(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2020 年 7 月 2 日 (02.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/134735 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 69/48 (2006.01) *C08G 69/28* (2006.01)
C08G 69/26 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/119738

(22) 国际申请日: 2019 年 11 月 20 日 (20.11.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811601770.6 2018年12月26日 (26.12.2018) CN

(71) 申请人: 浙江大学(ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。 浙江新和成特种材料有限公司(ZHEJIANG NHU SPECIAL MATERIALS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省绍兴市杭州湾上虞经济技术开发区纬五路32号, Zhejiang 312369 (CN)。 浙江新和成股份有限公司(ZHEJIANG NHU CO., LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省绍兴市新昌县大道西路418号, Zhejiang 312500 (CN)。

(72) 发明人: 陈志荣(CHEN, Zhirong); 中国浙江省杭州市浙大路38号, Zhejiang 310027 (CN)。 尹红(YIN, Hong); 中国浙江省杭州市浙大路38号, Zhejiang 310027 (CN)。 邓杭军(DENG, Hangjun); 中国浙江省绍兴市杭州湾上虞经济技术开发区纬五路32号, Zhejiang 312369 (CN)。 周贵阳(ZHOU, Guiyang); 中国浙江省绍兴市杭州湾上虞经济技术开发区纬五路32号, Zhejiang 312369 (CN)。 朱丹琪(ZHU, Danqi); 中国浙江省绍兴市杭州湾上虞经济技术开发区纬五路32号, Zhejiang 312369 (CN)。 吴笑笑(WU, Xiaoxiao); 中国浙江省绍兴市杭州湾上虞经济技术开发区纬五路32号, Zhejiang 312369 (CN)。 洪文刚(HONG, Wengang); 中国浙江省绍兴市杭州湾上虞经济技术开发区纬五路32号, Zhejiang 312369 (CN)。

邱贵生(QIU, Guisheng); 中国浙江省绍兴市新昌县大道西路418号, Zhejiang 312500 (CN)。 李其川(LI, Qichuan); 中国浙江省绍兴市新昌县大道西路418号, Zhejiang 312500 (CN)。

(74) 代理人: 北京林达刘知识产权代理事务所（普通合伙）(LINDA LIU & PARTNERS); 中国北京市东城区北三环东路36号北京环球贸易中心C座16层, Beijing 100013 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** SEMI-AROMATIC POLYAMIDE RESIN AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 半芳香族聚酰胺树脂及其制备方法

(57) **Abstract:** Disclosed are semi-aromatic polyamide and a preparation method therefor. The semi-aromatic polyamide is obtained by taking diamine, dibasic acid, and monoacid as main raw materials, and adding a specific end-capping agent for polymerization reaction. The semi-aromatic polyamide prepared in the present invention is good in thermal stability, and has a yellowness index of less than 20, a glass transition temperature of above 90 ° C, and a melting point of above 300 ° C, and can be applied to parts such as vehicle fuel pipelines, and electronic and electrical industries such as LED panels.

(57) 摘要: 本发明公开了一种半芳香族聚酰胺及其制备方法，所述半芳香族聚酰胺是以二元胺、二元酸、一元酸为主要原料，同时加入特定封端剂经聚合反应得到。按本发明制备的半芳香聚酰胺热稳定性良好，黄度指数小于20，玻璃化转变温度在90℃以上，熔点在300℃以上，可应用于汽车燃油管路等零部件、LED板等电子电气行业。

WO 2020/134735 A1

半芳香族聚酰胺树脂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种半芳香族聚酰胺树脂及其制备方法，尤其是提供一种添加特定封端剂的热稳定性半芳香族聚酰胺树脂及其制备方法，其可应用于汽车零部件以及电器零部件，尤其是LED板。

背景技术

聚酰胺又称作尼龙（Nylon），是指大分子主链重复基团中含有酰胺基团（-NHCO-）的高聚物的总称；是工程塑料中产量最大、品种最多、用途最广的品种。脂肪族聚酰胺，例如尼龙6、尼龙66等，虽然其各项综合性能不错，但热性能无法满足高温工作环境的要求，限制了它在高新技术领域的应用。

半芳香族聚酰胺由于在聚酰胺分子链中引入了芳香环，相比较于通用的PA6和PA66，在耐热性、力学性能和吸水率、耐化学性等方面有了长足的提高。半芳香族聚酰胺主要有以下特征：（1）玻璃化转变温度高，具有良好的耐热性能；（2）具有良好的耐热氧老化性能；（3）具有良好的电绝缘性能；（4）吸水率小，制品的尺寸稳定性好。因此，随着近代高科技的迅速发展，半芳香族聚酰胺的应用越来越广泛。半芳香族聚酰胺广泛应用于电气、电子部件、以及汽车部件等领域。具体地，在汽车行业中，发动机室的周边部件(即引擎盖下组件)长期暴露于高温环境（高于120℃），对聚酰胺的长期热稳定性提出了更高的要求；在LED外壳制造过程中，通常需要借助回流焊（SMT）的方法在约260℃下焊接电路板，因此所用聚合物应具有足够的耐热性并能耐受回流焊接而不会起泡，还应具有高UV光稳定性和热稳定性，以及运行条件下良好的长期稳定性。

关于合成聚酰胺的报道已有很多，例如文献GB543843A、US3173898报道了将磷酸、二价磷酸盐类作为聚合过程的催化剂。文献CN1238790报道了采用低于露点30℃的超级干燥气体与含磷的SPP催化剂（2(2'-吡啶基)乙基膦酸或次磷酸盐）一起使用在较低反应温度下显著地提高固相聚合速率，获得PA66高聚物。

文献EP0475400、CA2248123、US2010055455A1报道了通过添加目前公知的热稳定剂、抗氧化剂如受阻酚类制备聚酰胺组合物，提高聚酰胺的热稳定性和抗氧化性，并将其应用于飞机发动机复合部件。

文献EP0827976报道了改进热稳定性的部分芳族聚酰胺组合物，热稳定剂为碱金属卤化物与铜(I)卤化物的混合物，重量比最优选约8:1至约10:1，基于聚酰胺，含铜稳定剂的量为50至约1000ppm。220℃热老化试验表明，添加含铜热稳定剂，机械强度损失50%所需时间相较未添加热稳定剂时延长2~3倍。

文献CN107325548A报道了加入不大于2%质量份的一价或二价铜化合物、脂肪族羧酸铜盐、仲芳香胺以及空间位阻酚类或其中几类混合物做热稳定剂以提高树脂的热稳定性。文献WO2018049808A1、CN103694693A报道了采用受阻酚系、氢醌系、亚磷酸酯系以及取代体、卤化铜、碘化合物等作为PA66聚酰胺组合物的热稳定剂，提高PA66组合物的热稳定性和耐老化性。

文献WO2005/007727A1报道了在聚酰胺中添加单质铁热稳定剂，可在高温下表现出更好的机械性能保留率。文献CN103890040A提出通过添加金属氧化物的方法改性聚酰胺树脂，使得聚酰胺组合物

保持高机械强度、长期耐氧化性、以及高耐热性，主要应用于LED制品。

文献CN101180342A、WO02083345A1、US5744433A和US5154881A报道了常见的聚酰胺低聚物，该聚酰胺低聚物由不同的结构构成，其具有非反应性酚或胺端基，分子量在800~5000g/mol之间，常被用于与聚酰胺树脂共混，可提高聚酰胺树脂的流动性、粘度稳定性、耐水解稳定性。

