些示例中,所述胶黏剂主剂与小分子聚醚以质量比(2.3-2.7):1现配先用;

[0028] 优选地,所述小分子聚醚为数均分子量500-1000的聚醚产品,更优选聚醚S3007、C2010、C2017中的一种或多种。

[0029] 本发明相对于现有技术,具有以下有益效果:

[0030] 1、本发明在粗TDI反应液精制之前,通过添加一定量的分子量相对较大的多环异氰酸酯,可以对反应液中的小分子焦油起溶解和稳定作用,避免小分子焦油进一步向大分子焦油转化,从而提高精制后焦油的产品性质和稳定性,使其更好的应用于制备胶黏剂。

[0031] 2、本发明制备的稳定化焦油的酸份和水解氯测试值较低,表明稳定化焦油中杂原子含量较少,更有利于保证胶黏剂的产品质量,满足高标准的客户要求。

[0032] 3、通过本发明工艺制备稳定化焦油并直接应用于制备胶黏剂,具有工艺流程简单、操作难度低、产品质量稳定性好的优点。

具体实施方式

[0033] 下面通过具体实施例对本发明做进一步说明,本发明所述实施例只是作为对本发明的说明,不限制本发明的范围。

[0034] 本发明涉及的原料均可通过市售商业途径购买获得。其中,聚己二酸丁二醇酯二醇、聚合MDI (PM-130、PM-200、PM-400)、聚醚S3007均来自万华化学集团有限公司;

[0035] 反应液中焦油含量通过气相色谱分析测试:采用安捷伦7890B色谱,HP-5色谱柱(30m×0.32mm×0.25um),FID检测器,进样温度305℃、检测器温度310℃。

[0036] 焦油性能评价方法:

[0037] (1)黏度:以Brookfield dv2t粘度计为测试仪器,取30g焦油于测试容器中,25℃水浴恒温10min后,测试黏度。

[0038] (2)酸份:采用GB/T 12009.5-92方法。

[0039] (3)水解氯含量:采用GB12009.2-1989方法。

[0040] 胶黏剂性能评价方法:

[0041] (1)外观评价:取胶黏剂主剂放置于透明玻璃瓶中直接观察,颜色越浅,适用性越好。

[0042] (2)黏度:以Brookfield dv2t粘度计为测试仪器,取30g胶黏剂主剂于测试容器中,25℃水浴恒温10min后,测试黏度。

[0043] (3)劣化30d黏度:取50g胶黏剂主剂于透明玻璃瓶中,氮封后放入45℃烘箱中存储30天,再进行25℃黏度测试。

[0044] (4)配胶1h适用期/黏度:取胶黏剂主剂与适量聚醚混合配胶,以300rpm机械搅拌3min,倒入45℃恒温的黏度测试容器中,保温1h后测试黏度。

[0045] 各实施例中光气化反应后对反应釜出料进行脱光气及溶剂的操作条件如下:

[0046] 脱光气条件:反应压力30kpa,塔底温度170℃,理论板数15,回流比5。脱溶剂条件:采用两级分离,第一级分离压力20kpa,塔底温度150℃,理论板数20,回流比14;第二级分离压力4kpa,塔底温度155℃。理论板数15,回流比2。

[0047] 【实施例1】

[0048] 将甲苯二胺、邻二氯苯(ODCB)在以110℃下以质量比1:3相混合,混合后与质量浓度为50%的光气溶液进行喷射式混合,其中光气溶液的质量为甲苯二胺质量的16倍,混合

温度60℃,压力12barg。将全部混合物料送入冷反应釜内进行冷光气化反应,冷反应压力30barg,温度120℃,停留时间6min,然后进入热反应釜,维持反应釜温度156℃,反应釜压力3barg进行热光气化反应,反应停留时间20min。

[0049] 冷、热反应产生的气相中光气冷凝回用,氯化氢经溶液吸收处理作为副产品外送。检测反应釜出料中焦油含量,按照与焦油质量比为1:1向反应釜出料中添加PM200,混合均匀。然后脱除出料反应液中残余的光气和ODCB,再将剩余的混合物粗品进一步精馏分离,精馏塔塔顶压力1kpa,理论板数12块,回流比3,进料位置第3块板,塔顶得到TDI产品,塔底得到焦油和PM200的混合物,记作稳定化焦油A。

