[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09J 163/00 (2006.01)
C09J 7/00 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03819679.4

[45] 授权公告日 2008 年 5 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100387668C

[22] 申请日 2003.8.18 [21] 申请号 03819679.4

[30] 优先权

[32] 2002.8.19 [33] US [31] 10/223,493

[86] 国际申请 PCT/US2003/025712 2003.8.18

[87] 国际公布 WO2004/016703 英 2004.2.26

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.21

[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 S·R·迈耶

[56] 参考文献

CN1087367A 1994.6.1

JP5255654A 1993.10.5

US3779950A 1973.12.18

CN86105670A 1987.3.25

审查员 梁 爽

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 余 岚

权利要求书 3 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

存储期更长的环氧组合物和包含该组合物的制品

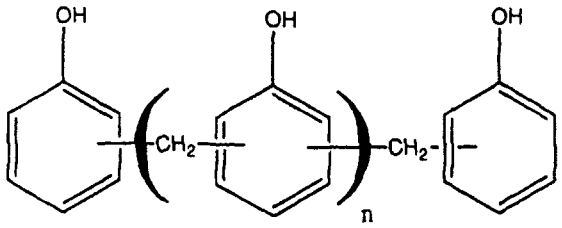
[57] 摘要

揭示了具有更长存储期的环氧化物体系。所述环氧化物体系适用于许多用途，包括用作粘合剂或密封剂(例如作为熔合－密封带的组分)。还揭示了制备和使用所述环氧化物体系的方法。

1. 一种延长了存储期的单组分环氧组合物，它包含以下组分的混合物：

(a) 至少一种环氧树脂，它适合用作粘合剂和密封剂中的至少一种；

(b) 至少一种含羟基的芳族化合物，它具有如下分子结构：



其中 n 在 0 至 9 之间；所述含羟基的芳族化合物的用量为大于 0 重量份至 8 重量份，以 100 重量份环氧树脂计；

(c) 至少一种固化剂，它包含脂族伯胺、脂族仲胺、芳族伯胺、芳族仲胺，或它们的组合，

其中，所述组合物呈未固化的状态，能在使用之前存储数日，且在暴露于热能时可固化。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于所述组合物在室温下老化 14 天后的 45° 流动保持值是初始流动保持值的至少 40%。

3. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于所述组合物在室温下老化 14 天后的 45° 流动保持值是初始流动保持值的至少 75%。

4. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于所述组合物在室温下老化 14 天后的 45° 流动保持值是初始流动保持值的至少 90%。

5. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于 n 在 1 至 8 之间。

6. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于 n 在 2 至 6 之间。

7. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于所述至少一种含羟基的芳族化合物的数均分子量为 450-750，羟基官能度为 4-7。

8. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于所述固化剂在 25℃为固态。

9. 如权利要求 8 所述的组合物，其特征在于所述至少一种固化剂包含热活化的胺固化剂。

10. 如权利要求 8 所述的组合物，其特征在于所述至少一种固化剂的熔点高于 100℃。

11. 如权利要求 8 所述的组合物，其特征在于所述至少一种固化剂的熔点

高于 145℃。

12. 如权利要求 8 所述的组合物，其特征在于所述至少一种固化剂包含咪唑、取代咪唑、胍、取代胍、脲、取代脲，以及它们的混合物，其中所述取代咪唑、取代胍或取代脲包含一个或多个选自烷基、苄基、苯基、胺基、蜜胺基和氰基的取代基，所述烷基含多达 20 个碳原子。

13. 如权利要求 8 所述的组合物，其特征在于所述至少一种固化剂包含 2-甲基-咪唑、2-苯基-咪唑、异佛尔酮双二甲基脲或双氰胺。

14. 如权利要求 8 所述的组合物，其特征在于所述至少一种固化剂包含咪唑、取代咪唑或者它们的混合物，其中所述取代咪唑包含一个或多个选自烷基、苄基、苯基、胺基、蜜胺基和氰基的取代基，所述烷基含多达 20 个碳原子。

15. 如权利要求 8 所述的组合物，其特征在于所述至少一种固化剂包含 2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1'))乙基-s-三嗪。

16. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于所述组合物还包含至少一种热塑性聚合物。

17. 如权利要求 1-15 中任一项所述的组合物，其特征在于所述组合物还包含至少一种热塑性聚合物。

18. 包含权利要求 1-16 中任一项所述的组合物的糊剂。

19. 包含权利要求 1-16 中任一项所述的组合物的热熔粘合剂。

20. 包含权利要求 1-16 中任一项所述的组合物的膜。

21. 一种制品，它包含：

至少一个具有外表面的基材；以及

位于所述外表面的至少一部分上的权利要求 1-16 中任一项所述的组合物。

22. 一种制品，它包含具有上表面和下表面的膜，所述膜包含权利要求 1-16 中任一项所述的组合物。

23. 如权利要求 22 所述的制品，其特征在于在所述下表面上有一层压敏粘合剂层，在所述上表面上有至少一层附加层。

24. 如权利要求 23 所述的制品，其特征在于所述至少一层附加层包括剥离衬垫、非粘性膜、箔、纸、泡沫、纺织织物、无纺织物、针织织物，或者它们的组合。

25. 包含权利要求 24 所述制品的胶带卷。

26. 包含暴露于热能后的权利要求 1-16 中任一项所述的组合物的固化片。

27. 包含权利要求 1-16 中任一项所述的组合物的未固化片。

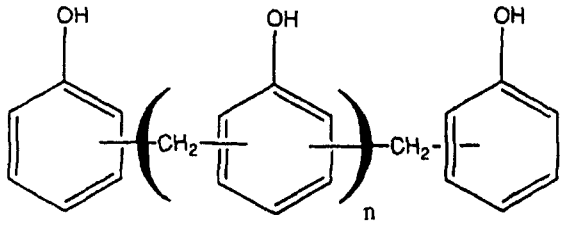
28. 一种提高环氧组合物存储期的方法，所述方法包括：

形成单组分环氧组合物，所述形成过程包括：

制备包含如下成分的混合物：

（a）至少一种环氧树脂；和

（b）至少一种含羟基的芳族化合物，它具有如下分子结构：



其中 n 在 0 至 9 之间；所述含羟基的芳族化合物的用量为大于 0 重量份至 8 重量份，以 100 重量份环氧树脂计；

加热混合物至升高温度以液化该混合物；以及

在低于任一固化剂的熔点或活化温度的温度下向所述混合物中加入至少一种固化剂以形成所述单组分环氧组合物，其中，所述组合物呈未固化的状态，能在使用之前存储数日，且在暴露于热能时是可固化的；所述至少一种固化剂包含脂族伯胺、脂族仲胺、芳族伯胺、芳族仲胺，或者它们的组合；