尽管如此，现有热稳定聚酰胺制备过程仍存在以下问题：

（1）大多数聚酰胺树脂制备所使用的催化剂为无机类亚磷酸、次磷酸及其金属盐化合物，提升聚酰胺热稳定性、耐老化性主要通过添加热稳定剂、抗氧化剂等进行共混制备聚酰胺组合物，制成的制件长时间在高温条件下使用时，催化剂、热稳定剂、抗氧化剂等容易发生迁移，无法实现长期抗氧化、热稳定的目的。

（2）所添加的热稳定剂含有重金属盐，对环境有潜在危害。

（3）添加聚酰胺低聚物会使聚酰胺树脂组合物热变形温度降低，影响其在耐高温领域的使用范围。

因此，可以看出本领域中对于具有优异特性的聚酰胺的研究仍然存在进一步提高的余地。

发明内容

发明要解决的问题

为了解决上述现有技术中存在的问题，本发明的目的在于提供一种半芳香族聚酰胺，其能够保持长期的热稳定性，并且能够避免热稳定剂、抗氧化剂等添加剂在使用过程中发生迁移，同时，也能够避免使用对环境有潜在危害的热稳定性添加剂。

本发明的另一目的在于提供一种能够保持长期热稳定性且热稳定剂、抗氧化剂等不发生迁移的半芳香族聚酰胺的制备方法以及包含所述半芳香族聚酰胺的树脂组合物及其制品。

用于解决问题的方案

本发明人经反复研究发现，在制备半芳香族聚酰胺的聚合反应过程中通过添加特定的封端剂可以解决上述问题。

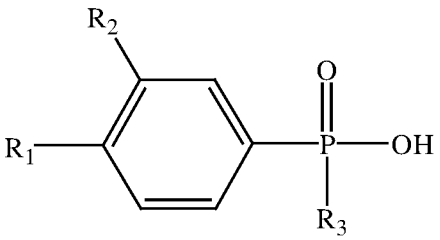
该封端剂包含下述式（I）表示的含反应基团的缩合催化剂和式（II）表示的含反应基团的受阻酚类抗氧化剂的封端剂。其中，发明人发现了，该催化剂不仅能够参与聚合反应过程，提高聚合反应速率，而且自身能够与胺端基反应，反应完成后成为聚合物的含低价膦端基，并且，这样的结构能够带来改进的抗氧化作用；其次，含反应基团的位阻酚抗氧化剂也可与胺端基反应，使得抗氧化剂能够以原位反应的方式均匀分布以及固定在聚合物中，避免受热时产生向表面的迁移而失效的现象。因此，本发明的上述封端剂能够保持聚合物的长期热稳定性也能够避免传统小分子添加剂（热稳定剂、抗氧剂等）在加工、使用过程中迁移出树脂基体的问题。

本发明的概要如以下[1]~[20]所示。

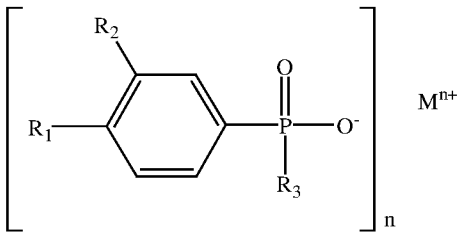
[1]. 本发明首先提供了一种半芳香族聚酰胺，其具有源自于二元胺、二元酸和一元酸的结构单元，及其具有源自下式（I）和式（II）的封端结构，

其中：

所述式（I）选自下述式（I-1）和/或式（I-2）所示化合物：



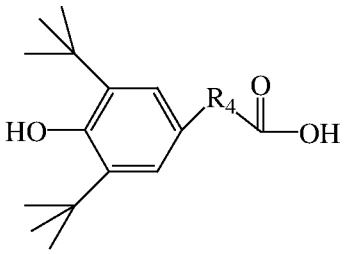
（I-1）



（I-2）

其中 R_1 为羧基或羧基取代的 C_1~C_{10} 的烷基，优选为羧基取代的 C_1~C_4 的烷基；R_2 为 C_1~C_4 的烷基或 H，优选为 H；R_3 选自 C_6~C_9 的芳香基或 H，优选为 C_6~C_8 的芳香基；M^{n+}选自+1、+2 价金属阳离子；

所述式（II）为：



（II）

其中 R_4 选自 C_1~C_{10} 的烷基，优选为 C_1~C_4 的烷基。

[2]. 根据[1]所述的半芳香族聚酰胺，其中，所述金属阳离子为 Na^+或 K^+。

[3]. 根据[1]或[2]所述的半芳香族聚酰胺，其中，单位质量所述半芳香族聚酰胺树脂中总磷量不高于 200ppm，优选不高于 150ppm，更优选不高于 90ppm。

[4]. 根据[1]~[3]任一项所述的半芳香族聚酰胺，其中，式（I-1）和式（I-2）所示化合物的摩尔比为 10:0~2:8，优选为 10:0~5:5。

[5]. 根据[1]~[4]任一项所述的半芳香族聚酰胺，其中，源自所述式（II）结构的摩尔量为源自二元酸结构的摩尔量的 0.1~2.0%，优选为 0.3~1.5%。

[6]. 根据[1]~[5]任一项所述的半芳香族聚酰胺，其中，源自所述一元酸结构的摩尔数相对于源自所述二元酸结构的总摩尔数为 1~5%，优选为 2~3%。

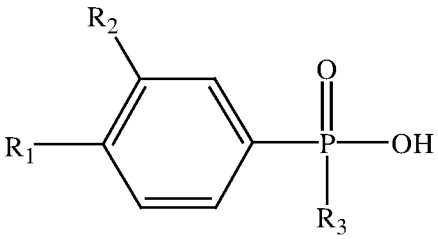
[7]. 根据[1]~[6]任一项所述的半芳香族聚酰胺，其中，所述二元酸包括芳香族二元酸、任选的脂肪族二元酸的一种或多种，所述芳香族二元酸和脂肪族二元酸的摩尔比为100:0~50:50，优选为80:20~55:45。

[8]. 根据[1]~[7]任一项所述的半芳香族聚酰胺，其中，所述半芳香族聚酰胺树脂具有活性端基，且活性端基浓度满足：$[NH_2]/[COOH]>5$，并且，所述半芳香族聚酰胺树脂中，[COOH]浓度不高于 20mmol/kg，优选不高于 10mmol/kg。

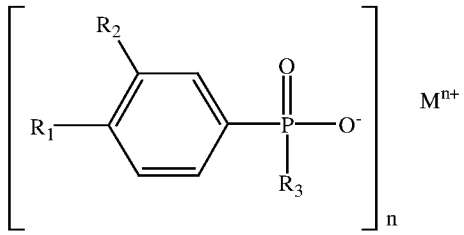
[9]. 根据[1]~[8]任一项所述的半芳香族聚酰胺，其具有MV_{30}/MV_6大于95%的热稳定性指数，黄度指数小于20，玻璃化转变温度在90℃以上，熔点在300℃以上。

