



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1823130 B

(45) 授权公告日 2010.06.09

(21) 申请号 200480020017.8

(22) 申请日 2004.04.22

(30) 优先权数据

10/459,062 2003.06.11 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.01.12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/012519 2004.04.22

(87) PCT申请的公布数据

W02005/003228 EN 2005.01.13

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 杰弗里·J·切尔诺豪斯

西格蒙德·帕普

尼尔·R·格兰隆德

詹姆士·M·纳尔逊

瑞安·E·马克思

杰弗里·G·利纳特

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 张天舒

(51) Int. Cl.

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5155169 A, 1992.10.13, 说明书第1栏、
第3栏第3—10、62—68行、第4栏第1—3行、
第2栏第61—64行。

CN 1257890 A, 2000.06.28, 说明书第1页第
4、5段、第2页1—14行。

审查员 陈曦

权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

用于改善聚合物复合材料加工工艺的组合物
和方法

(57) 摘要

本发明公开了使用偶联剂并含有含氟聚合物
加工助剂的组合物,从而解决了与干扰性组分在
可熔融加工型聚合物粘合剂中的使用相关的熔融
加工问题。

1. 一种可熔融加工型组合物,其包含:

(a) 聚合物粘合剂,

(b) 纤维素干扰性组分,

(c) 偶联剂;以及

(d) 聚合物加工助剂,该助剂是能够改善聚合物加工的热塑性或弹性体含氟聚合物,其中所述偶联剂为两亲性嵌段共聚物,并且所述聚合物粘合剂为聚烯烃、聚烯烃共聚物、聚苯乙烯、聚苯乙烯共聚物、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酯、聚氯乙烯、含氟聚合物、聚酰胺、聚醚酰亚胺、聚苯硫醚、聚砜、聚缩醛、聚碳酸酯、聚苯醚、聚氨酯、环氧树脂、醇酸树脂、三聚氰胺、酚醛树脂、尿素树脂、乙烯基酯树脂或其组合。

2. 权利要求1的组合物,其中所述偶联剂能够降低所述聚合物粘合剂和所述纤维素干扰性组分之间的界面张力。

3. 权利要求1的组合物,其中所述偶联剂是末端官能化的。

4. 权利要求1的组合物,其中所述偶联剂为聚苯乙烯-b-甲基丙烯酸酐、聚苯乙烯-b-4-乙烯基吡啶、聚异戊二烯-b-甲基丙烯酸酐、聚异戊二烯-b-4-乙烯基吡啶、聚丁二烯-b-甲基丙烯酸酐、聚丁二烯-b-4-乙烯基吡啶、聚乙烯-b-甲基丙烯酸酐、聚乙烯-b-4-乙烯基吡啶、聚乙炔-丙烯-b-甲基丙烯酸酐、聚乙炔-丙烯-b-4-乙烯基吡啶、聚甲基丙烯酸十八烷醇酯-b-甲基丙烯酸酐、聚甲基丙烯酸十八烷醇酯-b-4-乙烯基吡啶、聚甲基丙烯酸二十二烷醇酯-b-甲基丙烯酸酐、聚甲基丙烯酸二十二烷醇酯-b-4-乙烯基吡啶、马来化聚乙烯、马来酸-聚丙烯、聚乙烯-丙烯酸共聚物、聚丙烯-丙烯酸共聚物或其组合。

5. 权利要求1的组合物,其中所述聚合物加工助剂为含氟热塑性材料。

6. 权利要求1的组合物,其中所述聚合物加工助剂为聚四氟乙烯。

7. 权利要求1的组合物,其中所述聚合物加工助剂衍生自以下化合物的均聚物或共聚物:偏二氟乙烯、六氟丙烯和四氟乙烯。

8. 权利要求1的组合物,其中所述聚合物粘合剂为聚乙烯,并且在熔融加工时,所述组合物满足下列情况中的至少一种:吸水率值为3%或更小、挠曲模量为2200MPa或更大或拉伸强度为36MPa或更大。

9. 权利要求1的组合物,其中所述纤维素干扰性组分为木纤维、纸张、亚麻、大麻、谷壳、洋麻、黄麻、剑麻、坚果壳或其组合。

10. 权利要求9的组合物,其中所述木纤维为木粉。

11. 权利要求9的组合物,其中所述木纤维为木屑。

12. 权利要求9的组合物,其中所述木纤维为木材锯末。

13. 权利要求9的组合物,其中所述纸张为新闻纸。

14. 权利要求1的组合物,其中所述组合物经过加工形成建筑材料或汽车部件。

15. 一种制品的制造方法,其包括熔融加工权利要求1所述的组合物的步骤。

16. 权利要求15的方法,其中所述组合物在熔融加工时不表现出熔体破裂。

17. 权利要求15的方法,其中所述的熔融加工步骤为挤出、注射成型、间歇混合或旋转成型。

18. 权利要求15的方法,其中所述组合物满足下列情况中的至少一种:吸水率值为3%

或更小、挠曲模量为 2200MPa 或更大或拉伸强度为 36MPa 或更大。

19. 权利要求 15 的方法,其中所述方法用于形成建筑材料或汽车部件。

用于改善聚合物复合材料加工工艺的组合物和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于改善聚合物材料熔融加工的组合物和方法,更具体地涉及聚合物加工助剂与偶联剂组合在改进含有填料的聚合物材料的熔融加工工艺中的用途。

背景技术

[0002] 含氟聚合物经常在聚合物材料(如聚烯烃)的熔融加工中用作加工助剂。聚合物材料所具有的某些粘弹性特征在熔融加工时可能在成品中造成不利的缺陷。这在某种可挤出型聚合物的挤出过程中特别明显,所述的可挤出型聚合物具有临界剪切速率,超过该临界剪切速率时挤出物的表面表现出熔体缺陷。熔体缺陷可以是挤出物上的粗糙表面形式,其通常称为熔体破裂。熔体破裂主要随聚合物的流变和加工聚合物时的温度和速度的变化而改变。熔体破裂可为“鲨鱼皮”形式,即表面光泽丧失,其更严重的形式表现为或多或少垂直于挤出方向延伸的脊。在更严重的情况中,挤出物可能会遇到表面严重变形的“连续的熔体破裂”现象。