所述环氧组合物在室温下老化 14 天后的 45° 流动保持值是初始流动保持值的至少 40%。

存储期更长的环氧组合物和包含该组合物的制品

发明领域

本发明涉及存储期更长的环氧组合物和制备这种环氧组合物的方法。本发明还涉及含有存储期更长的环氧组分的制品。

发明背景

环氧化物体系可分为双组分体系和单组分体系，在双组分体系中，环氧树脂“组分”与固化剂“组分”分开，以防环氧树脂过早固化。要将双组分环氧化物体系的两个组分合并到一起，必须借助某种类型的机械作用(例如搅拌、挤出等)，由此引发固化步骤，常常伴有光和/或热。双组分环氧化物体系在成品如胶带中的应用受到限制，因为需要用物理方法将体系中的组分彼此分开。

在单组分环氧化物体系中，环氧树脂与固化剂混合形成单一组合物，该组合物见光和/或受热后固化。单组分环氧化物体系与双组分体系相比具有一个优点，即单组分环氧化物体系可用于许多产品，而不需要将体系中的各组分分开。单组分环氧化物体系具有许多应用，包括但不限于粘合剂、胶带、胶膜等。未固化产品可根据需要放置在指定应用场合，然后施加外部能量(例如光和/或热)使之发生固化，而不需要向环氧化物体系中加入其他组分。

存储期是环氧化物基组合物和由其制备的产品的重要参数，特别是由单组分环氧化物体系形成的组合物和产品。单组分环氧组合物和由其制备的产品经过一定时间后会发生不利的变化，例如环氧化物体系的组分间过早发生反应。过早的反应会使粘性随时间增加，从而降低组合物的流动性。在某些应用如车身的密封接口和接缝中，密封剂组合物需要具有足够的流动性，以便能够填满接缝之间的空隙，密封接口，防止水和湿气漏进车内。

本领域需要存储期更长的环氧组合物。本领域还需要由存储期更长的环氧组合物，尤其是粘性不会随时间显著增加的组合物形成的粘合剂或熔合密封带。

发明概述

本发明因发现存储期更长的新型环氧组合物而解决了上面讨论到的困难和问题。具体而言，本发明可根据需要灵活进行配制，以使环氧组合物，例如包含环氧组合物的粘合剂组合物、密封剂(例如熔合密封组合物)和胶带获得所需性质(例如更长的存储期)。单组分环氧组合物的存储期影响到与流动能力有关的性质，且其粘性随着时间增加。所述性质包括待密封表面上的润湿性、密封表面的能力、粘结强度和可焊接性。

本发明的环氧组合物至少包含一种含羟基的芳族化合物，其加入量要足够低，以使得所述环氧组合物的存储期超过不加所述至少一种含羟基的芳族化合物时的存储期。本发明的环氧组合物可用于任何采用传统环氧组合物的用途。本发明的环氧组合物特别适用于环氧组合物的存储期比较重要的应用，特别是在温度低于约 25℃，宜低于约 100℉(38℃)。本发明的环氧组合物可用于许多实施方式，包括但不限于将两种或多种基材粘结在一起的粘合剂，以及密封接缝、焊接处、不连续处等的密封剂组合物。作为粘合剂，组合物可用来将任意组合的金属(例如铝和钢)、玻璃或陶瓷材料和聚合物材料粘结在一起。作为密封剂，组合物可用来密封车顶雨槽、边缘法兰等。组合物可单独使用，或与一种或多种其他组件如聚合物膜、金属条、模制部件、热熔粘合剂、压敏粘合剂、无纺布或纺织布等组合使用。用于粘合剂或密封剂的组合物可以各种形式提供，如糊、棒、块、枕形、膜或带，具体取决于如何使用。

本发明还涉及提高环氧组合物存储期的方法，该方法可包括提供适合用作至少粘合剂和密封剂之一的环氧组合物；向环氧组合物中加入至少一种含羟基的芳族化合物，所述化合物的用量应足够少以使所述环氧组合物的存储期超过不加所述至少一种含羟基的芳族化合物时的存储期。

本发明还涉及包含存储期更长的环氧组合物的制品，以及制备这种制品的方法。在本发明的一种实施方式中，制品包含膜形或带形环氧组合物层。在第二种实施方式中，所述制品是多层制品，其中至少有一层是本发明的环氧组合物，另外至少有一层是临时或永久连接到环氧组合物层上的基材。在另一种实施方式中，所述制品包含糊状粘合剂。

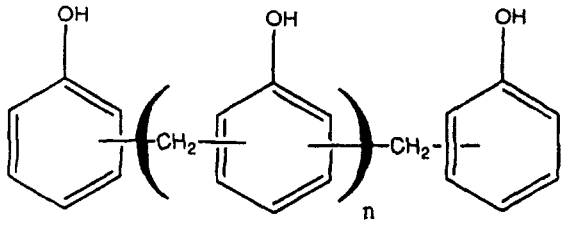
在阅读了下文对实施方式的详细描述和权利要求书之后，很容易理解本发明的上述及其他特点和优点。

一方面，本发明提供了一种延长了存储期的单组分环氧组合物，它包含以

下组分的混合物：

(a) 至少一种环氧树脂，它适合用作粘合剂和密封剂中的至少一种；

(b) 至少一种含羟基的芳族化合物，它具有如下分子结构：



其中 n 在 0 至 9 之间；所述含羟基的芳族化合物的用量为大于 0 重量份至 8 重量份，以 100 重量份环氧树脂计；

(c) 至少一种固化剂，它包含脂族伯胺、脂族仲胺、芳族伯胺、芳族仲胺，或它们的组合，

其中，所述组合物呈未固化的状态，能在使用之前存储数日，且在暴露于热能时可固化。

在一个优选的实施方式中，所述固化剂在 25℃为固态。所述至少一种固化剂包含 2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1'))乙基-s-三嗪。

