



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112281237 A

(43) 申请公布日 2021.01.29

(21) 申请号 202011219644.1

(22) 申请日 2020.11.03

(71) 申请人 北京复维新材料科技有限公司  
地址 101300 北京市顺义区香沁园小区2号  
楼5层606房

(72) 发明人 郭海军

(74) 专利代理机构 北京悦和知识产权代理有限公司 11714  
代理人 司丽春

(51) Int. Cl.

D01F 6/46 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

D01F 11/06 (2006.01)

D06M 10/00 (2006.01)

D06M 101/20 (2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及纤维生产技术领域,具体涉及一种高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维及其制备方法。所述纤维原料包括以下组分:UHMWPE粉、紫外光敏剂、交联剂、硅烷偶联剂以及溶剂;所述紫外光敏剂与UHMWPE粉的质量比为0.2%~0.5%:1;所述交联剂与UHMWPE粉的质量比为0.1%~1%:1;所述硅烷偶联剂与UHMWPE粉的质量比为0.05%~0.5%:1;所述溶剂与UHMWPE粉的质量比为1:5%~15%。本发明提供的纤维,可以有效控制UHMWPE大分子交联区域以及交联点密度,同时适用于干法和湿法凝胶纺丝工艺,制备的超高分子量聚乙烯纤维均具有高模量和抗蠕变性能。而且当原料中添加含氟聚合物后,进一步提高了超高分子量聚乙烯纤维的抗蠕变性能。

1. 一种高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维,其特征在于,超高分子量聚乙烯纤维原料包括以下组分:UHMWPE粉、紫外光敏剂、交联剂、硅烷偶联剂以及溶剂;所述紫外光敏剂与UHMWPE粉的质量比为0.2%~0.5%:1;所述交联剂与UHMWPE粉的质量比为0.1%~1%:1;所述硅烷偶联剂与UHMWPE粉的质量比为0.05%~0.5%:1;所述溶剂与UHMWPE粉的质量比为1:5%~15%。

2. 根据权利要求1所述的高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维,其特征在于,超高分子量聚乙烯纤维原料还包括含氟聚合物,所述含氟聚合物与UHMWPE粉的质量比为0.05%~0.2%:1。

3. 一种高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维,其特征在于,超高分子量聚乙烯纤维原料包括以下组分:UHMWPE粉、紫外光敏剂、交联剂、硅烷偶联剂含氟聚合物以及溶剂;所述紫外光敏剂与UHMWPE粉的质量比为0.05%~0.2%:1;所述交联剂与UHMWPE粉的质量比为0.1%~0.5%:1;所述硅烷偶联剂与UHMWPE粉的质量比为0.05%~0.2%:1;所述含氟聚合物与UHMWPE粉的质量比为0.05%~0.2%:1;所述溶剂与UHMWPE粉的质量比为1:6%~12%。

4. 根据权利要求2或3所述的高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维,其特征在于,所述含氟聚合物为一个或多个氟代烯烃的共聚物、氟代烯烃与其他烯烃的共聚物中的一种或多种。

5. 根据权利要求4所述的高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维,其特征在于,所述含氟聚合物为偏氟乙烯,四氟乙烯或六氟丙烯的二元共聚物、偏氟乙烯,四氟乙烯和六氟丙烯的三元共聚物、偏氟乙烯,四氟乙烯或六氟丙烯与乙烯的共聚物、偏氟乙烯,四氟乙烯或六氟丙烯与丙烯的共聚物中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维,其特征在于,UHMWPE粉的分子量为80~1000万。

7. 一种制备高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维的湿法工艺,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将权利要求1~6任意一项所述的高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维原料的各个组分混合溶解,形成UHMWPE纺丝溶液;

(2) 使用纺丝机进行纺丝;

(3) 萃取剂萃取,得到初生纤维;

(4) 将初生纤维在干燥箱内进行紫外光辐射;紫外光的波长为200~300nm;紫外光的强度大于 $500\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ;辐射时间为20s~15min。

8. 根据权利要求7所述的制备高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维的湿法工艺,其特征在于,步骤(1)所用溶剂为矿物油、煤油、蓖麻油中的一种或多种;步骤(2)萃取剂为二氯甲烷、碳氢清洗剂、溶剂汽油、三氟乙烷、二甲苯、四氯乙烯的一种或多种。