[0003] 含氟聚合物能够减轻多种聚合物材料中的熔体破裂。结合到聚合物材料中的含氟聚合物的量通常最多为约 2 重量%。

[0004] 经常将可熔融加工型聚合物材料(以下称为聚合物粘合剂)与某些填料或添加剂组合使用,以使得既能提高经济效益又能赋予所加工的材料以所需的物理性质。填料可包括与各聚合物主体材料充分混合的多种有机材料或无机材料。例如,某些烃类聚合物经常加有木粉或木纤维以制成复合材料,该复合材料经熔融加工就可适合作为结构建筑材料。

[0005] 加入常规的填料和添加剂可能会不利地影响作为加工助剂引入到可熔融加工型混合物中的含氟聚合物的效力。这类填料能妨碍含氟聚合物减少熔体破裂的能力。因此,在不利的低加工速率下可能发生熔体破裂。另外,在聚合物混合物中增加加工助剂的量不能将聚合物材料的熔体破裂减少到可接受的程度。对于本发明的目的,在下文中,填料和添加剂被称为干扰性组分。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明旨在解决在可熔融加工型聚合物粘合剂中使用干扰性组分所产生的问题,以及解决干扰性组分对常规聚合物加工助剂的性能的不利影响的问题。利用本发明可减少在熔融加工具有干扰性组分的聚合物粘合剂时通常遇到的熔体破裂现象。

[0008] 在本发明的一个方面中,将具有受控的聚合物结构的组合物作为偶联剂与聚合物加工助剂组合使用。当这种组合与聚合物粘合剂和干扰性组分一起使用时,其能显著减小可熔融加工型混合物中的熔体破裂。另外,还可能改善物理性能如拉伸强度、挠曲模量或吸水率。

[0009] 偶联剂可包含嵌段共聚物。嵌段共聚物通常包括二嵌段共聚物、三嵌段共聚物、无规嵌段共聚物、接枝嵌段共聚物、星型支化嵌段共聚物或超支化嵌段共聚物。优选的是,嵌段共聚物为两亲性嵌段共聚物。

[0010] 聚合物加工助剂是那些在熔融加工领域通常为已知的能够改善聚合物可熔融加

工性的含氟聚合物。含氟聚合物可为热塑性材料或弹性体材料。优选的含氟聚合物包括衍生自偏二氟乙烯、六氟丙烯和四氟乙烯单体的均聚物或共聚物。另外，含氟聚合物可包含其它的常规添加剂以赋予特定的功能性特征。

[0011] 聚合物加工助剂改善聚合物产品（包括膜、片、管、线和缆）的加工效率。在制剂中加入低量的聚合物加工助剂可通过除去表面缺陷如熔体破裂而改善产品的表面质量、可防止内部或外部的模头堆积物的出现并且 / 或者可减少或消除加工所导致的凝胶颗粒的形成。本发明还可以降低熔体中的压力以及聚合物熔体的表观粘度，从而能有利地影响总挤出物产量，或者可使用更低的加工温度。较低的加工温度可能对挤出物的颜色产生有利的影响。

[0012] 可使用通常已知的聚合物粘合剂和干扰性组分，以形成适合于熔融加工的聚合物混合物。聚合物粘合剂可为烃类或非烃类聚合物。优选的是，聚合物粘合剂为烯烃系聚合物。干扰性组分为在聚合物复合材料工业中通常用作填料或添加剂的那些有机或无机材料，所述填料或添加剂会不利地影响作为加工助剂而结合到可熔融加工型混合物中的含氟聚合物的效力。

[0013] 在本发明的另一个方面中，将优选的纤维素材料用作聚合物粘合剂中的干扰性组分以形成聚合物混合物。在这一方面，结合到可熔融加工型材料中的偶联剂可包括接枝聚烯烃、二嵌段共聚物、三嵌段共聚物、接枝嵌段共聚物、无规嵌段共聚物、星型支化嵌段共聚物、超支化嵌段共聚物或硅烷。所提及的偶联剂的组合也可与聚合物加工助剂使用，以减少熔融加工过程中聚合物粘合剂的熔体破裂。

[0014] 本发明还考虑了熔融加工新组合物的方法。属于本发明的熔融加工方法的非限制性例子包括如挤出、注射成型、间歇混合和旋转成型方法。

[0015] 聚合物加工助剂和偶联剂可改善聚合物复合材料体系的可熔融加工性。特别的是，本发明可显著改善通常与聚合物粘合剂之间有强界面张力的干扰性组分的可熔融加工性。新的组合能够显著降低聚合物粘合剂和干扰性组分之间的界面张力，从而使聚合物加工助剂具有改善的效力。所得到的加工后的材料显示出熔体破裂现象显著减少，并且物理性质（如吸水率、挠曲模量或拉伸强度）得到改善。

[0016] 为了本发明的目的，本申请中使用的下列术语如下定义：

[0017] “聚合物加工助剂”是指能够改善聚合物加工（如减少熔体破裂）的热塑性或弹性体含氟聚合物。

[0018] “聚合物粘合剂”是指可熔融加工型聚合物材料。

[0019] “干扰性组分”是指当被引入到聚合物粘合剂中时对聚合物加工助剂效力有消极影响的材料。

[0020] “偶联剂”是指被加入到聚合物制剂中以降低聚合物和干扰性组分之间的界面张力的材料。

[0021] “受控的聚合物结构”是指嵌段共聚物或在一个链端上具有官能团的嵌段共聚物和聚合物。

[0022] “可熔融加工型组合物”是指在与混合物中至少一种成分的熔点接近的温度下能承受加工条件的组合物或材料。

[0023] “嵌段共聚物”是指具有至少两个在组成上不同的链段的聚合物，如二嵌段共聚

物、三嵌段共聚物、无规嵌段共聚物、接枝嵌段共聚物、星型支化嵌段共聚物或超支化嵌段共聚物。

[0024] “无规嵌段共聚物”是指具有至少两个不同嵌段的共聚物，其中至少一个嵌段包含至少两种类型的单体单元的随机排列。

[0025] “二嵌段共聚物”或“三嵌段共聚物”是指其中所有相邻的单体单元（除转变点之外）都具有同样特性的聚合物，如，-AB 为由组成不同的 A 嵌段和 B 嵌段组成的二嵌段共聚物，ABC 为由组成各不相同的 A、B 和 C 嵌段组成的三嵌段共聚物。