本发明还提供了包含上述组合物的糊剂、热熔粘合剂、以及膜。

另一方面，本发明提供了一种制品，它包含：

至少一个具有外表面的基材；以及

位于所述外表面的至少一部分上的上述组合物。

另一方面，本发明提供了一种制品，它包含具有上表面和下表面的膜，所述膜包含上述组合物。

在一个优选的实施方式中，在所述下表面上有一层压敏粘合剂层，在所述上表面上有至少一层附加层。

在另一个优选的实施方式中，所述至少一层附加层包括剥离衬垫、非粘性膜、箔、纸、泡沫、纺织织物、无纺织物、针织织物，或者它们的组合。

本发明还提供了包含上述制品的胶带卷、包含暴露于热能后的上述组合物的固化片、以及包含上述组合物的未固化片。

发明详述

本发明涉及存储期更长的新型环氧组合物。环氧组合物包含至少一种环氧组分和至少一种含羟基的芳族化合物，所述环氧组合物与不含所述含羟基的芳族化合物的组合物相比，其存储期增加。本发明的环氧组合物可用于任何传统的环氧化物的应用中，而且特别适用于在存储期比较重要的应用，如含环氧化物的产品在使用前需要包装并存储数日的应用。本发明还涉及包含环氧组合物的各种制品，包括但不限于粘合剂组合物、熔合密封带、结构粘结带等。本发明还涉及制备环氧组合物和包含环氧组合物的制品的方法。

可用多种方法确定环氧组合物存储期的提高程度，其中一种是环氧组合物相对于初始流动值的流动保持百分数。流动保持百分数可用以下方程计算：

$$\%\text{流动保持率} = \frac{\text{在时间}t_x\text{的}45^\circ\text{流动性}}{\text{初始}45^\circ\text{流动性}} \times 100$$

其中：

“初始 45° 流动性”是用下述方法测定的初始 45° 流动值；

“在时间 t_x 的 45° 流动性”是测定初始 45° 流动性之后在时间 t_x 测定的 45° 流动值。

时间 t_x 一般是 1-60 天，也可以是更长的时间。t_x 宜为 90 天。可以测定室温(约 25℃(77℉))或升高温度如约 38℃(100℉)下的环氧化物样品的流动保持百分率。

本发明的环氧组合物(以及由其制备的产品)处于室温(约 25℃(77℉))下 14 天后，根据上述方程测定的流动保持百分率(%FR)至少约为 40%，宜至少约为 50%，更宜至少约为 75%，最好至少约为 90%。所述组合物处于室温下 30 天后，其%FR 至少约为 20%，宜至少约为 40%，更宜至少约为 60%，最好至少约为 80%。此外，所述组合物处于室温下 60 天后，其%FR 至少约为 20%，宜至少约为 40%，更宜至少约为 75%。

此外，本发明的环氧组合物(以及由其制备的产品)处于约 38℃(100℉)下 7 天后，根据上述方程测定的流动保持百分率(%FR)至少约为 20%，宜至少约为 30%、40%、50%、60%、70%、80%，更宜至少约为 90%。在一些情况下，本发明的环氧组合物(以及由其制备的产品)处于 38℃(100℉)下 7 天后，根据上述方程测定的%FR 超过 100%。所述组合物处于 38℃(100℉)下 14 天后，其%FR 至少约为 10%，宜至少约为 20%、30%、40%、50%、60%，更宜至少约为 65%。

各种材料可用来形成本发明的结构性粘结带。下面介绍适用于本发明的材料。

I. 纯环氧化物体系材料

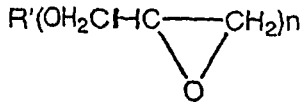
以下材料可用来形成本发明的“纯”环氧组合物。这里所用术语“纯”是指不含热塑性聚合物材料的组合物，它不同于下面要介绍的“复合”环氧组合物。

A. 环氧树脂

本发明的环氧组合物可包含一种或多种环氧树脂。适用于本发明的环氧树脂可以是至少含有一个环氧环的任何有机化合物，该化合物可通过开环反应进行聚合。这种材料统称为环氧化物，包括单体和聚合环氧化物，举例来说，可以是脂族、脂环族、杂环、环脂族或芳族环氧化物，还可以是它们的组合。环氧化物可以是液体或固体或它们的混合物，所述混合物特别适用于形成胶膜。这些材料通常每个分子平均包含至少两个环氧环，也可称作“聚环氧化物”。聚合环氧化物包括但不限于具有环氧端基的线型聚合物(例如聚氧化烯基二醇二环氧甘油醚)、含有骨架环氧单元的聚合物(例如聚丁二烯聚环氧化物)和含有环氧侧基的聚合物(例如甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物或共聚物)。环氧树脂的分子量可以在约 74 至 100,000 之间变化或更大。各种环氧树脂的混合物也可用于本发明的结构粘合剂层。每分子中环氧基的“平均数”定义为环氧树脂中的环氧基数目除以存在的环氧分子总数。

适用于本发明的环氧树脂包括但不限于含有氧化环己烯基团的环氧树脂，如环氧环己烷羧酸酯，典型的例子有 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧基-2-甲基环己基甲基-3,4-环氧基-2-甲基环己烷羧酸酯和二(3,4-环氧基-6-甲基环己基甲基)己二酸酯。更多的具有这种性质的有用环氧化物可参见美国专利 3,117,099。

特别适用于本发明的其他环氧树脂包括缩水甘油醚单体，它具有如下结构：



其中 R’是脂族基团(如烷基)、芳族基团(如芳基)，或它们的组合；n 是约 1-6 之

间的整数。具有式 1 所示结构的环氧树脂的例子包括但不限于：多元酚的缩水甘油醚，它由多元酚与过量氯乙醇(如表氯醇)反应制得，例如 2,2-二(4-羟基苯酚)丙烷(双酚 A)的二缩水甘油醚。这种类型的环氧化物的其他例子见述于美国专利 3,018,262。所需环氧树脂包括双酚 A 的二缩水甘油醚、氢化双酚 A-表氯醇基环氧树脂以及脂族环氧树脂。