9. 一种制备高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维的干法工艺,其特征在于,包括以下步骤:

(一) 将权利要求1~6任意一项所述的高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维原料的各个组分混合溶解,形成UHMWPE纺丝溶液;

(二) 使用纺丝机进行纺丝:从喷丝头毛细孔中挤出的纺丝溶液进入纺丝甬道,得到初

生纤维；

(三)然后在纺丝甬道下部或出纺丝甬道后进行紫外光辐照；紫外光的波长为200~300nm；紫外光的强度大于 $3000\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ；辐射时间为5s~30s。

10.一种高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维，其特征在于，将权利要求7~9任意一项所述的经紫外光辐射后的纤维，进行3~4级热拉伸，拉伸温度110~150度，总拉伸倍率5~10倍，即得。

## 一种高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纤维生产技术领域,具体涉及一种高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 超高相对分子质量聚乙烯(UHMWPE)纤维,又称高强高模聚乙烯纤维。自20世纪70年代起,UHMWPE纤维发展迅速,与芳纶、碳纤维一起并称为世界三大高性能纤维。UHMWPE纤维是目前世界上比强度和比模量最高的纤维,且质量较轻,具有化学稳定性好、耐酸碱、耐候性、抗紫外线、耐磨性、耐弯曲、耐张力疲劳和抗冲击等优异性能。因此,UHMWPE纤维广泛应用于安全防护、国防装备、航空航天、海洋渔业及体育器材等领域。

[0003] 但是,由于UHMWPE纤维是一种非极性聚烯烃纤维,纤维的分子链结构属于简单的伸直链,分子间无氢键作用,且范德华力只有色散力,大分子间作用力弱,在受到应力长期作用时,易发生持续的不可恢复的形变、甚至最终导致断裂的蠕变行为,从而在很大程度上限制了纤维的应用范围。因此,如何增强UHMWPE纤维的抗蠕变性能,从而扩大纤维的应用领域进一步实现真正产业化,具有重要的意义。

[0004] 目前,在UHMWPE纤维中引入交联结构,是提升UHMWPE纤维的抗蠕变性能的有效方法之一,也是本领域的重点研究方向。公布号为CN104695038A的发明专利公开了一种耐热抗蠕变超高分子量聚乙烯恒强纤维的制备方法,该方法是在超高分子量聚乙烯基体中加入石墨烯、引发剂和交联剂,使物理交联和化学交联相结合。该方法中石墨烯提高UHMWPE大分子物理交联点的密度,可在一定程度上提高UHMWPE纤维的物理机械性能,同时化学交联形成交联网状结构,从而改善纤维的抗蠕变性能。但这种方法中石墨烯的添加改变了纺丝熔体的流体特性,不利于后续的纺丝加工,石墨烯本身也并不提升纤维的强度,是纤维结构中的缺陷结构。而且该方法中化学交联过程难以控制交联点密度,交联后UHMWPE大分子质量急剧增加,由线性转变为体型结构,后续取向拉伸的过程中,因内应力过大导致稳定性下降。因此,需对现有技术进一步完善。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,有必要针对上述的问题,提供一种高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维及其制备方法,能够有效控制UHMWPE大分子交联区域以及交联点密度,制备出的UHMWPE纤维具有高模量、抗蠕变、抗拉伸等性能,并适用后续凝胶纺丝加工工艺。

[0006] 为实现上述目的,本发明采取以下的技术方案:

[0007] 第一方面,本发明提供一种高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维,超高分子量聚乙烯纤维原料包括以下组分:UHMWPE粉、紫外光敏剂、交联剂、硅烷偶联剂以及溶剂;所述紫外光敏剂与UHMWPE粉的质量比为0.2%~0.5%:1;所述交联剂与UHMWPE粉的质量比为0.1%~1%:1;所述硅烷偶联剂与UHMWPE粉的质量比为0.05%~0.5%:1;所述溶剂与UHMWPE粉的质量比为1:5%~15%。

[0008] 进一步的,在上述高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维中,超高分子量聚乙烯纤维原料还包括含氟聚合物,所述含氟聚合物与UHMWPE粉的质量比为0.05%~0.2%:1。