[0026] “接枝嵌段共聚物”是指含有接到主链上的侧链聚合物的聚合物。侧链聚合物可为与主链共聚物组成不同的任何聚合物。

[0027] “星型支化嵌段共聚物”或“超支化嵌段共聚物”是指包含几个线性嵌段链、并且通过一个支链或接合点将这些线性嵌段链在各自链的一端连接在一起的聚合物。这些也称为辐射状嵌段共聚物。

[0028] “末端官能化”是指在至少一个链端上由官能团终止的聚合物链。

[0029] “两亲性嵌段共聚物”是指具有至少两个在组成上不同的链段的共聚物，其中一个亲水的，一个是疏水的。

[0030] 发明详述

[0031] 本发明的组合物减少了对包含干扰性组分的聚合物粘合剂进行熔融加工时遇到的熔体破裂。为降低聚合物粘合剂和干扰性组分之间的界面张力，在可熔融加工型组合物中使用了偶联剂。因此，偶联剂的使用使得含氟聚合物可以起预定的作用，从而减少熔体破裂。

[0032] 为了本发明的目的，可熔融加工型组合物为在至少一部分组合物处于熔融状态时可进行加工的那些。通常已知的熔融加工方法和设备可用于加工本发明的组合物。熔融加工的实施的非限制性例子包括挤出、注射成型、间歇混合和旋转成型。

[0033] 聚合物粘合剂起到作为可熔融加工型组合物的主体聚合物的作用。本领域中通常已知的适合于熔融加工的多种聚合物可用作聚合物粘合剂。聚合物粘合剂包括有时被称为难以熔融加工的基本上非氟化的聚合物。它们包括烃类聚合物和非烃类聚合物。有用的聚合物粘合剂的例子包括但不限于：聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯、聚烯烃、聚苯乙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚酮、聚脲、聚乙烯树脂、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯。

[0034] 优选的聚合物粘合剂包括：聚烯烃（高密度聚乙烯 (HDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、聚丙烯 (PP)、聚烯烃共聚物（如乙烯-丁烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物）、聚苯乙烯、聚苯乙烯共聚物（如，耐冲性聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酯、聚氯乙烯 (PVC)、含氟聚合物、液晶聚合物、聚酰胺、聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚砜、聚缩醛、聚碳酸酯、聚苯醚、聚氨酯、热塑性弹性体、环氧树脂、醇酸树脂、三聚氰胺、酚醛树脂、尿素树脂、乙烯基酯树脂或其组合。最优选的是聚烯烃。

[0035] 在可熔融加工型组合物中包含通常含量为大于约 30 重量%的聚合物粘合剂。本领域技术人员知道，聚合物粘合剂的量可随着例如聚合物的类型、干扰性组分的类型、加工设备、加工条件和所需的最终产品的不同而改变。

[0036] 有用的聚合物粘合剂包括：多种热塑性聚合物的共混物，以及含有常规添加剂

(如抗氧化剂、光稳定剂、填料、防粘连剂和颜料)的多种热塑性聚合物的共混物。可将聚合物粘合剂以粉末、小球、颗粒的形式或任何其它可挤出的形式结合到可熔融加工型组合物中。

[0037] 干扰性组分通常为在熔融加工组合物中使用的、可能不利地影响常规聚合物加工助剂的效力的任何常规填料或添加剂。具体地说,干扰性组分可显著地影响可熔融加工型组合物的熔体破裂情况。干扰性组分的非限制性例子包括颜料、碳纤维、受阻胺光稳定剂、防粘连剂、玻璃纤维、炭黑、氧化铝、二氧化硅、云母、纤维素材料或具有活性或极性基团的一种或多种聚合物。具有活性或极性基团的聚合物的例子包括但不限于聚酰胺、聚酰亚胺、功能性聚烯烃、聚酯、聚丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0038] 在本发明的一个方面中,干扰性组分为纤维素材料。在可熔融加工型组合物中通常使用纤维素材料,以使最终组合物具有特定的物理性质。纤维素材料一般包括具有不同的长径比、化学组成、密度和物理性质的天然材料或木质材料。纤维素材料的非限制性例子包括木粉、木纤维、木屑、木材锯末、新闻纸、纸张、亚麻、大麻、稻壳、洋麻、黄麻、剑麻、花生壳。在可熔融加工型组合物中也可使用纤维素材料的组合或纤维素材料与其它干扰性组分的组合。

[0039] 可熔融加工型组合物中干扰性组分的量可随着聚合物粘合剂的不同和最终组合物的所需物理性能的不同而改变。熔融加工领域的技术人员能够选择适量的干扰性组分与聚合物粘合剂匹配以得到成品的所需物理性能。通常,可向可熔融加工型组合物中加入最多约为 80 重量%的干扰性组分。另外,取决于具体的聚合物粘合剂和最终用途,可以以不同的形式加入一个干扰性组分或多个干扰性组分。

[0040] 根据本发明,偶联剂与聚合物加工助剂的组合可显著地改进聚合物粘合剂的熔融加工工艺,特别是在干扰性组分的存在下。在本发明的一个方面中,将嵌段共聚物偶联剂与聚合物加工助剂一起使用。在另一个方面中,在可熔融加工型组合物中包含纤维素干扰性组分以及偶联剂和聚合物加工助剂。

[0041] 在本发明中可能适于使用通常已知的聚合物加工助剂。通常通过使一种或多种氟化烯属单体聚合来形成本发明的聚合物加工助剂。具体的聚合物加工助剂的非限制性例子和生产这些材料的方法在美国专利 No. 5,830,947、美国专利 No. 6,277,919B1 和美国专利 No. 6,380,313B1 中述及,这些文献的全文都以引用方式并入本文。得到的加工助剂包含超过 50 重量%、优选超过 60 重量%、更优选超过 65 重量%的氟。