[10]. 进一步地，本发明还提供了一种半芳香族聚酰胺的制备方法，所述方法以二元胺、二元酸和一元酸为主要原料，并在封端剂的存在下进行聚合，所述封端剂为以下式（I）和式（II）的结构，其中：

所述式（I）选自下述式（I-1）和/或式（I-2）所示化合物：



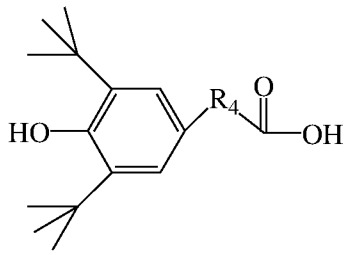
（I-1）



（I-2）

其中 R_1 为羧基或羧基取代的 C_1~C_{10} 的烷基，优选为羧基取代的 C_1~C_4 的烷基；R_2 为 C_1~C_4 的烷基或 H，优选为 H；R_3 选自 C_6~C_9 的芳香基或 H，优选为 C_6~C_8 的芳香基；M^{n+}选自+1、+2 价金属阳离子；

所述式（II）为：



（II）

其中 R_4 选自 C_1~C_{10} 的烷基，优选为 C_1~C_4 的烷基。

[11]. 根据[10]所述的方法，其包括：

成盐反应：将二元胺与二元酸按照胺/酸摩尔比小于 1 的初始投料，与水形成盐溶液；

预聚反应：用二元胺、一元酸及封端剂调反应体系中整胺/酸摩尔比至大于 1.03，进行预聚反应，得到预聚反应液；

缩聚反应：使用预聚反应液进行缩聚反应。

[12]. 根据[11]所述的方法，所述成盐反应中，初始投料的胺酸摩尔比为 0.90~0.99，优选为 0.92~0.98。

[13]. 根据[11]或[12]所述的方法，其中，所述成盐反应中还包括：检测所述盐溶液中二元酸的组成，通过添加芳香族二元酸和/或脂肪族二元酸以维持二元酸组成/含量稳定；所述预聚反应中还包括所述检测预聚反应体系中组成，所述检测均采用在线拉曼光谱进行。

[14]. 根据[11]~[13]任一项所述的方法，其中，所述预聚反应中的胺/酸摩尔比为1.03~1.07，优选为1.04~1.06。

[15]. 根据[11]~[14]任一项所述的方法，其中，所述预聚反应前还包括对所述成盐溶液进行脱水处理，所述脱水的温度为180~240℃，压力为0.8~1.5MPa，脱水时间为10~30min；所述预聚反应的温

度为280~350℃，压力为15~30MPa，反应时间为1~15min；缩聚反应的反应温度为290~350℃，反应时间为0.5~7min。

[16]. 根据[15]所述的方法，其中，所述脱水处理产生的水蒸汽可作为热源用于所述浆料的升温、溶解，多余水蒸汽可在冷凝后与升温工序中产生的冷凝水合并作为补加水用于形成所述浆料的工序。

[17]. 进一步地，本发明还提供了一种树脂组合物，其包括：

根据[1]~[9]任一项所述的半芳香族聚酰胺，或者根据[10]~[16]任一项所述的方法得到的半芳香族聚酰胺，以及任选的其它树脂、增强组分或添加剂。

[18]. 另外本发明还提供了一种制品，其由根据[17]所述的组合物制备而得到。

[19]. 根据[18]所述的制品，其为汽车部件或电器行业用部件。

[20]. 根据[18]所述的制品，其为汽车燃油管路零部件或LED板。

发明的效果

本发明的半芳香聚酰胺树脂中含有特定的封端剂或者通过特定的封端剂制备而得到。该封端剂包含式（I）所表示的含反应基团的缩合催化剂和式（II）所表示的含反应基团的受阻酚类抗氧化剂的封端剂。上述催化剂不仅能够参与聚合反应过程，提高聚合反应速率，而且自身能够与胺端基进行原位封端反应，反应完成后成为聚合物的含低价膦端基，具有一定的抗氧化作用；其次，含反应基团的位阻酚抗氧化剂也可与胺端基进行原位封端反应，使得抗氧化剂能够均匀分布并固定在聚合物中，避免受热时产生向表面的迁移而失效的现象。因此，本发明的特殊封端剂能够保持聚合物的长期热稳定性。

此外，本发明通过控制聚合物的羧基官能团的含量，可有效控制聚合物在受热时与胺端基的反应，从而改进了聚合物受热时粘度和分子量的稳定性。

附图说明

图1显示各种尼龙盐的归一化拉曼光谱（600~1200cm^{-1}）。

图2显示各种尼龙盐的归一化拉曼光谱（1200~1800cm^{-1}）。

图3显示本发明的一种聚酰胺制备的流程图。

图4显示本发明的另一种聚酰胺制备的流程图。

附图标记说明

1 脂肪酸二元酸料仓

2、4、6 进料螺杆输送器

3 对苯二甲酸料仓

5 间苯二甲酸（或其他二元酸）料仓

7 催化剂水溶液储罐

8、10、12、13、17、23、24、26、28、30、32 泵

9 打浆釜

11 熔融二元胺储罐

14 多级搅拌溶解釜

15、27、33、44、49 热交换器

16、18、20 在线拉曼光谱检测器

19 溶解成盐釜

21 控制器

22 熔融脂肪族二元酸储罐

25 间苯二甲酸（或其他二元酸）料浆储罐

29、46 脱水器

31 熔融一元酸储罐

34、50 预聚反应器

35、37、51、53 减压阀

36、52 闪蒸器

38、54 缩聚反应器（双螺杆挤出机）

39、55 造粒机

40、56 干燥机

41、42 成盐釜

43 盐溶液输送泵

45 循环泵

47 冷凝器

48 脱水物料进料泵

具体实施方式

以下将对本发明所述的聚酰胺及其制备方法和应用进行详细说明。需要说明的是，除非特殊声明，本发明所使用的单位名称均为本领域通用的国际单位名称。此外，本发明以下出现的数值的点值或者数值范围均应当理解为包括了工业上允许的误差。

<本发明的第一方面>

本发明的第一方面是提供了一种半芳香族聚酰胺，其是以二元胺、二元酸和一元酸为主要原料，加入封端剂聚合得到。即本发明的半芳香族聚酰胺结构中除了封端结构以外，主要含有源自于上述二元胺、二元酸以及一元酸的结构单元。

二元胺/二元酸/一元酸

对于所述二元胺，没有特别限定，可以选择本领域通常制备聚酰胺所使用的二元胺。例如，适合本发明的二元胺可以为碳原子数为 4~15 的脂肪族或芳香族二胺。在本发明一些优选的实施方案中，这样的二胺可以选自丁二胺、戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、2-甲基戊二胺、十一亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、苯二亚甲基二胺中的一种或几种，从合成效率方面考虑，本发明的二胺优选为己二胺、癸二胺。

所述二元酸包括一种或多种的芳香族二元酸，以及任选的包括一种或多种脂肪族二元酸。对于芳香族二元酸以及脂肪族二元酸没有特别的限定，可以使用本领域中常规的二元酸。在本发明一些优选的实施方案中，所述芳香族二元酸选自碳原子数为 8~20 的芳香族二元酸，优选为间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二甲酸中的一种或几种，更优选为间苯二甲酸、对苯二甲酸的任一种或二者的任意混合。在本发明一些优选的实施方案中，所述脂肪族二元酸选自碳原子数为 4~15 脂肪族二元酸，例如可以选自丁二酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸中的一种或几种，更优选为己二酸。本发明中，芳香族二元酸作为必要的组分，并且，在任意需要时，可以使用上述脂肪族二元酸。