[0050] **【实施例2】**

[0051] 将甲苯二胺、邻二氯苯(ODCB)在以120℃下以质量比1:10相混合,混合后与质量浓度为30%的光气溶液进行喷射式混合,其中光气溶液的质量为甲苯二胺质量的30倍,混合温度80℃,压力40barg。将全部混合物料送入冷反应釜内进行冷光气化反应,冷反应压力40barg,温度85℃,停留时间10min,然后进入热反应釜,维持反应釜温度110℃,反应釜压力40barg进行热光气化反应,反应停留时间30min。

[0052] 冷、热反应产生的气相中光气冷凝回用,氯化氢经溶液吸收处理作为副产品外送。检测反应釜出料中焦油含量,按照与焦油质量比为1:1向反应釜出料中添加PM130,混合均匀。然后脱除出料反应液中残余的光气和ODCB,再将剩余的混合物粗品进一步精馏分离,精馏塔塔顶压力2kpa,理论板数15块,回流比3,进料位置为第5块板,塔顶得到TDI产品,塔底得到焦油和PM130的混合物,记作稳定化焦油B。

[0053] **【实施例3】**

[0054] 将甲苯二胺、邻二氯苯(ODCB)在以150℃下以质量比1:5相混合,混合后与质量浓度为100%的光气溶液进行喷射式混合,其中光气溶液的质量为甲苯二胺质量的8倍,混合温度120℃,压力60barg。将全部混合物料送入冷反应釜内进行冷光气化反应,冷反应压力3barg,温度140℃,停留时间5min,然后进入热反应釜,维持反应釜温度180℃,反应釜压力3barg进行热光气化反应,反应停留时间100min。

[0055] 冷、热反应产生的气相中光气冷凝回用,氯化氢经溶液吸收处理作为副产品外送。检测反应釜出料中焦油含量,按照与焦油质量比为1:0.2向反应釜出料中添加PM400,混合均匀。然后脱除出料反应液中残余的光气和ODCB,再将剩余的混合物粗品进一步精馏分离,精馏塔塔顶压力5kpa,理论板数8块,回流比6,进料位置为第4块板,塔顶得到TDI产品,塔底得到焦油和PM400的混合物,记作稳定化焦油C。

[0056] **【实施例4】**

[0057] 将甲苯二胺、邻二氯苯(ODCB)在以100℃下以质量比1:10相混合,混合后与质量浓度为90%的光气溶液进行喷射式混合,其中光气溶液的质量为甲苯二胺质量的10倍,混合温度130℃,压力50barg。将全部混合物料送入冷反应釜内进行冷光气化反应,冷反应压力60barg,温度60℃,停留时间7min,然后进入热反应釜,维持反应釜温度160℃,反应釜压力60barg进行热光气化反应,反应停留时间10min。

[0058] 冷、热反应产生的气相中光气冷凝回用,氯化氢经溶液吸收处理作为副产品外送。检测反应釜出料中焦油含量,按照与焦油质量比为1:0.4向反应釜出料中添加PM200,混合均匀。然后脱除出料反应液中残余的光气和ODCB,再将剩余的混合物粗品进一步精馏分离,

精馏塔塔顶压力3kpa,理论板数14块,回流比5,进料位置为第4块板,塔顶得到TDI产品,塔底得到焦油和PM200的混合物,记作稳定化焦油D。

[0059] 【实施例5】

[0060] 将甲苯二胺、邻二氯苯 (ODCB) 在以115℃下以质量比1:4相混合,混合后与质量浓度为75%的光气溶液进行喷射式混合,其中光气溶液的质量为甲苯二胺质量的12倍,混合温度100℃,压力45barg。将全部混合物料送入冷反应釜内进行冷光气化反应,冷反应压力45barg,温度110℃,停留时间8min,然后进入热反应釜,维持反应釜温度160℃,反应釜压力45barg进行热光气化反应,反应停留时间25min。

[0061] 冷、热反应产生的气相中光气冷凝回用,氯化氢经溶液吸收处理作为副产品外送。检测反应釜出料中焦油含量,按照与焦油质量比为1:2向反应釜出料中添加PM200,混合均匀。然后脱除出料反应液中残余的光气和ODCB,再将剩余的混合物粗品进一步精馏分离,精馏塔塔顶压力4kpa,理论板数9块,回流比5,进料位置为第3块板,塔顶得到TDI产品,塔底得到焦油和PM200的混合物,记作稳定化焦油E。

[0062] 【对比例1】

[0063] 按照与实施例5基本相同的条件进行光气化反应并进一步精制,区别仅在于:精制前,反应液中不添加PM200,反应液脱除光气、溶剂后的精制条件为3.4kpa下,147℃闪蒸,塔底得到焦油物料。将本实施方式制备得到的焦油记作含焦油物料F。