[0042] 以这种方式从这些烯烃单体成分制得的含氟聚合物在性质上可以是结晶的、半结晶的或无定形的,然而优选的含氟聚合物加工助剂是结晶的或半结晶的。另外,含氟聚合物可为如美国专利 No. 6,277,919 中描述的双峰型(bimodal)含氟聚合物,所述文献在前面已以引用方式并入本文。

[0043] 含氟聚合物还应基本上不包含烯键式不饱和度,因为含氟聚合物中烯键式不饱和度可能是可熔融加工型组合物中的添加剂或其它组分进行化学进攻的位点。这意味着含氟聚合物在其骨架或侧链或侧基中几乎没有烯键式不饱和度(如碳-碳双键)。虽然含氟聚合物加工助剂中可以允许非常低水平的烯键式不饱和度存在而不显著影响本发明的效果,然而较高水平的烯键式不饱和度就不可能不危及所述含氟聚合物加工助剂的化学稳定性。

[0044] 在本发明中使用的弹性体含氟聚合物或半结晶含氟聚合物应该在聚合物粘合剂

的加工条件下或将其混合到聚合物粘合剂中时容易流动。在聚合物加工助剂和热塑性烃类聚合物粘合剂的匹配过程中,应选择含氟聚合物,以使得其熔体粘度与烃类聚合物的熔体粘度匹配或大致相同。对于这样的匹配过程,可选择聚合物加工助剂,以使得其熔体粘度与热塑性烃类聚合物的熔体粘度的比值为 0.01 到 100,更优选为 0.02 到 20,最优选为 0.05 到 5。

[0045] 在本发明中使用的结晶含氟聚合物(如聚四氟乙烯)在常规加工条件下通常不熔化。然而,结晶含氟聚合物能够改善熔体的可加工性。优选的结晶含氟聚合物的量为 0.1 重量%到 3 重量%,最优选为 0.25 重量%到 1.0 重量%。

[0046] 优选的聚合物加工助剂包括具有共聚单元的一种或多种含氟聚合物,所述共聚单元衍生自四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的一种或多种单体。对于优选的纤维素干扰性组分,最优选的是聚四氟乙烯(PTFE)聚合物加工助剂。

[0047] 可熔融加工型组合物中的聚合物加工助剂的量取决于几个变量,诸如例如聚合物粘合剂、干扰性组分的类型和量、熔融加工设备的类型、加工条件等。本领域技术人员能够选择适当量的聚合物加工助剂以有利地减少熔体破裂。在优选实施方案中,聚合物加工助剂以占复合材料的 0.05 重量%到 3.0 重量%的量使用。更优选的是,聚合物加工助剂的量为 0.1%到 2.0%,更优选为 0.25%到 1.0%。

[0048] 可任选的是,聚合物加工助剂可包含在熔融加工过程中能使聚合物加工助剂或熔体组合物具有特定性能或物理性质的润滑剂。润滑剂的非限制性例子包括聚氧化亚烷基、聚烯烃蜡、硬脂酸酯和双硬脂酰胺。优选实施方案为包含 0.1 重量%到 2.0 重量%、更优选 0.25 重量%到 1.0 重量%的聚氧化亚烷基的组合物。

[0049] 偶联剂为被加到由聚合物粘合剂和干扰性组分组成的复合材料体系中的材料。在本发明中发现,偶联剂与聚合物加工助剂组合使用具有令人惊讶的增效作用。虽然在本领域中已经知道聚合物加工助剂的功用,即在以低量(即 200 到 2500ppm)加入时,其可改善热塑性材料的可加工性(即增加生产量、减少熔体破裂),但是本发明已经发现这种聚合物加工助剂在含有干扰性组分的可熔融加工型组合物中可能高度失效。这种干扰性组分可与聚合物加工助剂发生强烈地相互作用,这样一来,在熔融加工过程中其不能涂覆到挤出机和模壁上而致使其失效。

[0050] 本发明优选的偶联剂包括:功能性聚烯烃、硅烷、钛酸酯、锆酸酯、具有受控的聚合物结构的组合物或其组合。本发明更优选的偶联剂包括具有受控的聚合物结构的组合物。

[0051] 优选的具有受控的聚合物结构的组合物的非限制性例子包括二嵌段共聚物、三嵌段共聚物、无规嵌段共聚物、接枝嵌段共聚物、星型支化共聚物或超支化共聚物。另外,嵌段共聚物可具有末端官能团。

[0052] 本发明最优选的偶联剂为两亲性嵌段共聚物。两亲性嵌段共聚物包含极性或活性嵌段以及非极性嵌段。这种材料的非限制性例子包括聚苯乙烯-b-甲基丙烯酸酐、聚苯乙烯-b-4-乙烯基吡啶、聚异戊二烯-b-甲基丙烯酸酐、聚异戊二烯-b-4-乙烯基吡啶、聚丁二烯-b-甲基丙烯酸酐、聚丁二烯-b-4-乙烯基吡啶、聚乙烯-b-甲基丙烯酸酐、聚乙烯-b-4-乙烯基吡啶、聚乙炔-丙烯-b-甲基丙烯酸酐、聚乙炔-丙烯-b-4-乙烯基吡啶、聚甲基丙烯酸十八烷醇酯-b-甲基丙烯酸酐、聚甲基丙烯酸十八烷醇酯-b-4-乙烯基吡啶、聚甲基丙烯酸二十二烷醇酯-b-甲基丙烯酸酐、聚甲基丙烯酸二十二烷醇酯-b-4-乙烯基

吡啶或其组合。

[0053] 具体的嵌段共聚物偶联剂的非限制性例子和生产这些材料的方法在美国专利申请 No. 10/211, 415、美国专利申请 No. 10/211, 096、美国专利 No. 6, 448, 353 以及 H. L. Hsieh 和 R. P. Quirk 编著的 *Anionic Polymerization Principles and Applications* (由位于美国纽约州纽约市的 Marcel Dekker 公司 1996 年出版, 第 72-127 页) 中述及, 这些文献的全文都以引用方式并入本文。

[0054] 聚合物可为可如本领域中通常已知的通过使用官能引发剂或通过活性聚合物链封端而合成的末端官能化的聚合物材料。本发明的末端官能化的聚合物材料可包括在至少一个链端上由官能团封端的聚合物。聚合物种类可为均聚物、共聚物或嵌段共聚物。对于具有多个链端的那些聚合物, 所述官能团可相同或不同。官能团的非限制性例子包括胺、酸酐、醇、羧酸、硫醇、马来酸酯、硅烷和卤化物。本领域中已知的使用活性聚合方法的末端官能化策略可被用于提供这些材料。