在本发明一些优选的事实方案中，所述芳香族二元酸和脂肪族二元酸的摩尔比为 100:0~50:50，优选为 80:20~55:45。

所述一元羧酸，也没有特别的限定，可以选自本领域制备聚酰胺常用的一元酸。选自碳原子数为 2~30 的一元酸，其可以为脂肪族一元酸和/或芳香族一元酸，优选为选自乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、棕榈酸、软脂酸、硬脂酸、苯甲酸或苯乙酸中的一种或几种，进一步优选为乙酸、苯甲酸。

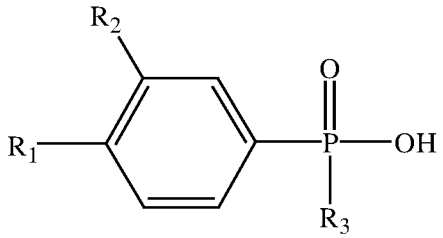
本发明中，对于各种酸的用量，可以进行调节，在本发明一些优选的实施方案中，从提高聚酰胺的热稳定方面考虑，所述一元酸的摩尔数相对于二元酸的总摩尔数为 1~5%，优选为 2~3%。

封端剂

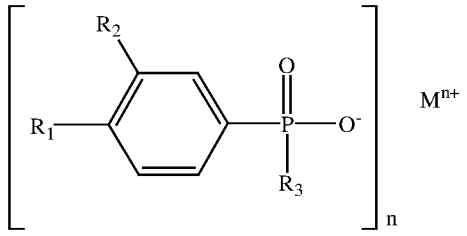
本发明中使用所述封端剂在能够在缩聚反应中在聚酰胺分子末端产生封端结构。

本发明中，所述封端剂包括由式（I）表示的含有反应基团的缩聚反应催化剂和由式（II）表示的含有反应基团的受阻酚类抗氧化剂。

所述式（I）表示的含有反应基团的缩聚反应催化剂由下述式（I-1）和/或式（I-2）所示化合物组成：



（I-1）



（I-2）

其中 R_1 为羧基或羧基取代的 C_1~C_{10} 的烷基，包括羧基或羧基取代的 C_5~C_{10} 的环烷基，优选为羧基取代的 C_1~C_4 的烷基；R_2 为 C_1~C_4 的烷基或 H，优选为 H；R_3 选自 C_6~C_9 的芳香基或 H，优选为 C_6~C_8 的芳香基；M^{n+}选自+1、+2 价金属阳离子，优选为 Na^+、K^+；

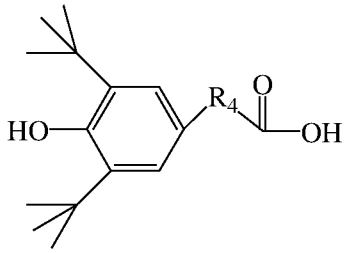
上述式（I-1）与式（I-2）所示的化合物可以使用一种或同时使用两种，在本发明优选的实施方案中，上述式（I-1）的化合物作为必要的组分。在进一步优选的实施方案中，式（I-1）和式（I-2）所示化合物的摩尔比为10:0~2:8，更优选为10:0~5:5。

式（I-1）和式（I-2）所示化合物的摩尔比为 10:0~2:8，优选为 10:0~5:5。

对于式（I）结构的化合物的用量，满足单位质量所述半芳香族聚酰胺树脂中总含磷量不高于

200ppm，优选不高于 150ppm，更优选不高于 90ppm。

所述由式（II）表示的含有反应基团的受阻酚类抗氧化剂的结构为下述所示：



（II）

其中，R_4 选自 C_1~C_{10} 的烷基，包括 C_5~C_{10} 的环烷基，优选为 C_1~C_4 的烷基。

所述由式（II）表示的含有反应基团的受阻酚类抗氧剂摩尔量为二元酸摩尔量的 0.1~2.0%，优选为 0.3~1.5%。

其它成分

在不影响本发明效果的情况下，除了上述所公开的组分以外，还可以使用催化剂、各种缩聚助剂、功能性成分或者分子量调节剂等。

对于其它可用的催化剂，可以列举：除了上述式（I）之外的磷基化合物，包括磷酸、亚磷酸、次磷酸和其盐或酯衍生物，如磷酸、亚磷酸或次磷酸，或者磷酸、亚磷酸或次磷酸金属的钠、钾、镁、钒、钙、锌、钴、锰、锡、钨、锗、钛或锑盐；磷酸铵、亚磷酸铵和连二磷酸铵；磷酸、亚磷酸或次磷酸的乙基酯、异丙基酯、丁基酯、己基酯、异癸基酯、十八烷基酯、癸基酯、十八酰基酯或苯基酯等。在优选的实施方案中，对于催化剂，优选地仅使用本发明上述式（I）所表示的催化剂。

聚合物物性

本发明的半芳香族聚酰胺为在缩聚反应后得到的具有活性端基的聚合物，在一些优选的实施方案中，所述活性端基浓度满足：$[NH_2]/[COOH]>5$，并且，所述半芳香族聚酰胺树脂中，[COOH]浓度不高于 20mmol/kg，优选不高于 10mmol/kg。

另外，本发明所述的半芳香族聚酰胺相对于现有技术，具有改进的热稳定性、优异的耐黄变性、以及高的玻璃化转变温度以及熔点。在本发明一些优选的实施方案中，本发明所述的半芳香族聚酰胺具有 MV_{30}/MV_6 大于 95%，优选大于 96%的热稳定性指数，黄度指数小于 20，优选小于 19，玻璃化转变温度在 90℃以上，优选大于 95℃，并且熔点在 300℃以上。

<第二方面>

本发明的第二方面还提供了一种半芳香族聚酰胺的制备方法。

本发明的第二个目的是提供一种制备上述热稳定半芳香聚酰胺的方法，可以是能实现本发明所述技术方案的任一种的现有技术中存在的方法，例如可以是熔融法、溶液法和固态法等。

优选是以二元胺、二元酸和一元酸为主要原料，加入如上所述的特殊封端剂经过预聚、缩聚而成。再优选是以二元胺、二元酸和一元酸为主要原料，加入特殊封端剂经过成盐、预聚、缩聚反应而成。其中所述缩聚为熔融缩聚或固相缩聚，优选熔融缩聚。

所述一元羧酸和特殊封端剂在成盐、预聚或缩聚反应阶段加入，优选在预聚反应阶段加入。

更具体而言，在本发明所述的方法以二元胺、二元酸和一元酸为主要原料，并在封端剂的存在下进行聚合，所述封端剂为式（I）和式（II）的结构。

对于上述二元胺、二元酸、一元酸以及封端剂的结构与种类与本发明上述第一方面是相同的。

在本发明优选的实施方案中，所述半芳香族聚酰胺的制备方法具体包括以下的反应、过程或步骤：

成盐反应：将二元胺与二元酸按照胺/酸摩尔比小于 1 的初始投料，与水形成盐溶液；

预聚反应：用二元胺、一元酸以及封端剂来调整反应体系中胺/酸摩尔比至大于 1.03，进行预聚反应，得到预聚反应液；

缩聚反应：使用预聚反应液进行缩聚反应。

在本发明进一步优选的实施方案中，所述半芳香族聚酰胺的制备方法具体可以为：

成盐反应（步骤 1）：将二元胺与二元酸按照胺酸摩尔比小于 1 的初始投料，与水形成浆料，浆料经升温、溶解形成盐溶液，其中，优选地，初始投料中胺酸摩尔比为 0.90~0.99，更优选为 0.92~0.98。