许多市售环氧树脂可用于本发明。容易购买到的环氧树脂包括但不限于：环氧十八烷；表氯醇；氧化苯乙烯；乙烯基环己烯酮(vinylcyclohexene oxide)；缩水甘油；甲基丙烯酸缩水甘油酯；双酚 A 二缩水甘油醚 (例如以商品名"EPON™ 828"、"EPON™ 1004"和"EPON™ 1001F"购自 Resolution Performance Products, Houston, TX (由 Shell Chemical Co., Houston, TX 的树脂部组建的新事业部)，以商品名"DER-332"和"DER-334"购自 Dow Chemical Co., Midland, MI)；双酚 F 二缩水甘油醚(例如以商品名"ARALDITE™ GY281"购自 Ciba Specialty Chemicals Holding Company, Basel, Switzerland，以商品名"EPON™ 862"购自 Resolution Performance Products)；二氧化乙烯基环己烷(例如以商品名"ERL-4206"购自 Union Carbide Corp., Danbury, CT)；3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烯羧酸酯(例如以商品名"ERL-4221"购自 Union Carbide Corp.)；2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧基)环己烷-间二氧杂环己烷(例如以商品名"ERL-4234"购自 Union Carbide Corp.)；二(3,4-环氧环己基)己二酸酯(例如以商品名"ERL-4299"购自 Union Carbide Corp.)；二氧化二戊烯(例如以商品名"ERL-4269"购自 Union Carbide Corp.)；环氧化聚丁二烯(例如以商品名"OXIRON™ 2001"购自 FMC Corp., Chicago, IL)；环氧硅烷，例如可商购自 Union Carbide 的 β-3,4-环氧环己基乙基三甲氧基硅烷和 γ-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷；阻燃性环氧树脂(例如以商品名"DER-542"购自 Dow Chemical Co.的溴化双酚型环氧树脂)；1,4-丁二醇二缩水甘油醚(例如以商品名"ARALDITE™ RD-2"购自 Ciba Specialty Chemicals)；氢化双酚 A-表氯醇基环氧树脂(例如以商品名"EPONEX™ 1510"购自 Resolution Performance Products)；酚醛清漆树脂的多缩水甘油醚(例如以商品名"DEN-431"和"DEN-438"购自 Dow Chemical Co.)。

本发明的环氧组合物可包含一种或多种环氧树脂，其含量根据所需性质和所得组合物的用途而变化。本发明的环氧组合物宜包含一种或多种环氧树脂，环氧树脂的含量可达最多约 96 重量%，以组合物的总重量计。更好是，本发明环氧组合物包含一种或多种环氧树脂，环氧树脂的含量约为 15-85 重量%，以

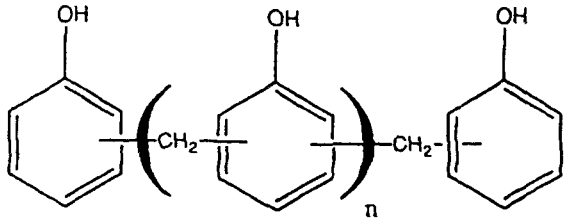
组合物的总重量计。再好是，本发明环氧组合物包含一种或多种环氧树脂，环氧树脂的含量约为 20-60 重量%，以组合物的总重量计。

B．羟基官能的或含羟基的芳族化合物

本发明的环氧组合物包含至少一种羟基官能的或含羟基的芳族化合物，该化合物使得所述环氧组合物的存储期比不含所述羟基官能的或含羟基的芳族化合物的环氧组合物更长。这里所用术语“羟基官能”和“含羟基”是指含有至少一个羟基更好是至少两个羟基的化合物。术语“羟基官能”和“含羟基”可以互换使用。此外，术语“羟基官能的芳族化合物”和“含羟基的芳族化合物”不包含下述其他交联或聚合材料，这些材料也可以包含一个或多个羟基(例如与环氧化物主链相连的 OH)。

此外，含羟基的芳族化合物优选是基本上不含热不稳定和/或光分解不稳定的基团，以使所述化合物在存储期间受到光化辐射和/或热作用时不会分解或释放挥发性组分。含羟基的芳族化合物优选包含两个或多个直接与芳族碳原子相连的羟基。

含羟基的芳族化合物优选为羟基官能的酚醛清漆(HFN)树脂。HFN 树脂是甲醛与过量苯酚(或取代苯酚)在酸性条件下的反应产物。HFN 的分子结构如下所示：



式中 n 在 0-9 之间，宜在 1-8 之间，更宜在 2-6 之间。HFN 树脂的数均分子量约小于 1000，宜约为 300-800，更宜约为 450-750。此外，HFN 树脂的官能度宜约小于 9，更宜在约 3-8 之间，最好在约 4-7 之间。

适用于本发明的市售 HFN 树脂包括但不限于以商品名 DURITE SD-7280、SD-1702 和 SD-1731 购自 Borden Chemical, Inc.(Louisville, KY)的 HFN。

环氧组合物的存储期提高的原因是使用了一种或多种上述含羟基的芳族化合物，以环氧树脂的重量为 100 重量份计，所述芳族化合物的含量约小于 8 重量份。一种或多种上述含羟基芳族化合物的含量宜小于约 5 重量份(以 100 重量份环氧树脂计)。一种或多种上述含羟基芳族化合物的含量更好在约 0.1-4.0

重量份之间，更宜在 0.2-2.4 重量份之间，最好在 0.3-2.0 重量份之间(以 100 重量份环氧树脂计)。

当含羟基芳族化合物在环氧树脂中的量超过约 8 重量份时，环氧组合物的存储期不会提高，甚至可能会下降。据信，当含羟基的芳族化合物在环氧树脂中的含量超过约 8 重量份时，含羟基的芳族化合物开始起加速剂的作用，过早地引发环氧组合物的固化。本领域对用含羟基的物质加速环氧树脂组合物的固化已有介绍(Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Bryan Ellis 编辑，1993；第 2.2.1.1 节，W.R. Ashcroft；“Curing Agents for Epoxy Resins”)。

C. 固化剂

本发明的环氧组合物包含一种或多种固化剂，其含量根据具体所用的固化剂、所需性质和所得组合物的用途而变化。适用于本发明的固化剂包括任何用于环氧树脂的可热活化固化剂(例如通过进入化学反应而促进环氧化物固化和交联的化合物)，所述固化剂宜在混合组合物组分的温度下具有热稳定性。

本发明的环氧组合物宜包含一种或多种热固化剂，它们在室温(约 25℃)下为固体，熔点约高于 100℃，更宜高于约 145℃，最好高于约 200℃。合适的固化剂包括但不限于：胺，如取代咪唑和取代胍；取代脲；以及它们的混合物。咪唑、胍和脲的合适取代基包括但不限于：含有多达 20 个碳原子的烷基、苄基、苯基、氰基、胺基、蜜胺基等。取代咪唑的例子包括但不限于 2-甲基咪唑、2-苯基咪唑。取代脲的例子有异佛尔酮双二甲基脲。取代胍的例子有双氰胺。本发明的环氧组合物更宜包含一种或多种咪唑、胍或脲，其熔点高于约 100℃，更宜高于约 145℃，最好高于约 200℃。