[0055] 偶联剂的量取决于几个变量, 所述变量包括干扰性组分的类型和量、聚合物粘合剂的类型和量、加工设备和条件。优选的偶联剂的量为大于复合材料中的 0 到约 10 重量份。然而, 更优选的偶联剂占 0.05 重量% 到约 2 重量%。

[0056] 在本发明最优选的实施方案中, 聚合物粘合剂为聚烯烃, 干扰性组分为纤维素材料。用于这种复合材料的优选的偶联剂为两亲性嵌段共聚物, 优选的聚合物加工添加剂为含氟热塑性材料。在这种情况下, 纤维素材料通常占总复合材料的 20 重量% 到 70 重量%。偶联剂和聚合物加工添加剂各自分别均占 0.1 重量% 到 1.0 重量%。这种木质复合材料在多种商业应用 (如建筑制品和汽车部件) 中有用。一个例子为这种复合材料在住宅用和商用盖板应用中的用途。

[0057] 可通过多种方法制备本发明的可熔融加工型组合物。例如, 聚合物粘合剂和聚合物加工添加剂的结合可通过塑料工业中通常使用的任何混合方法进行, 如使用复合磨 (compounding mill)、班伯里密炼机或搅拌挤出机, 其中加工添加剂被均匀分布在主体聚合物中。加工添加剂和主体聚合物可以以例如粉末、小球或颗粒制品的形式使用。混合操作在超过含氟聚合物的熔点或软化点的温度下最方便进行, 然而还可以将组分以微粒形式在固态下进行干混, 然后通过将干混料送入双螺杆熔体挤出机而使组分均匀分布。得到的经熔融共混的混合物可以直接挤出为最终产品形状, 或经粒化或粉碎为所需的颗粒尺寸或粒径分布, 并送入通常为单螺杆挤出机的挤出机, 将共混的混合物熔融加工而形成最终产品形状。

[0058] 熔融加工通常在 180°C 到 280°C 的温度下进行, 然而最佳的操作温度是根据共混物的熔点、熔体粘度和热稳定性而选择的。可使用不同类型的熔融加工设备 (如挤出机) 来加工本发明的可熔融加工型组合物。适用于本发明的挤出机在例如 Rauwendaal, C. 所编著的 "Polymer Extrusion" (由 Hansen 出版社 1986 年出版) 第 23-48 页中描述。挤出机的模头设计可随待制造的所需挤出物的不同而改变。例如, 可使用环状模头来挤出管子, 这可用于制造燃路软管, 例如在美国专利 No. 5, 284, 184 (Noone 等人) 中所述, 所述文献全文以引用方式并入本文。

[0059] 本发明改进了与干扰性组分混合的聚合物粘合剂的熔融加工工艺。偶联剂降低了聚合物粘合剂与干扰性组分之间的界面张力, 从而使得聚合物加工助剂起到显著减少经加

工组合物的熔体破裂的作用。

[0060] 本发明的组合物还可改进经加工材料的物理性能。例如,经加工材料可表现出在吸水率、挠曲模量或拉伸强度方面的改善。在优选实施方案中,当聚合物粘合剂为聚乙烯、干扰性组分为纤维素材料时,组合物满足下列情况中的至少一种:吸水率值最大为 3%、挠曲模量最小为 2200MPa 或拉伸强度最小为 36MPa。

[0061] 可熔融加工型组合物可用于生产物品如建筑材料和汽车部件。非限制性例子包括住宅用盖板和汽车内部部件。另外,本发明的组合物可用于膜、片、管、线或缆方面的应用中。

[0062] 在以下实施例中进一步说明本发明。

实施例

[0063] 使用的材料

[0064]

材料	说明
HDPE	BH-53-35H, 高密度聚乙烯, 可购自位于美国德克萨斯州 Houston 市的 Solvay 公司。
木粉	橡木木粉, 4037 级, 可购自位于美国威斯康星州 Schofield 市的 AmericanWoodFiber 公司。
润滑剂组料	硬脂酸锌和亚乙基双硬脂酰胺的 50/50 共混物, 都可购自位于美国威斯康星州 Milwaukee 市的 AldrichChemical 公司。
Carbowax8000	聚乙二醇, 可购自位于美国密歇根州 Midland 市的 DowChemical 公司。
HALS	Chimassorb944, 受阻胺光稳定剂, 可购自位于美国纽约州 Tarrytown 市的 Ciba SpecialtyChemicals 公司。
抗粘连剂	Optiblock10, 可购自位于美国宾夕法尼亚州 Easton 市的 SpecialtyMinerals 公司。
颜料	Kronos2075, 可购自位于美国德克萨斯州 Houston 市的 Kronos 公司。

材料	说明
ODMA-b-C4-b- ^t BMA	ABC 三嵌段共聚物, 聚 [甲基丙烯酸十八烷醇酯 -b- 甲基丙烯酸 2-(N- 甲基全氟丁烷亚磺酰胺基) 乙酯 -b- 甲基丙烯酸叔丁酯]。如美国专利 No. 6, 448, 253 和美国专利申请 No. 10/211, 0961A 中所述, 使用搅拌式管状反应器工艺合成。Mn = 21kg/mol, PDI = 2.63, 以重量计 47/5/48 的 ODMA/C4/ ^t BMA。
ODMA-b-C4-b-MAn	ABC 三嵌段共聚物, 聚 [甲基丙烯酸十八烷醇酯 -b- 甲基丙烯酸 2-(N- 甲基全氟丁烷亚磺酰胺基) 乙酯 -b- 甲基丙烯酸酐]。如美国专利申请 No. 10/211, 096 中所述, 从 ODMA-b-C4- ^t BMA 合成。
PS-MAn	AB 二嵌段共聚物, 聚 [苯乙烯 -b- 甲基丙烯酸酐]。如美国专利 No. 6, 448, 253 和美国专利申请 No. 10/211, 415 中所述, 使用搅拌式管状反应器工艺合成。Mn = 125kg/mol, PDI = 2.07, PS/MAn 重量比为 96/4。
PS-PVP	AB 二嵌段共聚物, 聚 [苯乙烯 -b-4- 乙烯基吡啶]。如美国专利 No. 6, 448, 253 中所述, 使用搅拌式管状反应器工艺合成。Mn = 25 kg/mol, PDI = 2.24, PS/PVP 重量比为 95/5。
Polybond3009	马来化聚乙烯 (约 1 重量%马来酸酐), 可购自位于美国康涅狄格州 Middlebury 市的 Crompton 公司。
FX-5911	含氟聚合物系的加工助剂, 可购自位于美国明尼苏达州 Oakdale 市的 DyneonLLC 公司。
PA-5933	含氟聚合物添加剂, 可购自位于美国明尼苏达州 Oakdale 市的 DyneonLLC 公司。