预聚反应（步骤 2）：检测所述盐溶液的组成之后，将所述盐溶液脱水，检测脱水装置中出来的蒸汽冷凝水中的二元胺的含量，用二元胺、分子量调节剂一元酸以及封端剂调整胺酸摩尔比至大于 1.03，进行预聚反应；

缩聚反应（步骤 3）：预聚反应液经减压闪蒸后进行缩聚反应。

在本发明的一个优选的实施方案中，所述步骤 1 中还包括：检测所述盐溶液中二元酸的组成，通过添加芳香族二元酸和/或脂肪族二元酸以维持二元酸组成稳定的步骤。比如，采用在线拉曼光谱检测得到盐溶液中二元酸的组成，根据检测结果，采用脂肪族二元酸和/或芳香族二元酸浆料来调节盐溶液中的二元酸的组成，使之维持稳定。

在本发明的一个优选的实施方案中，通过在线拉曼光谱检测脱水前的盐溶液中的胺酸摩尔比和脱水装置中出来的蒸汽冷凝水中的二元胺的含量，根据检测结果，用二元胺和分子量调节剂一元酸以及上述封端剂来调整胺酸摩尔比至大于 1.03。所述用二元胺和分子量调节剂一元酸以及上述封端剂来调整胺酸摩尔比至大于 1.03 是指调整后的脂肪族二元胺与脂肪族二元酸、芳香族二元酸、分子量调节剂一元酸以及封端剂之和的胺酸摩尔比控制在大于 1.03，优选为 1.035~1.07，更优选为 1.04~1.06。

在本发明的一个具体实施方案中，半芳香族聚酰胺的生产方法为连续生产方法。比如，采用在线拉曼光谱检测得到盐溶液中二元酸的组成，根据检测结果，采用脂肪族二元酸和/或芳香族二元酸浆料来调节盐溶液中的二元酸的组成，使之维持稳定。并且，通过在线拉曼光谱检测脱水前的物料中的胺酸摩尔比和脱水装置中出来的蒸汽冷凝水中的二元胺的含量，根据检测结果，用二元胺、分子量调节剂一元酸调以及封端剂整胺酸摩尔比至大于 1.03。

另外，预聚反应中，脱水阶段脱出的水蒸汽可作为热源用于成盐反应（步骤 1）中浆料的升温溶解过程，多余的水蒸汽可在冷凝后与升温工序中产生的冷凝水合并作为补加水用于形成所述浆料的工序。

在本发明的一个优选的实施方案中，在形成成盐反应中所述浆料中，体系的含水量可以为 10~50%，优选为 15~30%，温度可以为 50~95℃，优选为 60~90℃。溶解成盐的温度可以为 120~170℃，优选为 130~160℃。在脱水工序中，脱水的温度可以为 180~240℃；压力可以为 0.8~1.5MPa；脱水时

间可以为 10~30min，优选为 15~30min；脱水后的含水量为 5~20％，优选为 7~15％。

在本发明的一个优选的实施方案中，所述预聚反应温度可以为 280~350℃，优选为 280~340℃；压力可以为 15~30MPa，优选为 15~25MPa；反应时间可以为 1~15min，优选为 2~10min。预聚反应后减压闪蒸压力可以为 0.15~0.9MPa，优选为 0.2~0.6MPa，温度可以与预聚反应的温度相同。闪蒸后预聚体以熔体方式进入双螺杆挤出机，进行缩聚反应，反应温度可以为 290~350℃，优选为 310~340℃；反应时间可以为 0.5~7min，优选为 1~6min。

另外，对于实施本发明上述方法的装置没有特别的限定，可以使用本领域中已有的各种设备以及辅助设施而实现上述生产方法，例如在本发明一些实施方案中，可以使用例如附图 3 或附图 4 那样的流程或装置。

<第三方面>

本发明的第三方面中，提供了一种树脂组合物、其制品以及该制品的应用。

本发明的树脂组合物，包括了本发明第一方面的半芳香族聚酰胺或者根据本发明第二方面制备方法而得到的半芳香族聚酰胺。另外，不受限制地，本发明的组合物还可以根据需要包含任选的其他树脂、增强组分、添加剂等。

对于其它树脂，可以为热塑性树脂或热固性树脂，例如可以为聚酯树脂、环氧树脂、聚丙烯酸系树脂、烯烃类弹性体等。尤其地，对于以聚酰胺树脂基体的树脂组合物，可以使用另外的成分以改进聚酰胺树脂的韧性，这些成分可以是如上所述的弹性体，例如基于乙烯和/或二烯烃的共聚物等。并且在一些情况下这些弹性体可以被具有极性基团的取代基所改性。典型地，这些取代基可以源自于酸酐类单体，例如，马来酸酐等。

对于增强组分，本发明的树脂组合物可以使用纤维增强或者无机填料进行增强，所述纤维可以为树脂纤维、碳纤维、无机纤维、矿物纤维等，所述无机填料可以为二氧化硅、二氧化钛、蒙脱土等。并且上述这些组分中的无机成分表面优选通过相容剂进行处理，以增强其与聚酰胺基体的相容性。

对于其它的添加剂等，不受限制地，可以使用本领域中各种加工助剂、抗氧剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、润滑剂等。

对于本发明树脂组合物的混合方式，没有特别的限定，可以为各种组分的熔融混合，可以使用密炼机或者开炼机进行共混，或者直接使用挤出机进行共混挤出。

另外，在组合物中存在纤维增强成分的情况下，组合物可以借助溶剂通过浸渍的方法而得到，所述浸渍方法可以使用本领域常规的方法。

进一步，本发明还提供了基于上述组合物的制品，这些制品可以通过注塑、挤出、浸渍等方法得到。优选地，这些制品可以是汽车部件或者电器行业中的部件，具体而言可以是汽车燃油管路部件或者是 LED 板等。

实施例

为了使本技术领域的技术人员能够更好地理解本发明的技术方案，下面结合实施例，进一步阐述本发明。但应当理解的是，所述实施例仅是本发明的具体方案，不应将其理解为对本发明的限制。实