合适的固化剂可以商品名 CUREZOL™购自 Air Products and Chemicals, Allentown, PA，如 CUREZOL™ 2PHZ-S、CUREZOL™ 2MZ-Azine 和 CUREZOL™ 2MA-OK；以商品名 AMICURE™购自 Air Products and Chemicals, Allentown, PA，如 AMICURE™ CG-1200；以商品名 OMICURE™购自 CVC Specialty Chemicals, Inc., Maple Shade, NJ，如 OMICURE™ U-35 和 OMICURE™ U-52。特别优选的固化剂是 OMICURE™ 2MZ-Azine。

热固化剂宜包含约 0.5-25 重量%，更宜约为 1.0-20 重量%，最好约为 1.5-15 重量%的热固化剂，以组合物的总重量计。

II. 复合环氧化物体系材料

本发明的“复合”环氧化物体系除了包含上述“纯”环氧组合物组分之外，还包含一种或多种下述组分。

A. 热塑性聚合物

本发明的复合环氧化物体系可包含一种或多种热塑性聚合物。环氧组合物中所含一种或多种热塑性聚合物的量可根据所需性质和所得组合物的最终用途而变化。所述一种或多种热塑性聚合物如果存在，它们的含量宜高达约 90 重量%，以组合物的总重量计。更好是，所述一种或多种热塑性聚合物如果存在，它们的含量约为 5-80 重量%，最好约为 15-75 重量%，以组合物的总重量计。加入热塑性聚合物的各种理由包括但不限于：为增韧环氧粘合剂、为密封剂提供流动性，以及提供压敏粘合性。

合适的热塑性聚合物包括但不限于：橡胶和橡胶状嵌段共聚物、聚酯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚丙烯酸酯聚合物及共聚物、聚氨酯、乙烯-一氧化碳-醋酸乙烯酯共聚物，以及聚酰胺。也可以采用两种或多种属于同一化学类或不同化学类的热塑性聚合物的共混物或混合物。

适用于密封剂组合物和胶带的热塑性聚合物包括聚酯、乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)共聚物、乙烯-一氧化碳-醋酸乙烯酯共聚物、聚丙烯酸酯聚合物及共聚物、聚氨酯、聚酰胺，以及上述聚合物的组合。

i. 热塑性聚酯

适用于本发明的热塑性聚酯包括羟基封端和羧基封端的材料，它们可以是无定形的或半结晶的，其中羟基封端的材料更加合适。

合适的热塑性聚酯见述于美国专利 6,287,669。有用的市售羟基封端聚酯材料包括各种饱和的线型半结晶共聚酯，它们可以商品名 DYNAPOL™ S1402、S1358、S1227、S1229 和 S1401 购自 Huels AG (Creanova, Inc., Marl, Germany)。有用的饱和线型无定形共聚酯包括可以商品名 DYNAPOL™ S1313 和 S1430 购自 Huels AG (Creanova, Inc., Marl, Germany)的材料。

ii. 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物

本发明的环氧组合物还可包含一种或多种热塑性 EVA 共聚物。合适的热

塑性 EVA 共聚物树脂包括但不限于约含 9-89%，宜约含 28-80%，更宜约含 40-80%，最好约含 40-70%醋酸乙烯酯(以共聚物重量计)的 EVA 共聚物。合适的 EVA 共聚物见述于美国专利 6,136,398。

可用于本发明的市售 EVA 共聚物的例子包括但不限于：E. I. Du Pont de Nemour and Co.(Wilmington, DE)在商品名 ELVAX™和 ELVALOY™下以各种产品编号销售的共聚物，ELVAX™下例如 40W、150、210、250、260、265、450、550、560、660、670、750，ELVALOY™下例如 741；Millenium Petrochemicals, Inc.(Cincinnati, OH)在商品名 ULTRATHENE™下以各种产品编号销售的共聚物(例如 UE649-22 和 UE685-009)；Bayer Corp. (Pittsburgh, PA)在商品名 LEVAPREN™下以各种产品编号销售的共聚物(例如 400、450、452、456、500HV、600HV、700HV 和 KA8479)；以及 AT Plastics, Inc. (Brampton, Ontario, Canada)销售的 EVA 共聚物(如 4030M)。

iii. (甲基)丙烯酸酯

本发明的环氧组合物还可包含一种或多种热塑性(甲基)丙烯酸酯树脂。所述(甲基)丙烯酸酯树脂可用各种聚合方法制备，包括本体反应、溶液反应、悬浮液反应、乳液反应和光聚合反应。(甲基)丙烯酸酯树脂宜彼此相容，且与组合物的其他组分相容。合适的(甲基)丙烯酸酯聚合物的例子见述于美国专利 5,086,088。

环氧组合物中可加入其他聚合物材料，作为增韧剂。这种增韧剂是已知的，见述于 WO 200022024A。

C. 其他添加剂

本发明的环氧化物体系可包含高达约 50 重量%，优选是高达约 30 重量%的各种添加剂，如填料、稳定剂、增塑剂、增粘剂、流动控制剂、固化速率减缓剂、粘性促进剂(例如硅烷和钛酸盐)、助剂、抗冲改性剂、可膨胀微球、导热微粒、导电微粒等，如氧化硅、玻璃、粘土、滑石、颜料、着色剂、玻璃珠或玻璃泡，以及抗氧化剂，用以减轻环氧组合物的重量和/或降低成本、调节粘度且/或提供额外的增强作用或改进本发明环氧组合物和制品的导热性能，从而实现更快或更均匀的固化。

III. 制备环氧组合物的方法

本发明的环氧组合物可分批制备或连续制备，只要各组分在熔融相中相容。

在分批制备过程中，本发明的环氧组合物这样制备：在合适的反应釜中混合各组分，温度升高到足以液化各组分以使它们在搅拌下能够有效混合直至各组分完全熔混在一起，但不会使物料发生热降解或过早固化。各组分可同时加入或依次加入，但优选的是先(依次)混合热塑性聚酯(如果存在的话)、含环氧基的物质和含羟基的芳族化合物，然后加入用于含环氧基的物质的固化剂。一般地，可将环氧树脂加热到约 90℃-177℃以使其熔融。在加入固化剂之前，通过于较高温度(如 177℃)混合环氧化物和含羟基的物质，然后冷却至较低温度(如约 120℃)，可以制得预混物。固化剂宜在低于任一固化剂的熔点或活化温度的温度下加入环氧组合物。