[0009] 进一步的,在原料组成包括含氟聚合物时,可以显著降低紫外光敏剂、交联剂和硅烷偶联剂的用量。本发明还提供了一种高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维,超高分子量聚乙烯纤维原料包括以下组分:UHMWPE粉、紫外光敏剂、交联剂、硅烷偶联剂含氟聚合物以及溶剂;所述紫外光敏剂与UHMWPE粉的质量比为0.05%~0.2%:1;所述交联剂与UHMWPE粉的质量比为0.1%~0.5%:1;所述硅烷偶联剂与UHMWPE粉的质量比为0.05%~0.2%:1;所述含氟聚合物与UHMWPE粉的质量比为0.05%~0.2%:1;所述溶剂与UHMWPE粉的质量比为1:6%~12%。

[0010] 进一步的,在上述高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维中,超高分子量聚乙烯纤维原料还包括其他助剂。

[0011] 优选的,在上述高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维中,超高分子量聚乙烯纤维原料还包括抗氧化剂,所述抗氧化剂包括但不限于抗氧化剂1010、抗氧化剂B225、维生素E的一种或多种。

[0012] 进一步的,在上述高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维中,所述紫外光敏剂包括但不限于二苯甲酮及其衍生物、过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、Irgacure651中的一种或多种。

[0013] 进一步的,在上述高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维中,所述交联剂包括但不限于三烯丙基三聚异氰酸酯(TAIC)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧化甘油三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、乙氧化双酚A二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯中的一种或多种。

[0014] 进一步的,在上述高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维中,所述硅烷偶联剂包括但不限于乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三叔丁基过氧硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、Y-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷中的一种或多种。

[0015] 进一步的,在上述高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维中,所述含氟聚合物为一个或多个氟代烯烃的共聚物、氟代烯烃与其他烯烃的共聚物中的一种或多种。

[0016] 优选的,在上述高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维中,所述含氟聚合物为偏氟乙烯,四氟乙烯或六氟丙烯的二元共聚物、偏氟乙烯,四氟乙烯和六氟丙烯的三元共聚物、偏氟乙烯,四氟乙烯或六氟丙烯与乙烯的共聚物、偏氟乙烯,四氟乙烯或六氟丙烯与丙烯的共聚物中的一种或多种。

[0017] 进一步的,在上述高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维中,UHMWPE粉的分子量为80~1000万。

[0018] 优选的,在上述高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维中,UHMWPE粉的分子量为200~600万。

[0019] 第二方面,本发明提供一种制备高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维的湿法工艺,包括以下步骤:

[0020] (1)将上述的高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维原料的各个组分混合溶解,形成UHMWPE纺丝溶液;

[0021] (2) 使用纺丝机进行纺丝；

[0022] (3) 萃取剂萃取，得到初生纤维；

[0023] (4) 将初生纤维在干燥箱内进行紫外光辐射；紫外光的波长为200~300nm；紫外光的强度大于 $500\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ；辐射时间为20s~15min。

[0024] 进一步的，在上述制备高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维的湿法工艺中，所用溶剂为矿物油、煤油、蓖麻油中的一种或多种；萃取所用的萃取剂为二氯甲烷、碳氢清洗剂、溶剂汽油、三氟乙烷、二甲苯、四氯乙烯中的一种或多种。

[0025] 进一步的，在上述制备高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维的湿法工艺中，紫外光的灯源包括但不限于高压汞灯、低压汞灯以及紫外光发生器。

[0026] 进一步的，在上述制备高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维的湿法工艺中，步骤(2) 纺丝时，喷丝板与纺丝凝固浴间的距离小于15mm。

[0027] 第三方面，本发明提供一种制备高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维的干法工艺，包括以下步骤：

[0028] (一) 将上述的高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维原料的各个组分混合溶解，形成UHMWPE纺丝溶液；

[0029] (二) 使用纺丝机进行纺丝：从喷丝头毛细孔中挤出的纺丝溶液进入纺丝甬道，得到初生纤维；

[0030] (三) 然后在纺丝甬道下部或出纺丝甬道后进行紫外光辐照；紫外光的波长为200~300nm；紫外光的强度大于 $3000\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ；辐射时间为5s~30s。