施例中的百分数，如果没有特殊规定，则为质量百分数。

在实施例和比较例中的诸特性，均是按以下方法测定：

1、特性粘度（Intrinsic Viscosity）

将样品溶解在苯酚-四氯乙烷（质量比3:2）的混合溶解中，得到浓度分别为0.1、0.5、1.0g/dL的溶液，在30℃的恒温水浴环境中，采用乌氏粘度计测量样品的比浓对数粘数η_{ln}。

$$\eta_{ln}=[\ln(t/t_0)]/C \quad (dL/g)$$

其中t_0为溶剂的流经时间（s），t为溶液的流经时间（s），C为样品溶液的浓度（g/dL）。

将η_{ln}的数据外推到浓度为0，即可得到样品的特性粘度[η]。

2、热稳定性表征

本发明所述的热稳定性通过熔体粘度保持率表示，熔体粘度保持率越高，表明树脂热稳定性越好；相反，若熔体粘度保持率越低，则表明树脂热稳定性越差。

（1） 熔体粘度保持率

熔体粘度测试在Dynisco公司LCR-7000型毛细管流变仪上进行，口模采用CZ394-20型口模。剪切速率1000s^{-1}，测试温度＝(T_m+15)℃。分别测试熔融时间6min和30min时的熔体粘度，记为MV_6和MV_{30}，则熔体粘度保持率＝MV_{30}/MV_6。

（2） 黄变测试

黄度指数YI是以国际照明委员会的标准为光源、以氧化镁为基准时测得的高分子材料的黄色值。具体测试方法为：用黄度指数仪测定样品在不同温度下放置24h后的黄度指数，以及在60℃放置不同时间的黄度指数，其计算方法如公式所示：

$$YI=100（1.28X-1.06Z）/Y$$

式中，X、Y、Z分别为所测得的三刺激值。

3、熔点测试

熔点测定按照HG/T2235-1991(2012)进行。在20~330℃的温度范围内以10℃/min的加热速率，升温至330℃，保持5min，以20℃/min的降温速率进行测试，将升温时吸热峰的顶点温度作为熔点。

4、末端活性氨基浓度测试

用全自动电位滴定仪滴定样品端胺基含量。取0.5g聚合物，加苯酚45ml及无水甲醇3ml，加热回流，观察试样完全溶解后，冷至室温，用已标定的0.1N盐酸标准溶液滴定端胺基含量。

5、末端活性羧基含量

用全自动电位滴定仪滴定样品端羧基含量。取0.5g聚合物，加入邻甲酚50ml，回流溶解，放冷后迅速加入400μL甲醛溶液，用已标定的KOH-乙醇溶液滴定端羧基含量。

6、拉曼光谱

通过对对苯二甲酸(TA)、间苯二甲酸(IA)、己二酸(AA)、己二胺(HDA)混合成盐后拉曼光谱（附图1、2）的分析研究，本发明采用以下拉曼光谱信息确定各组分的含量：

（1）间苯二甲酸（IA）及其盐(6I)的含量由位于1005cm^{-1}和762cm^{-1}的特征峰确定；

（2）对苯二甲酸(TA)及其盐(6T)的含量由位于1128cm^{-1}和854cm^{-1}的特征峰确定；

（3）己二酸(AA)及其盐(66)的含量由位于920cm^{-1}和936cm^{-1}的特征峰确定；

（4）己二胺(HDA)的含量由位于1485cm^{-1}的特征峰确定。

实施例1-4、比较例1-4均按附图3流程进行实施；实施例5预聚过程按附图3流程进行，缩聚采用固相缩聚；实施例6按附图4流程进行实施。制备过程中，所有物料均采用高纯氮气进行脱氧处理，制备过程的所有装置均由高纯氮气置换并保护。

实施例1

按初始投料胺酸摩尔比0.92的比例，将4.66Kg/h（27.5mol/h）对苯二甲酸、3.29Kg/h（22.5mol/h）己二酸、5.34Kg/h（46.0mol/h）己二胺与3.2Kg/h的水一起投入打浆釜9中，于70℃连续打浆形成浆料。浆料经泵10输送到多级搅拌溶解釜14中用脱水过程中产生的蒸汽加热升温至160℃溶解成盐。根据在线拉曼光谱18检测盐溶液中二元酸的组成，通过计量泵23采用熔融己二酸调节脂肪族二元酸的量，使溶解成盐釜19中芳香族二元酸与脂肪族二元酸的比例维持稳定。上述盐溶液经在线拉曼光谱20检测组成后，由泵24增压到1.0MPa后输送到脱水器的预热器（热交换器）27之前与循环泵28输送的物料混合后进行升温，在脱水器29中脱水，脱水温度控制在180℃，含水量控制在13%，脱水停留时间为30min。脱水器出来的蒸汽作为多级搅拌溶解釜14的热源，通过热交换器15冷却后，由在线拉曼光谱16检测其中的胺含量。结合拉曼光谱16及20的检测结果，通过控制器21确定泵32之前所需补充熔融己二胺的量；脱水合格的物料分别通过泵17、泵30用熔融己二胺和0.06Kg/h（1.0mol/h）分子量调节剂乙酸、0.153Kg/h（0.5mol/h）3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)戊酸、0.0114Kg/h（90ppmP）P-(4-羧丁基苯基)和P-苯基-次膦酸调整胺酸摩尔比至1.04。然后用泵32增压到15MPa，将物料输送到预热器（热交换器）33中预热升温到290℃，在预聚反应器34中于290℃保温反应15min；预聚反应液经减压阀35减压到0.3MPa后进入闪蒸器36中。闪蒸后熔融液体物料经减压阀37减压到常压后进入双螺杆挤出机38中进行缩聚反应，反应温度290-320℃，反应停留时间6min。经缩聚反应的物料在水下造粒机39中进行造粒，再经干燥机40干燥，以约12.4Kg/h得到半芳香族聚酰胺产品。

实施例2

按初始投料胺酸摩尔比0.98的比例，将4.98Kg/h（30mol/h）对苯二甲酸、1.66Kg/h（10mol/h）间苯二甲酸、1.46Kg/h（10mol/h）己二酸、8.43Kg/h（49.0mol/h）癸二胺与5.0Kg/h的水一起投入打浆釜9中，于90℃连续打浆形成浆料。浆料经泵10输送到多级搅拌溶解釜14中用脱水过程中产生的蒸汽加热升温至170℃溶解成盐。根据在线拉曼光谱18检测盐溶液中二元酸的组成，通过计量泵23采用熔融己二酸调节脂肪族二元酸的量，使溶解成盐釜19中芳香族二元酸与脂肪族二元酸的比例维持稳定。上述盐溶液经在线拉曼光谱20检测组成后，由泵24增压到1.5MPa后输送到脱水器的预热器（热交换器）27之前与循环泵28输送的物料混合后进行升温，在脱水器29中脱水，脱水温度控制在240℃，含水量控制在10%，脱水停留时间为10min。脱水器出来的蒸汽作为多级搅拌溶解釜14的热源，通过热交换器15冷却后，由在线拉曼光谱16检测其中的胺含量。结合拉曼光谱16及20的检测结果，通过控制器21确定泵32之前所需补充熔融癸二胺的量；脱水合格的物料分别通过泵17、泵30用熔融癸二胺、0.122Kg/h（1.0mol/h）分子量调节剂苯甲酸、0.0393Kg/h（0.15mol/h）2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)

乙酸、0.0079Kg/h（70ppm的P）P-(4-羧乙基苯基)和P-(4-甲基苯基)次膦酸调整胺酸摩尔比至1.06。然后用泵32增压到30MPa，将物料输送到预热器（热交换器）33中预热升温到350℃，在预聚反应器34中于350℃保温反应1min；预聚反应液经减压阀35减压到0.5MPa后进入闪蒸器36中。闪蒸后熔融液体物料经减压阀37减压到常压后进入双螺杆挤出机38中进行缩聚反应，反应温度320-330℃，反应停留时间1min。经缩聚反应的物料在水下造粒机39中进行造粒，再经干燥机40干燥，以约15.4Kg/h得到半芳香族聚酰胺产品。