材料	说明
FX-9613	含氟聚合物系的加工助剂,可购自位于美国明尼苏达州 Oakdale 市的 DyneonLLC 公司。

[0065] 试验方法

[0066] 拉伸和弯曲性特征

[0067] 如以下在例子部分中所述,将试样注射成型为规定尺寸。随后,分别如 ASTM D1708 和 D790 所述,使用 Instron 5564 万能材料试验机(可购自位于美国麻萨诸塞州 Canton 市的 Instron 公司)对每个样品进行拉伸和弯曲试验。所有的样品每种测试三次。

[0068] 吸水率试验

[0069] 将每个试样的注射成型样品(5 英寸 × 1 英寸 × 0.25 英寸)称重,并浸入在盛有去离子水的容器中 720 小时。从容器取出得到的样品,吸水到指干,并再称重。用质量差来测定吸水百分率。每个样品测试两次并记录平均值。

[0070] 复合材料挤出

[0071] 使用装备有锥形异向旋转螺杆和 Accurate 开式螺旋干料进料机(可购自位于美国威斯康星州 Whitewater 市的 Accurate 公司)的 19mm, 15 : 1 L : D, Haake Rheocord 双螺杆挤出机(可购自位于美国新罕布什尔州 Newington 市的 Haake 公司)挤出试验复合材料。使用 Haake RC 9000 控制数据计算机软件(可购自位于美国新罕布什尔州 Newington 市的 Haake 公司)控制挤出参数和记录试验数据。将材料通过标准的 1/8 英寸直径、4 股模头(可购自位于美国新罕布什尔州 Newington 市的 Haake 公司)挤出。

[0072] 比较例 1. 60/40 HDPE/ 木粉复合材料的挤出

[0073] 首先将木粉(800g)在真空烘箱中在 105℃ 和约 1 毫米汞柱气压下预干燥 16 小时。然后将 HDPE(1200g)与木粉在塑料袋中干混,直到得到相对均匀的混合物,并将共混物放入干粉进料器中。将材料以 20g/min 的速率(剪切速率 $\sim 30\text{s}^{-1}$)送入挤出机,并在各个段中分别使用以下温度来加工: 160℃ / 180℃ / 180℃ / 190℃。在整个实验过程中模头保持在 190℃。在整个实验过程中记录工艺参数(即,熔体压力、扭矩)。收集得到的材料,并视觉分析。

[0074] 比较例 2. 含有润滑剂组料的 60/40 HDPE/ 木粉复合材料的挤出

[0075] 按比较例 1 详述的那样准备实验,不同的是向制剂中加入 80g 的润滑剂组料,其包含 50 份硬脂酸锌和 50 份亚乙基双硬脂酰胺。

[0076] 比较例 3-4. 含有偶联剂的 60/40 HDPE/ 木粉复合材料的挤出

[0077] 在比较例 3 中,在实验之前,以如下方式制备包含 95 份 HDPE 和 5 份聚(ODMA-C4-MAn)的母料。将 HDPE(475g)与聚(ODMA-C4-MAn)(25g)在塑料袋中干混,直到得到相对均匀的混合物,并将共混物放入干粉进料器中。将材料以 20g/min 的速率(剪切速率 $\sim 30\text{s}^{-1}$)送入挤出机,并在各个段中分别使用以下温度来加工: 200℃ / 240℃ / 240℃ / 240℃。在整个试验过程中模头也保持在 240℃。将挤出的股线立即在室温水浴中冷却,随后使用 Killion 造粒机切碎为小球。将这一母料(200g)与 HDPE(400g)

和预干燥的木粉(400g)合并,然后在塑料袋中干混,直到得到相对均匀的混合物,并将共混物放入干粉进料器中。将材料以 20g/min 的速率(剪切速率 $\sim 30\text{s}^{-1}$)送入挤出机,并在各个段中分别使用以下温度来加工:160℃/180℃/180℃/190℃。在整个试验过程中模头也保持在 190℃。在整个实验过程中记录工艺参数(即,熔体压力、扭矩)。收集得到的材料,并视觉分析。

[0078] 使用与比较例 3 同样的方法制备比较例 4,不同的是使用 100gPolybond 3009 代替 ODMA-C4-MAn 并使用 900g HDPE 来制备最初的母料,并且将 400g 最初的母料与 200g HDPE 和 400g 干燥的木粉在复合材料制剂中合并。

[0079] 比较例 5. 含有聚合物加工助剂的 60/40HDPE/ 木粉复合材料的挤出

[0080] 按比较例 1 详述的那样制备比较例 5,不同的是向制剂中加入 10,000ppm 的聚合物加工助剂, Dynamar FX-5911。

[0081] 实施例 1-2. 含有聚合物加工助剂和偶联剂的 60/40 HDPE/ 木粉复合材料的挤出

[0082] 按比较例 4 详述的那样进行实施例 1,不同的是向制剂中加入了 1g 的 Dynamar FX-5911。

[0083] 按实施例 1 详述的那样制备实施例 2,不同的是用 10g 的 PS-b-MAn 和 10g 的 Dyneon PA-5933 分别代替 Polybond 3009 和 DynamarFX-5911,并且还将 40g 的 Carbowax 8000 加入到制剂中。