在连续制备过程中，本发明的环氧组合物在如上所述的挤出机中混合，例如双螺杆挤出机，该挤出机带有静态搅拌器和合适的出料孔(即薄膜模头、挤片模头、异形材模头等)，如果合适的话，还带有收束辊和卷绕辊。收束辊的线速度可根据输出形式适当调整。

本发明的环氧组合物可根据需要用于粘合剂、密封剂或涂层。它可粘合到各种基材上，基材包括但不限于聚合物材料、金属、玻璃、陶瓷、纤维素材料等。基材可具有任何形式，包括但不限于膜、箔、泡沫、织物、带底涂层的金属表面、上瓷金属表面等。

一般地，环氧组合物可用上述任何方法施涂到单个基材上，一旦施涂完毕，可加热来引发含环氧化物的材料的固化过程。或者，本发明的环氧组合物可以未固化状态施涂到上述任何基材上，并在实际使用之前的一段时间内保持未固化状态。

环氧组合物的固化开始于环氧组合物受到热能，即受热。完全固化环氧组合物所需热量取决于诸如所用热固化剂、固化剂用量、组合物厚度等因素。在约 50-350℃的温度范围内，受热时间可以是 0.01-30 分钟或更长，宜为约 1-10 分钟，但根据具体所用固化剂也可采用不同的温度。宜用炉子固化本发明的环氧组合物，但感应加热和辐射加热也是合适的。

IV. 制品

含上述环氧组合物的制品很容易用多种方法制备。例如，环氧组合物的各组分可如上所述熔融混合，然后用各种不同的方法形成所需形状。例如，环氧组合物可以用热刮涂器涂布到剥离衬垫上。或者，环氧组合物各组分可以在挤出机中混合，然后从具有所需形状的模头中挤出，得到环氧组合物成形条，即具有所需截面形状的条。所述组合物也可形成长棒形、短棒形、枕形等，然后送入热熔涂布机。组合物也可以块状提供，压入涂布机或施涂器。如果需要，可用加热方法改进流动特性。组合物还可以制成糊状，用以施涂在表面上。

环氧组合物还可(以液体涂层或挤出形状，如膜)与一个或多个其他材料层结合形成各种制品。其他合适的层包括但不限于下面要讨论的层。

A. 粘合剂层

除了上述可用作粘合剂的环氧组合物外，本发明含环氧化物的制品还可在环氧组合物的任一面上包含一层或多层粘合剂层。应当指出，所述一层或多层粘合剂层可包含上述填充材料。

所述一层或多层粘合剂层可以是本领域已知的任何合适的粘合剂。如果存在粘合剂层，它宜为可压力活化、可热活化，或者可压力和热活化的粘合剂。合适的粘合剂层组合物包括但不限于：基于(甲基)丙烯酸酯、橡胶/树脂、环氧化物、氨基甲酸酯或它们的组合的粘合剂组合物。粘合剂层可施加在环氧组合物层的外表面上，具体方法可以是在表面上涂布溶液、水基、全固体或热熔的粘合剂，然后干燥、固化或冷却以形成粘合剂层，例如压敏粘合剂层。粘合剂层还可以施涂在环氧化物层上作为转移粘合剂，即在剥离衬垫上形成的压敏粘合剂层。粘合剂层的粘合剂组合物可包含的添加剂包括但不限于：增粘剂、增塑剂、填料、抗氧化剂、稳定剂、颜料、扩散材料、固化剂、纤维、纤维增强剂(其形式是纺织、无纺、针织或单向织物)、长丝和溶剂。

对有用的压敏粘合剂的一般叙述可参见 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 13, Wiley-Interscience Publishers(New York, 1988)。对有用压敏粘合剂的其他叙述可参见 Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 1, Interscience Publishers (New York, 1964)。

在本发明的一种实施方式中，本发明含环氧组合物的制品包含一层环氧组合物层和至少一层粘合剂层，其中所述至少一层粘合剂层以连续或不连续涂层

的形式存在于环氧组合物层的外表面上。如果所述粘合剂层是不连续涂层，粘合剂层可以是沿环氧组合物层的外表面分布的点状、块状、三角形、线形或任何其他形状。

B．剥离衬垫

如上所述，本发明的环氧组合物可与一层或多层剥离衬垫结合，以保护环氧组合物的外表面。剥离衬垫在本领域是众所周知的，任何已知的剥离衬垫均可用于本发明。一般地，剥离衬垫包含膜或纸质基材，它们任选涂有剥离材料，如硅氧烷或碳氟材料。合适的膜基材包括但不限于聚乙烯、经取向的聚酯(如聚对苯二甲酸乙二酯)和经取向的聚丙烯。

适用于本发明的市售剥离衬垫包括但不限于：涂有硅氧烷的纸，涂有硅氧烷的膜(如聚酯膜)。合适的剥离衬垫的例子包括但不限于：Akrosil Europe (Huerlen, Netherlands) 和 International Paper (Menasha, WI) 以商品名 AKROLSIL™销售的剥离衬垫，例如产品名称为 Paper Liner ZG-3223 和 Paper Liner SBL 60 SC SILOX F1U/F4B 的产品；以及 Daubert Coated Products, Inc.(Dixon, IL)销售的剥离衬垫。

C．其他可能的层

其他附加层包括但不限于聚合物膜、金属箔、纸、泡沫片和织物，如含纤维的网。所述一种或多种其他层可用上述压敏粘合剂或环氧组合物本身粘合到环氧组合物层上。其他附加层包括以下各层。

i．纤维增强层

本发明环氧组合物中可加入纺织织物或无纺网或粗布，可以包埋在组合物中，也可以层压在含环氧化物层的外表面上。织物或网可用粘合剂或热层压技术层压在环氧化物层上，且可以插入两个环氧化物层之间。据发现，加入无纺织物有助于控制环氧化物层的流动性。纺织织物或无纺网还可赋予含环氧化物层以强度，以使其具有更好的加工性能。

ii．永久粘附的膜基材

本发明含环氧组合物的制品还可包含热塑性膜。较好是，所述热塑性膜在

可能处于的温度下皆具有尺寸稳定性，不论是将含环氧化物的可熔融流动的片材施加到基材上，例如将片材加热到使含环氧化物的片材物质流动和/或热固化所需的温度，还是在施涂之后，例如受到低温、阳光照射等。有用的膜包括但不限于聚氨酯膜、取向聚酯膜、聚酰亚胺膜、聚烯烃膜等。所述膜可用来为油漆提供光滑的表面，或在含环氧化物的涂层或层粘结到表面上后作为最终表面。