实施例3

按初始投料胺酸摩尔比0.96的比例，将4.98Kg/h（30mol/h）对苯二甲酸、2.92Kg/h（20mol/h）己二酸、5.57Kg/h（48.0mol/h）己二胺与4.0Kg/h的水一起投入打浆釜9中，于80℃连续打浆形成浆料。浆料经泵10输送到多级搅拌溶解釜14中用脱水过程中产生的蒸汽加热升温至165℃溶解成盐。根据在线拉曼光谱18检测盐溶液中二元酸的组成，通过计量泵23采用熔融己二酸调节脂肪族二元酸的量，使溶解成盐釜19中芳香族二元酸与脂肪族二元酸的比例维持稳定。上述盐溶液经在线拉曼光谱20检测组成后，由泵24增压到1.3MPa后输送到脱水器的预热器（热交换器）27之前与循环泵28输送的物料混合后进行升温，在脱水器29中脱水，脱水温度控制在220℃，含水量控制在12%，脱水停留时间为20min。脱水器出来的蒸汽作为多级搅拌溶解釜14的热源，通过热交换器15冷却后，由在线拉曼光谱16检测其中的胺含量。结合拉曼光谱16及20的检测结果，通过控制器21确定泵32之前所需补充熔融己二胺的量；脱水合格的物料分别通过泵17、泵30用熔融己二胺和0.09Kg/h（1.5mol/h）分子量调节剂乙酸、0.0725Kg/h（0.25mol/h）2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丁酸、0.0063Kg/h（50ppm的P）P-(4-羧丁基苯基)和P-(3,4-二甲基苯基)次膦酸调整胺酸摩尔比至1.05。然后用泵32增压到25MPa，将物料输送到预热器（热交换器）33中预热升温到320℃，在预聚反应器34中于320℃保温反应3min；预聚反应液经减压阀35减压到0.4MPa后进入闪蒸器36中。闪蒸后熔融液体物料经减压阀37减压到常压后进入双螺杆挤出机38中进行缩聚反应，反应温度310-320℃，反应停留时间3min。经缩聚反应的物料在水下造粒机39中进行造粒，再经干燥机40干燥，以约12.2Kg/h得到半芳香族聚酰胺产品。

实施例4

按初始投料胺酸摩尔比0.94的比例，将4.66Kg/h（27.5mol/h）对苯二甲酸、3.29Kg/h（22.5mol/h）己二酸、5.45Kg/h（47.0mol/h）己二胺与3.2Kg/h的水一起投入打浆釜9中，于70℃连续打浆形成浆料。浆料经泵10输送到多级搅拌溶解釜14中用脱水过程中产生的蒸汽加热升温至160℃溶解成盐。根据在线拉曼光谱18检测盐溶液中二元酸的组成，通过计量泵23采用熔融己二酸调节脂肪族二元酸的量，使溶解成盐釜19中芳香族二元酸与脂肪族二元酸的比例维持稳定。上述盐溶液经在线拉曼光谱20检测组成后，由泵24增压到1.0MPa后输送到脱水器的预热器（热交换器）27之前与循环泵28输送的物料混合后进行升温，在脱水器29中脱水，脱水温度控制在180℃，含水量控制在13%，脱水停留时间为30min。脱水器出来的蒸汽作为多级搅拌溶解釜14的热源，通过热交换器15冷却后，由在线拉曼光谱16检测其中的胺含量。结合拉曼光谱16及20的检测结果，通过控制器21确定泵32之前所需补充熔融己二胺的量；脱水合格的物料分别通过泵17、泵30用熔融己二胺、0.045Kg/h（0.75mol/h）分子量调节剂乙酸、0.153Kg/h（0.5mol/h）3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)戊酸，0.0118Kg/h（90ppmP）P-(4-羧丁基苯基)和

P-苯基-次膦酸（用NaOH中和50%）调整胺酸摩尔比至1.04。然后用泵32增压到15MPa，将物料输送到预热器（热交换器）33中预热升温到290℃，在预聚反应器34中于290℃保温反应15min；预聚反应液经减压阀35减压到0.3MPa后进入闪蒸器36中。闪蒸后熔融液体物料经减压阀37减压到常压后进入双螺杆挤出机38中进行缩聚反应，反应温度290-320℃，反应停留时间6min。经缩聚反应的物料在水下造粒机39中进行造粒，再经干燥机40干燥，以约12.4Kg/h得到半芳香族聚酰胺产品。

实施例5

按初始投料胺酸摩尔比0.92的比例，将4.66Kg/h（27.5mol/h）对苯二甲酸、3.29Kg/h（22.5mol/h）己二酸、5.34Kg/h（46.0mol/h）己二胺与3.2Kg/h的水一起投入打浆釜9中，于70℃连续打浆形成浆料。浆料经泵10输送到多级搅拌溶解釜14中用脱水过程中产生的蒸汽加热升温至160℃溶解成盐。根据在线拉曼光谱18检测盐溶液中二元酸的组成，通过计量泵23采用熔融己二酸调节脂肪族二元酸的量，使溶解成盐釜19中芳香族二元酸与脂肪族二元酸的比例维持稳定。上述盐溶液经在线拉曼光谱20检测组成后，由泵24增压到1.0MPa后输送到脱水器的预热器（热交换器）27之前与循环泵28输送的物料混合后进行升温，在脱水器29中脱水，脱水温度控制在180℃，含水量控制在13%，脱水停留时间为30min。脱水器出来的蒸汽作为多级搅拌溶解釜14的热源，通过热交换器15冷却后，由在线拉曼光谱16检测其中的胺含量。结合拉曼光谱16及20的检测结果，通过控制器21确定泵32之前所需补充熔融己二胺的量；脱水合格的物料分别通过泵17、泵30用熔融己二胺和0.06Kg/h（1.0mol/h）分子量调节剂乙酸、0.153Kg/h（0.5mol/h）3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)戊酸、0.0118Kg/h P-(4-羧丁基苯基)和P-苯基-次膦酸（用NaOH中和50%，90ppm的P）调整胺酸摩尔比至1.04。然后用泵32增压到15MPa，将物料输送到预热器（热交换器）33中预热升温到290℃，在预聚反应器34中于290℃保温反应15min；预聚反应液经减压阀35减压到0.7MPa后进入闪蒸器36中。闪蒸后熔融液体物料经喷雾干燥，得到预聚体，预聚体在耙式干燥机中于200~250℃进行固相缩聚反应20h，以约12.4Kg/h得到半芳香族聚酰胺产品。