[0031] 进一步的，在上述制备高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维的干法工艺中，所用溶剂为十氢萘。

[0032] 进一步的，在上述制备高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维的干法工艺中，紫外光的灯源包括但不限于高压汞灯、低压汞灯以及紫外光发生器。

[0033] 进一步的，在上述制备高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维的干法工艺中，紫外辐照时单丝纤度(干态)小于100d。

[0034] 优选的，在上述制备高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维的干法工艺中，紫外辐照时单丝纤度(干态)小于50d。

[0035] 第四方面，本发明提供一种高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维，将上述干法工艺或湿法工艺中经紫外光辐射后的纤维，进行3~4级热拉伸，拉伸温度110~150度，总拉伸倍率5~10倍，即得。

[0036] 本发明的有益效果为：

[0037] (1) 本发明提供的高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维，原料中包括紫外光敏剂、交联剂和硅烷偶联剂。紫外光敏剂吸收紫外线后产生激发，形成自由基，自由基夺取UHMWPE大分子上的氢，形成大分子自由基，大分子自由基可互相耦合产生交联，亦可向多官能度交联剂和硅烷偶联剂分子转移，引发交联反应，从而有效控制UHMWPE大分子交联区域以及交联点密度。

[0038] (2) 本发明提供的高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维，原料中还包括含氟聚合物，在引入含氟聚合物后，有效改善了UHMWPE熔体的流动性能。同时，紫外光引发的交联反应主要在材料表面区域，引入含氟聚合物后，含氟聚合物可以在纤维生产、拉伸的过程中

“促使”光敏剂、交联剂和硅烷偶联剂移至材料表面区域,因此制备的超高分子量聚乙烯纤维不仅具有优异的性能,还可以明显降低光敏剂、交联剂和硅烷偶联剂的使用量,节省成本且环保。

[0039] (3) 本发明提供的高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维,同时适用于干法和湿法凝胶纺丝工艺,可根据实际生产需求选择合适的制备方法。

[0040] (4) 本发明提供的超高分子量聚乙烯纤维干法和湿法凝胶纺丝工艺,制备的超高分子量聚乙烯纤维均具有高模量和抗蠕变性能。而且当原料中添加含氟聚合物后,进一步提高了超高分子量聚乙烯纤维的抗蠕变性能。

[0041] (5) 本发明提供的高模量抗蠕变UHMWPE纤维,适用于对模量和蠕变性能有较高要求的抗冲击防护材料、高性能绳缆、渔业绳网等领域。同时本申请提供的UHMWPE纤维具有较高的纤维硬度,有利于提高纤维的耐磨性、耐切割性和导热性能,亦适用于耐磨材料、防切割材料和导热织物等领域的应用。

### 具体实施方式

[0042] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例,对本发明的技术方案作进一步清楚、完整地描述。需要说明的是,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0043] 实施例1

[0044] 一种超高分子量聚乙烯纤维

[0045] 原料为:10份UHMWPE粉(分子量420万),90份矿物油,0.02份抗氧剂1010,0.04份二苯甲酮;

[0046] 制备方法:

[0047] (1) 将上述的高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维原料的各个组分混合溶解,形成UHMWPE纺丝溶液;

[0048] (2) 使用纺丝机进行纺丝;

[0049] (3) 二氯甲烷萃取,得到初生纤维;

[0050] (4) 初生纤维在干燥箱内进行紫外光辐照,紫外光强度 $1500\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ,辐照时间8.5min;紫外波长为200nm;

[0051] (5) 4级热拉伸,拉伸温度110-155度,总拉伸倍率5倍,即得。

[0052] 实施例2

[0053] 原料为:10份UHMWPE粉(分子量420万),90份矿物油,0.02份抗氧剂1010,0.02份二苯甲酮,0.015份过氧化苯甲酰,0.08份TAIC;

[0054] 制备方法:

[0055] (1) 将上述的高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维原料的各个组分混合溶解,形成UHMWPE纺丝溶液;

[0056] (2) 使用纺丝机进行纺丝;

[0057] (3) 二氯甲烷萃取,得到初生纤维;

[0058] (4) 初生纤维在干燥箱内进行紫外光辐照,紫外光强度 $1500\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ,辐照时间