也可以采用热固性膜。热固性膜的例子包括但不限于由上述已经交联的环氧组合物制得的膜、其他常规的环氧化物膜等。

热固性膜和热塑性膜在它们所处环境温度下应当保持尺寸的稳定性。尺寸稳定性是指在其使用温度下，特别是当含环氧化物的层在约 120-200℃的温度进行 20-40 分钟的热固化循环时，膜能够保持足够整体性，以使得这些膜不会熔融和流动。此外，将膜加热至环氧化物层能够流动的温度然后再冷却时，这些膜不会起皱。膜具有足够的整体性还能防止含环氧化物层中夹带的空气气泡吹破膜而引起缺陷。膜层压到含环氧化物的层并加热到将环氧化物层粘结到表面上所需的温度时，膜的纵向和横向收缩率宜小于约 5%，更宜小于约 3%，最好小于约 2%。在极好的实施方式中，膜受热后的收缩率小于 1%。

本发明如上所述，并将通过以下实施例进一步说明，所有这些决不能理解为对本发明范围的限制。相反，应当清楚地看到，本发明还有其他各种实施方式、改进形式和等同形式，在阅读本说明书之后，本领域的技术人员不难明白它们都在本发明的主旨和/或权利要求书所限定的范围之内。

测试方法

以下测试方法用来测定示例性的未固化和经固化的环氧组合物及其制品的物理性质。

环氧组合物的测试方法

45° 流动性测试

如下清洁电涂覆(E-涂覆)有 ED 5100 电沉积漆的金属板(购自 ACT Laboratories, Inc., Hillsdale, MI 的板)：用 50%异丙醇水溶液喷淋其漆面，然后抹干，干燥足够长的时间以确保彻底干燥。将要测试的样品(大小通常为 14.5mm x 25.4mm)轻轻附着到 E-涂覆板上，使样品的窄边对准板。然后将板放在 177

℃的炉子中 20 分钟，板倾斜 45°，另有说明除外。然后将样品从炉子中取出，让其冷却至室温。测定样品相对于其初始位置流动的距离(单位为 mm)，作为流动性的量度。

实施例

以下实施例采用下面的材料术语表中所示材料进行。

材料术语表

环氧化物 1－EPON™ 828 － 液态的双酚 A 二缩水甘油醚，环氧当量(EEW)为 185-192，购自 Resolution, Houston, TX;

环氧化物 2 － 改性双酚 A 环氧树脂，根据美国专利 5,407,978 中实施例 1 部分 A 制备，其 EEW 为 1000-1150;

环氧化物 3－改性双酚 A 环氧树脂，根据美国专利 5,407,978 中实施例 1 部分 A 制备，其 EEW 为 750-950;

HFC 1 － DURITE™ SD-7280 － 含羟基的芳族化合物，OH 当量为 105，官能度约为 7，分子量为 735，购自 Borden Chemical, Inc., Louisville KY;

HFC 2 － DURITE™ SD-1702 － 含羟基的芳族化合物，OH 当量为 105，官能度约为 5.8，分子量为 609，购自 Borden Chemical, Inc., Louisville KY;

HFC 3 － DURITE™ SD-1731 － 含羟基的芳族化合物，OH 当量为 105，官能度约为 4.8，分子量为 604，购自 Borden Chemical, Inc., Louisville KY;

CUREZOL™ 2MZ-Azine － 取代咪唑，熔点为 247-251℃的固体粉末，购自 Air Products and Chemicals, Allentown, PA;

CUREZOL™ 2PHZ-S － 取代咪唑，熔点为 213-255℃的固体粉末，购自 Air Products and Chemicals, Allentown, PC;

AMICURE™ CG-1200 － 双氰胺 － 熔点为 206℃的固体粉末，购自 Air Products and Chemicals, Allentown, PA;

OMICURE™ U-35 － 异佛尔酮双二甲基脲 － 熔点为 202-212℃的固体粉末，购自 CVC Specialty Chemicals, Inc., Maple Shade, NJ;

OMICURE™ U-52 － 4,4'-亚甲基二(苯基二甲基脲) － 熔点为 220-230℃的固体粉末，购自 CVC Specialty Chemicals, Inc., Maple Shade, NJ;

DYNAPOL™ S1402 － 羟基官能的无定形支链共聚酯，Tg=-12℃，购自 Huels

AG (Creanova Specialties), Marl Germany。

ELVAX™ 40W — 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物，含 40%醋酸乙烯酯，熔体流动指数为 56 分克/分钟，购自 DuPont Company Polymer Products, Wilmington, DE。

ELVALOY™ 741 — 乙烯-一氧化碳-醋酸乙烯酯共聚物，熔体流动指数为 35 克/10 分钟，购自 DuPont Company Polymer Products, Wilmington, DE。

实施例 1-3 和比较例 C1-C2

用下表 1 所列组分制备环氧组合物。将固化剂(2MZ-Azine 和 DICY)之外的所有组分按表 1 所示量加入小型铝容器。将容器放在 177℃的电动空气对流炉中 1-2 小时，直至所有组分都熔融。将容器从炉子中取出后，立即用压舌板手动搅拌混合物，形成均匀混合物。将混合物冷却到室温，然后在 121℃的电动空气炉中再加热 1-2 小时。将容器从炉子中取出后，用压舌板手动搅拌固化剂。接着在 15.2cm 宽的手涂涂布机上将组合物涂布在两个涂有硅氧烷剥离层的聚酯膜之间，形成片材。涂层厚度取决于涂布机的设置，随着设置变化和聚酯膜的变化而有一些变化。取下涂有硅氧烷的聚酯膜，测定片材的流动保持率(%FR)。测定结果列于表 2。

表 1

组分	组合物 -重量份(pbw)				
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 C1	比较例 C2
DYNAPOL™ S1402	59	60	60	59	60
环氧化物 1	15	15	15	15	15
环氧化物 2	15	0	0	15	0
环氧化物 3	0	15	15	0	15
HFC1	0.39	0.5	1.0	0	0
DICY	0	7	7	0	7
CUREZOL™ 2MZ-Azine	7	3	3	7	3