[0084] 实施例 3. 含有聚合物加工助剂、润滑剂和偶联剂的 60/40 HDPE/ 木粉复合材料的挤出

[0085] 按比较例 3 详述的那样制备实施例 3,不同的是将 400g 的母料与 200g 的 HDPE 和 400g 的木粉合并。另外,还向制剂中加入 1g 的 Dynamar PA-5933 和 40g 的 Carbowax 8000。

[0086] 对所研究制剂的总结在表 1 中给出。

[0087] 表 1. 比较例 1-5 和实施例 1-3 的制剂的总结(以占每一百重量份的近似份数表示)

[0088]

组分	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	实施例 1	实施例 2	实施例 3
HDPE	60	60	60	60	60	60	60	60
木粉	40	40	40	40	40	40	40	40
Carbowax8000	-	-	-	-	-	-	2	2
润滑剂	-	4	-	-	-	-	-	-
PS-b-MAn	-	-	-	-	-	-	0.5	-

组分	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	实施例 1	实施例 2	实施例 3
ODMA-b-C4-b-MAn	-	-	1	-	-	-	-	2
Polybond3009	-	-	-	4	-	4	-	-
DyneonPA-5933	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
DynamarFX-5911	-	-	-	-	1.0	0.1	-	-

[0089] 表 2 总结了比较例 1-5 和实施例 1-3 得到的加工结果。结果证明了本发明的实用性。

[0090] 表 2. 对比较例 1-5 和实施例 1-3 的加工结果的总结

[0091]

例子	熔体压力 (PSI)	扭矩 (mg)	熔体破裂
比较例 1	1500	2900	有
比较例 2	1375	1925	有
比较例 3	1400	2750	有
比较例 4	1550	3300	有
比较例 5	1400	1850	有
实施例 1	1000	2000	有
实施例 2	1650	3300	无
实施例 3	850	1000	无

[0092] 比较例 6. 含有 3000ppm HALS 与聚合物加工助剂的 LLDPE 的挤出

[0093] 将 HALS(3%, 在 LLDPE 中, 200g)、Dynamar FX-9613(2.8%, 在 LLDPE 中, 93g) 和 LLDPE(1707g) 的母料在塑料袋中干混, 直到得到相对均匀的混合物, 并将共混物放入干燥小球 / 粉末进料器中。将材料以 66g/min 的速率 (剪切速率 $\sim 115s^{-1}$) 送入挤出机, 并在各个段中分别使用以下温度来加工: 190°C / 190°C / 190°C / 190°C。同样在整个实验过程中模头保持在 190°C。在整个试验过程中记录工艺参数 (即, 熔体压力、扭矩)。收集得到的材料, 并视觉分析是否存在熔体破裂。

[0094] 实施例 4. 含有 3000ppm HALS、加工助剂和偶联剂的 LLDPE 的挤出

[0095] 将 HALS(3 %, 在 LLDPE 中, 200g)、PS-MAn(3.0 %, 在 LLDPE 中, 667g)、Dynamar FX-9613(2.8 %, 在 LLDPE 中, 93g)、LLDPE(1040g) 的母料在塑料袋中干混, 直到得到相对均匀的混合物, 并将共混物放入干燥小球 / 粉末进料器中。将材料以 66g/min 的速率 (剪切速率 $\sim 115\text{s}^{-1}$) 送入挤出机, 并在各个段中分别使用以下温度来加工: $190^{\circ}\text{C} / 190^{\circ}\text{C} / 190^{\circ}\text{C} / 190^{\circ}\text{C} / 190^{\circ}\text{C}$ 。在整个实验过程中模头也保持在 190°C 。在整个试验过程中记录工艺参数 (即, 熔体压力、扭矩)。收集得到的材料, 并视觉分析是否存在熔体破裂。

[0096] 比较例 7. 含有 15000ppm 抗粘连剂与聚合物加工助剂的 LLDPE 的挤出

[0097] 将抗粘连剂 (60%, 在 LLDPE 中, 50g)、Dynamar FX-9613(2.8%, 在 LLDPE 中, 93g) 和 LLDPE(1857g) 的母料在塑料袋中干混, 直到得到相对均匀的混合物, 并将共混物放入干燥小球 / 粉末进料器中。将材料以 66g/min 的速率 (剪切速率 $\sim 115\text{s}^{-1}$) 送入挤出机, 并在各个段中分别使用以下温度来加工: $190^{\circ}\text{C} / 190^{\circ}\text{C} / 190^{\circ}\text{C} / 190^{\circ}\text{C}$ 。在整个实验过程中模头也保持在 190°C 。在整个试验过程中记录工艺参数 (即, 熔体压力、扭矩)。收集得到的材料, 并视觉分析是否存在熔体破裂。

[0098] 实施例 5. 含有 15000ppm 抗粘连剂、聚合物加工助剂和偶联剂的 LLDPE 的挤出

[0099] 将抗粘连剂 (60 %, 在 LLDPE 中, 50g)、PS-MAn(3.0 %, 在 LLDPE 中, 667g)、Dynamar FX-9613(2.8 %, 在 LLDPE 中, 93g) 和 LLDPE(1190g) 的母料在塑料袋中干混, 直到得到相对均匀的混合物, 并将共混物放入干燥小球 / 粉末进料器中。将材料以 66g/min 的速率 (剪切速率 $\sim 115\text{s}^{-1}$) 送入挤出机, 并在各个段中分别使用以下温度来加工: $190^{\circ}\text{C} / 190^{\circ}\text{C} / 190^{\circ}\text{C} / 190^{\circ}\text{C}$ 。在整个实验过程中模头也保持在 190°C 。在整个试验过程中记录工艺参数 (即, 熔体压力、扭矩)。收集得到的材料, 并视觉分析是否存在熔体破裂。

[0100] 比较例 8. 含有 6000ppm 颜料与聚合物加工助剂的 LLDPE 的挤出

[0101] 将 Dynamar FX-9613(2.8%, 在 LLDPE 中, 93g)、颜料 (12.0g) 和 LLDPE(1895g) 的母料在塑料袋中干混, 直到得到相对均匀的混合物, 并将共混物放入干燥小球 / 粉末进料器中。将材料以 66g/min 的速率 (剪切速率 $\sim 115\text{s}^{-1}$) 送入挤出机, 并在各个段中分别使用以下温度来加工: $190^{\circ}\text{C} / 190^{\circ}\text{C} / 190^{\circ}\text{C} / 190^{\circ}\text{C}$ 。在整个实验过程中模头也保持在 190°C 。在整个试验过程中记录工艺参数 (即, 熔体压力、扭矩)。收集得到的材料, 并视觉分析是否存在熔体破裂。