[0064] 【对比例2】

[0065] 将对比例1得到的焦油F在180℃下熔融后,与PM200按质量比为2:1混合,生成改性异氰酸酯,记作含焦油物料G。

[0066] 对各实施例及对比例制备的含焦油物料进行表1中黏度及NCO含量测试,结果如下:

[0067] 表1、焦油的性能测试

	焦油物料	25℃黏度 /cp	25℃存储 7天黏度/cp	NCO 含量 /%	酸份 /ppm	水解氯 /ppm	
	实施例 1	A	200	215	32	250	365
	实施例 2	B	178	206	31	132	254
[0068]	实施例 3	C	408	410	33	310	560
	实施例 4	D	225	256	32	124	156
	实施例 5	E	256	378	33	214	325
	对比例 1	F	8565	/	23	1546	3600
	对比例 2	G	5000	13000	30	770	1700

[0069] 注明:表1中“/”表示产品没有流动性,无法得出有效黏度数据。

[0070] 从表1中测试结果可以看出,本发明方法制备得到的稳定化焦油黏度低、存储稳定性好,且酸份、水解氯较低,可以直接应用于制备胶黏剂,具有工艺简单、安全,节约成本、原料再利用率高优点。

[0071] 【应用例1】

[0072] 将聚己二酸丁二醇酯二醇与稳定化焦油A以质量比1.2:1混合,在70℃下搅拌反应3.5h,然后加入占原料总质量40%的氯化石蜡进行稀释,得到双组分胶黏剂主剂A。

[0073] 【应用例2】

[0074] 将聚己二酸丁二醇酯二醇与稳定化焦油B以质量比1.5:1混合,在80℃下搅拌反应

3h,然后加入占原料总质量30%的二氯甲烷稀释,得到双组分胶黏剂主剂B。

[0075] 【应用例3】

[0076] 将聚己二酸丁二醇酯二醇与稳定化焦油C以质量比1:1混合,在85℃下搅拌反应3h,然后加入占原料总质量50%的氯化石蜡进行稀释,得到双组分胶黏剂主剂C。

[0077] 【应用例4】

[0078] 将聚己二酸丁二醇酯二醇与稳定化焦油D以质量比1.3:1混合,在82℃下搅拌反应3.5h,然后加入占原料总质量35%的氯化石蜡稀释,得到双组分胶黏剂主剂D。

[0079] 【应用例5】

[0080] 将聚己二酸丁二醇酯二醇与稳定化焦油E以质量比1.2:1混合,在83℃下搅拌反应4h,然后加入占原料总质量30%的二氯甲烷稀释,得到双组分胶黏剂主剂E。

[0081] 【对比应用例1】

[0082] 将聚己二酸丁二醇酯二醇与含焦油物料F以质量比1.2:1混合,在83下搅拌反应4h,然后加入占原料总质量30%的二氯甲烷稀释,得到双组分胶黏剂主剂F。

[0083] 【对比应用例2】

[0084] 将聚己二酸丁二醇酯二醇与含焦油物料G以质量比1.2:1混合,在83下搅拌反应4h,然后加入占原料总质量30%的二氯甲烷稀释,得到双组分胶黏剂主剂G。

[0085] 对各应用例制备的胶黏剂主剂进行产品外观、黏度、劣化30d黏度的性能评价,并根据以下方法分别配制不同的胶黏剂,并进行配胶1h适用期/黏度的性能评价,评价结果如表2所示。

[0086] 胶黏剂配制方法:取胶黏剂主剂与小分子聚醚S3007分别提前置于45℃条件下恒温30min;分别取50g胶黏剂主剂、20g小分子聚醚S3007,在300rpm机械搅拌条件下搅拌3min,混合均匀后放置于容器中。

[0087] 表2、胶黏剂性能评价结果

	外观	黏度/mPa·s (25℃)	劣化 30d 黏度 /mPa·s (25℃)	配胶 1h 适用期/黏度/ mPa·s (25℃)
应用例 1	棕色粘稠液体	413	481	2341
应用例 2	棕色粘稠液体	340	420	1860
[0088] 应用例 3	棕色粘稠液体	725	820	2710
应用例 4	棕色粘稠液体	435	470	2351
应用例 5	棕色粘稠液体	467	610	2577
对比应用例 1	深棕色粘稠液体	6200	6781	7451
对比应用例 2	深棕色粘稠液体	860	930	3147

[0089] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本领域技术的普通技术人员,在不脱离本发明方法的前提下,还可以做出若干改进和补充,这些改进和补充也应视为本发明的保护范围。