表 2

测定参数	测定结果				
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 C1	比较例 C2
初始流动性 -mm	47	42	31	73	97
38℃ 7 天后的%FR	115	117	87	3	72
38℃ 14 天后的%FR	104	112	74	0	4
25℃ 90 天后的%FR	—	95	45	—	4
厚度 -mm	1.6	1.6	1.5	1.6	1.5

实施例 4-15 和比较例 C3

根据实施例 1 所述方法制备环氧组合物，不同的是采用 50 重量份环氧化物 1、50 重量份环氧化物 2、23.35 重量份 CUREZOL™ 2MZ-Azine 固化剂，并根据表 3 所示改变羟基官能的化合物(HFC)的用量和类型。制得环氧组合物片的厚度约为 1.1mm。让组合物老化，然后测定其流动保持率。结果列于表 3。

表 3

实施例	HFC 用量 (重量份)			厚度 (mm)	初始流动性 (mm)	38℃ 7 天后的%FR	38℃ 14 天后的%FR
	HFC1	HFC2	HFC3				
4	1.00	0	0	1.1	48	146	165
5	2.00	0	0	1.2	48	140	146
6	4.00	0	0	1.1	45	78	44
7	8.00	0	0	1.3	40	0	0
8	0	0.83	0	1.2	52	110	117
9	0	1.66	0	1.2	61	82	80
10	0	3.31	0	1.2	54	44	28
11	0	6.63	0	1.2	47	0	0
12	0	0	0.69	1.1	68	54	66
13	0	0	1.37	1.1	62	58	60
14	0	0	2.74	1.1	56	23	4
15	0	0	5.49	1.2	53	0	0
C3	0	0	0	1.1	103	0	0

实施例 16-18 和比较例 C4

根据实施例 4 制备实施例 16 和 17 的组合物，不同的是 HFC 为双酚 A(购自 Shell Chemical Co., Deer Park, TX)。实施例 18 采用 HFC1，而比较例 C4 不用 HFC。下表 4 列出了 HFC 的量(用量-重量份)，以及在各种老化条件下流动保持率的测定结果。

表 4

实施例	用量(重量份)	厚度(mm)	初始流动性(mm)	老化后的%FR				
				室温下 14 天	室温下 30 天	38℃下 4 天	38℃下 7 天	38℃下 14 天
16	0.23	0.94	88	76	53	64	38	0
17	0.62	0.98	91	64	20	48	1	0
18	1.30	0.94	48	94	117	65	81	71
C4	0	0.90	91	77	55	58	29	0

实施例 19-34 和比较例 C5-C8

根据实施例 4 制备环氧组合物，不同的是改变 HFC1 的量，且用表 3 所示 22 重量份不同的固化剂(以 100 重量份环氧化物计)。比较例 C5-C8 不用 HFC。

表 5

实施例	HFC1 (重量份)	固化剂	厚度 (mm)	初始流动性 (mm)	38℃ 7天后的%FR	38℃ 14天后的%FR
C5	0	2MZ Azine	0.9	95	0	0
19	1.0	2MZ Azine	0.9	42	152	167
20	2.0	2MZ Azine	1.0	41	141	141
21	4.0	2MZ Azine	1.0	37	43	30
22	8.0	2MZ Azine	0.9	33	0	0
C6	0	CUREZOL™ 2PHZ-S	0.9	114	69	0
23	1.0	CUREZOL™ 2PHZ-S	0.92	55	155	24
24	2.0	CUREZOL™ 2PHZ-S	0.9	58	121	19
25	4.0	CUREZOL™ 2PHZ-S	0.9	63	35	0
26	8.0	CUREZOL™ 2PHZ-S	0.9	64	0	0
C7	0	OMICURE™ U-52	0.9	68	129	96
27	1.0	OMICURE™ U-52	0.9	44	116	102
28	2.0	OMICURE™ U-52	0.9	35	151	103
29	4.0	OMICURE™ U-52	0.9	45	84	58
30	8.0	OMICURE™ U-52	1.0	50	40	0
C8	0	OMICURE™ U-35	0.9	262	84	87
31	1.0	OMICURE™ U-35	1.0	234	79	92
32	2.0	OMICURE™ U-35	1.0	160	131	121
33	4.0	OMICURE™ U-35	1.0	184	86	85
34	8.0	OMICURE™ U-35	0.9	202	67	54

表 2-5 中的数据表明，含有羟基芳族化合物的组合物老化后的流动保持率明显提高了。

实施例 35-42

根据实施例 1 所述程序制备含有其他热塑性聚合物的环氧组合物，采用 50

重量份环氧化物 1、50 重量份环氧化物 2、200 重量份热塑性聚合物、10 重量份 2MZ-Azine 固化剂和 0.83 重量份 HFC1。如表 6 所示，热塑性聚合物是 DYNAPOL™ S1402 聚酯、ELVAX™ 40W EVA 共聚物、ELVALOY™ 741 EVA 共聚物，或者聚酯与 EVA 共聚物的共混物。实施例 40-42 还包含 10 重量份 Foral 85，购自 Hercules Chemical Co.的烃类增粘剂。然后测定所得片材在 38℃老化 7 天后的流动保持率。测定结果列于下表 6。

表 6

实施例	热塑性聚合物		厚度 (mm)	初始流动性 (mm)	38℃ 7 天后的%FR
	类型	份			
35	DYNAPOL™ S1402	60	1.6	89	80
36	ELVAX™ 40W	60	1.6	5	40
37	ELVALOY™ 741	60	1.7	4	75
38	DYNAPOL™ S1402	40	1.6	50	74
	ELVAX™ 40W	20			
39	DYNAPOL™ S1402	40	1.6	42	67
	ELVALOY™ 741	20			
40	DYNAPOL™ S1402	60	1.6	114	90
41	ELVAX™ 40W	60	1.7	8	75
42	ELVALOY™ 741	60	1.6	4	100

表 6 所示数据表明，热塑性聚合物是本发明环氧组合物的有用添加剂，它不会对组合物的流动保持性产生负面影响。

尽管已经结合具体的实施方式对本发明进行了详细描述，但本领域的技术人员理解前面的叙述之后，不难想到这些实施方式的替代形式、变化形式和等同形式。因此，本发明的范围应由权利要求书及其等同范围来定。