[0102] 实施例 6. 含有 6000ppm 颜料、聚合物加工助剂和偶联剂的 LLDPE 的挤出

[0103] 将 PS-MAn(3.0%, 在 LLDPE 中, 667g)、Dynamar FX-9613(2.8%, 在 LLDPE 中, 93g)、颜料 (12.0g) 和 LLDPE(1228g) 的母料在塑料袋中干混, 直到得到相对均匀的混合物, 并将共混物放入干燥小球 / 粉末进料器中。将材料以 66g/min 的速率 (剪切速率 $\sim 115\text{s}^{-1}$) 送入挤出机, 并在各个段中分别使用以下温度来加工: $190^{\circ}\text{C} / 190^{\circ}\text{C} / 190^{\circ}\text{C} / 190^{\circ}\text{C}$ 。在整个实验过程中模头也保持在 190°C 。在整个试验过程中记录工艺参数 (即, 熔体压力、扭矩)。收集得到的材料, 并视觉分析是否存在熔体破裂。

[0104] 对比较例 6-8 和实施例 4-6 的制剂的总结在表 3 中给出。复合材料制剂使用标准挤出工艺进行生产。在所有这些实验中, 监控扭矩和熔体压力。还记录了所生产的样品的总的熔体破裂程度。

[0105] 表 3. 比较例 6-8 和实施例 4-6 的制剂的总结

[0106] (以占每一百万重量份 LLDPE 的近似份数表示)

[0107]

组分	比较 例 6	比较 例 7	比较 例 8	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6
HALS	3000	—	—	3000	—	—
抗粘连剂	—	15000	—	—	15000	—
颜料	—	—	6000	—	—	6000
PS-b-MAn	—	—	—	10000	10000	10000
Dynamar FX-9613	500	500	500	500	500	500

[0108] 表 4 总结了对比较例 6-8 和实施例 4-6 得到的加工结果。

[0109] 表 4. 对比较例 6-8 和实施例 4-6 的加工结果的总结

[0110]

例子	熔体压力 (PSI)	扭矩 (mg)	30 分钟后的熔体破裂%
比较例 6	2025	5875	50
比较例 7	2025	5900	25
比较例 8	1750	5450	15
实施例 4	1900	5500	15
实施例 5	1900	5200	5
实施例 6	1925	5150	5

[0111] 从这个表中可以看出,加入偶联剂与 PPA 结合使用显著地减少了加工 30 分钟之后的熔体破裂%。

[0112] 本文中所述的本发明的另一个优点在于多个所述复合材料组合物都具有改善的物理性能。这在实施例 7-8 中举例说明。

[0113] 实施例 7-8. 含有偶联剂和聚合物加工助剂的 60/40 HDPE/ 木粉复合材料的挤出

[0114] 实施例 7. 首先将木粉 (800g) 在真空烘箱中在 105℃ 和约 1 毫米汞柱气压下预干燥 16 小时。然后将 HDPE (1200g)、PS-b-PVP (40g) 和 Dynamar FX-5911 (1g) 与木粉在塑料袋中干混,直到得到相对均匀的混合物,并将共混物放入干粉进料器中。将材料以 20g/min 的速率 (剪切速率 $\sim 30\text{s}^{-1}$) 送入挤出机,并在各个段中分别使用以下温度来加工:

210℃ /180℃ /180℃ /180℃。在整个实验过程中模头保持在 180℃。在整个实验过程中记录工艺参数（即，熔体压力、扭矩）。收集得到的材料，并视觉分析。

[0115] 使用装备有 16-I 系列控制面板的 Cincinnati-Milacron-FanucRoboshot 110R 注射成型装置（可购自位于美国俄亥俄州 Batavia 市的 Milacron 公司）将得到的小球注射成型为试样。使用以下实验参数：注射速度 = 120mm/s, 压缩步骤 (pack step) = 800kg/cm², 步长秒数 = 6.0, 注射规格 = 42mm, 解压距离 = 20mm, 解压速度 = 6.3mm/s, 冷却时间 = 20.0s, 反压 = 80kg/cm², 螺杆速度 = 60rpm, 循环时间 = 30s, 成型温度 = 100° F, 挤出机区域温度 = 210℃、210℃、200℃、200℃。在所有情况中, 弃去前 10 次注射。测试剩余样品的拉伸和挠曲性质。

[0116] 按实施例 7 所述那样进行实施例 8, 不同的是使用 PS-b-MAn 代替 PS-b-PVP。

[0117] 表 5 总结了实施例 7-8 中所考察的组合物。表 6 给出了这些木质复合材料组合物 2、7 和 8 的挠曲和拉伸性质。这个表还提供前述经润滑处理的木质复合材料制剂（比较例 2）的挠曲和拉伸性质。

[0118] 表 5. 制剂实施例 7-8 的总结

[0119] （以占每一百重量份的近似份数表示）

[0120]

组分	实施例 7	实施例 8
HDPE	60	60
木粉	40	40
PS-b-PVP	2	—
PS-b-MAn	—	2
DynamarFX-5911	0.5	0.5

[0121] 表 6. 对比较例 2 和实施例 2、7、8 的挠曲和拉伸性质的总结

[0122]

例子	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	挠曲模量 (MPa)	吸水率 %	熔体破裂
比较例 2	30.3	8.2	1845	3.6	有
实施例 2	39.3	7.6	2440	1.7	无
实施例 7	35.8	8.5	2215	1.6	无
实施例 8	37.0	8.1	2352	1.6	无

[0123] 从这个表中可以看出, 与比较例 2 相比, 实施例 2、7 和 8 观察到 > 30% 的挠曲和拉

伸性质的改善和 $> 200\%$ 的吸水率的改善。

[0124] 从以上对本发明一般原理及进一步详细公开的公开中,本领域技术人员可容易地理解可对本发明进行多种改进。因此,本发明的范围只由所附的权利要求及其等同物限制。