9min;紫外波长为200nm;

[0059] (5) 4级热拉伸,拉伸温度110-155度,总拉伸倍率5倍,即得。

[0060] 实施例3

[0061] 原料为:10份UHMWPE粉(分子量420万),90份矿物油,0.02份抗氧剂1010,0.02份二苯甲酮,0.015份过氧化苯甲酰,0.06份TAIC,0.04份乙烯基三乙氧基硅烷;

[0062] 制备方法同实施例2。

[0063] 实施例4

[0064] 原料为:7份UHMWPE粉(分子量680万),93份十氢萘,0.02份抗氧剂1010,0.03份二苯甲酮,0.06份TAIC,0.03份乙烯基三乙氧基硅烷;

[0065] 制备方法:

[0066] (一)将上述的高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维原料的各个组分混合溶解,形成UHMWPE纺丝溶液;

[0067] (二)使用纺丝机进行纺丝:从喷丝头毛细孔中挤出的纺丝溶液进入纺丝甬道,得到初生纤维;

[0068] (三)然后在纺丝甬道下部或出纺丝甬道后进行紫外光辐照;紫外光的波长为200nm;紫外光的强度为 $4200\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ;辐射时间为2s。

[0069] (四)4级热拉伸,拉伸温度110-155度,总拉伸倍率5倍,即得。

[0070] 实施例5

[0071] 原料为:10份UHMWPE粉(分子量420万),90份矿物油,0.02份抗氧剂1010,0.01份二苯甲酮,0.02份TAIC,0.01份乙烯基三乙氧基硅烷,0.015份六氟丙烯与乙烯的共聚物;

[0072] 制备方法:

[0073] (1)将上述的高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维原料的各个组分混合溶解,形成UHMWPE纺丝溶液;

[0074] (2)使用纺丝机进行纺丝;

[0075] (3)二氯甲烷萃取,得到初生纤维;

[0076] (4)初生纤维在干燥箱内进行紫外光辐照,紫外光强度 $1800\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ,辐照时间7.5min;紫外波长为200nm;

[0077] (5)4级热拉伸,拉伸温度110-155度,总拉伸倍率5倍,即得。

[0078] 对比例1

[0079] 一种超高分子量聚乙烯纤维

[0080] 原料为:10份UHMWPE粉(分子量420万)、90份矿物油,0.02份抗氧剂1010;

[0081] 制备方法:

[0082] (1)将上述的高模量抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维原料的各个组分混合溶解,形成UHMWPE纺丝溶液;

[0083] (2)使用纺丝机进行纺丝;

[0084] (3)二氯甲烷萃取,得到初生纤维;

[0085] (4)4级热拉伸,拉伸温度为110-155度,总拉伸倍率5倍,即得。

[0086] 实验数据

[0087] 将上述各个实施例制备的超高分子量聚乙烯纤维分别进行力学性能测试,测试方

法为GBT 19975-2005,结果如表1所示。

[0088] 表1

组别	拉伸断裂强度 (g/d)	杨氏模量 (g/d)	20%破断力的日蠕变量 (%)
对比例 1	36.1	1250	4.208
[0089] 实施例 1	35.5	1340	0.875
实施例 2	35.2	1480	0.632
实施例 3	35.5	1495	0.566
实施例 4	37.2	1480	0.529
实施例 5	36.8	1655	0.357

[0090] 由表1数据可知,与对比例1相比,实施例1~5均具有更好的拉伸断裂强度、更高的杨氏模量以及更低的蠕变量。对比实施例2和实施例1可知,原料中添加交联剂后,制备的纤维具有更高的杨氏模量和更低的蠕变量。对比实施例2和实施例3可知,原料中添加硅烷偶联剂后,进一步的提高了杨氏模量和降低了蠕变量。对比实施例3和4可知,本发明通过湿法纺丝工艺的和干法纺丝工艺制备的超分子聚乙烯纤维,均具有高模量和低蠕变量,这说明本发明制备的超分子聚乙烯纤维可以较好的控制交联度,适用后续的取向拉伸。根据实施例5可知,其20%破断力的日蠕变量仅为0.357%,这说明在原料中添加含氟聚合物可以显著提升纤维的抗蠕变性能。

[0091] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。