实施例6

按初始投料胺酸摩尔比1.04的比例，将49.8Kg（300mol）对苯二甲酸、16.6Kg（100mol）间苯二甲酸、14.6Kg（100mol）己二酸、92.2Kg（536mol）癸二胺、0.6Kg（10mol）分子量调节剂乙酸、1.53Kg（5mol）3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)戊酸、0.118Kg P-(4-羧丁基苯基)和P-苯基-次膦酸（用NaOH中和50%，90ppm的P）与50Kg的水一起投入成盐釜41或42（每5小时切换一次）中加热升温至170℃溶解成盐；上述盐溶液以19.0Kg/h流量由泵43增压到2.0 MPa后输送到脱水器的预热器44之前与循环泵45输送的物料混合后进行升温，在脱水器46中脱水，脱水温度控制在260℃，含水量控制在5%，脱水停留时间为10min；脱水合格的物料用泵48增压到27MPa，将物料输送到预热器49中预热升温到320℃，在预聚反应器50中于320℃保温反应3min；预聚反应液经减压阀51减压到0.9MPa后进入闪蒸器52中，闪蒸熔融液体物料经减压阀53减压到常压后进入双螺杆挤出机54中进行缩聚反应，反应温度320-330℃，反应停留时间3min；经缩聚反应的物料在水下造粒机55中进行造粒，再经干燥机56干燥，以约12.6Kg/h得到半芳香族聚酰胺产品。

对比例1

按初始投料胺酸摩尔比0.92的比例，将4.66Kg/h（27.5mol/h）对苯二甲酸、3.29Kg/h（22.5mol/h）己二酸、5.34Kg/h（46.0mol/h）己二胺、0.0024Kg/h次磷酸（用NaOH中和50%，折合90ppmP）与3.2Kg/h的水一起投入打浆釜9中，于70℃连续打浆形成浆料。浆料经泵10输送到多级搅拌溶解釜14中用脱水过程中产生的蒸汽加热升温至160℃溶解成盐。根据在线拉曼光谱18检测盐溶液中二元酸的组成，通过计量泵23采用熔融己二酸调节脂肪族二元酸的量，使溶解成盐釜19中芳香族二元酸与脂肪族二元酸的比例维持稳定。上述盐溶液经在线拉曼光谱20检测组成后，由泵24增压到1.0MPa后输送到脱水器的预热器（热交换器）27之前与循环泵28输送的物料混合后进行升温，在脱水器29中脱水，脱水温度控制在180℃，含水量控制在13%，脱水停留时间为30min。将从脱水器出来的蒸汽作为多级搅拌溶解釜14的热源，通过热交换器15冷却后，由在线拉曼光谱16检测其中的胺含量。结合拉曼光谱16及20的检测结果，通过控制器21确定泵32之前所需补充熔融己二胺的量；脱水合格的物料分别通过泵17、泵30用熔融己二胺和0.03Kg/h（0.5mol/h）分子量调节剂乙酸调整胺酸摩尔比至1.04。然后用泵32增压到15MPa，将物料输送到预热器（热交换器）33中预热升温到290℃，在预聚反应器34中于290℃保温反应15min；预聚反应液经减压阀35减压到0.3MPa后进入闪蒸器36中。闪蒸后熔融液体物料经减压阀37减压到常压后进入双螺杆挤出机38中进行缩聚反应，反应温度290~320℃，反应停留时间6min。经缩聚反应的物料在水下造粒机39中进行造粒，再经干燥机40干燥，以约12.4Kg/h得到半芳香族聚酰胺产品。

对比例2

按初始投料胺酸摩尔比0.98的比例，将4.98Kg/h（30mol/h）对苯二甲酸、1.66Kg/h（10mol/h）间苯二甲酸、1.46Kg/h（10mol/h）己二酸、8.43Kg/h（49.0mol/h）癸二胺、0.0019Kg/h次磷酸（70ppm的P）与5.0Kg/h的水一起投入打浆釜9中，于90℃连续打浆形成浆料。浆料经泵10输送到多级搅拌溶解釜14中用脱水过程中产生的蒸汽加热升温至170℃溶解成盐。根据在线拉曼光谱18检测盐溶液中二元酸的组成，通过计量泵23采用熔融己二酸调节脂肪族二元酸的量，使溶解成盐釜19中芳香族二元酸与脂肪族二元酸的比例维持稳定。上述盐溶液经在线拉曼光谱20检测组成后，由泵24增压到1.5MPa后输送到脱水器的预热器（热交换器）27之前与循环泵28输送的物料混合后进行升温，在脱水器29中脱水，脱水温度控制在240℃，含水量控制在10%，脱水停留时间为10min。将从脱水器出来的蒸汽作为多级搅拌溶解釜14的热源，通过热交换器15冷却后，由在线拉曼光谱16检测其中的胺含量。结合拉曼光谱16及20的检测结果，通过控制器21确定泵32之前所需补充熔融癸二胺的量；脱水合格的物料分别通过泵17、泵30用熔融癸二胺和0.122Kg/h（1.0mol/h）分子量调节剂苯甲酸调整胺酸摩尔比至1.06。然后用泵32增压到30MPa，将物料输送到预热器（热交换器）33中预热升温到350℃，在预聚反应器34中于350℃保温反应1min；预聚反应液经减压阀35减压到0.5MPa后进入闪蒸器36中。闪蒸后熔融液体物料经减压阀37减压到常压后进入双螺杆挤出机38中进行缩聚反应，反应温度320~330℃，反应停留时间1min。经缩聚反应的物料在水下造粒机39中进行造粒，再经干燥机40干燥，以约15.3Kg/h得到半芳香族聚酰胺产品。

对比例3

按初始投料胺酸摩尔比0.92的比例，将4.66Kg/h（27.5mol/h）对苯二甲酸、3.29Kg/h（22.5mol/h）己二酸、5.34Kg/h（46.0mol/h）己二胺与3.2Kg/h的水一起投入打浆釜9中，于70℃连续打浆形成浆料。浆料经泵10输送到多级搅拌溶解釜14中用脱水过程中产生的蒸汽加热升温至160℃溶解成盐。根据在线拉曼光谱18检测盐溶液中二元酸的组成，通过计量泵23采用熔融己二酸调节脂肪族二元酸的量，使溶解成盐釜19中芳香族二元酸与脂肪族二元酸的比例维持稳定。上述盐溶液经在线拉曼光谱20检测组成后，由泵24增压到1.0MPa后输送到脱水器的预热器（热交换器）27之前与循环泵28输送的物料混合后进行升温，在脱水器29中脱水，脱水温度控制在180℃，含水量控制在13%，脱水停留时间为30min。将从脱水器出来的蒸汽作为多级搅拌溶解釜14的热源，通过热交换器15冷却后，由在线拉曼光谱16检测其中的胺含量。结合拉曼光谱16及20的检测结果，通过控制器21确定泵32之前所需补充熔融己二胺的量；脱水合格的物料分别通过泵17、泵30用熔融己二胺和0.03Kg/h（0.5mol/h）分子量调节剂乙酸、0.153Kg/h（0.5mol/h）3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)戊酸调整胺酸摩尔比至1.04。然后用泵32增压到15MPa，将物料输送到预热器（热交换器）33中预热升温到290℃，在预聚反应器34中于290℃保温反应15min；预聚反应液经减压阀35减压到0.3MPa后进入闪蒸器36中。闪蒸后熔融液体物料经减压阀37减压到常压后进入双螺杆挤出机38中进行缩聚反应，反应温度290~320℃，反应停留时间6min。经缩聚反应的物料在水下造粒机39中进行造粒，再经干燥机40干燥，以约12.4Kg/h得到半芳香族聚酰胺产品。

对比例4

按初始投料胺酸摩尔比0.92的比例，将4.66Kg/h（27.5mol/h）对苯二甲酸、3.29Kg/h（22.5mol/h）己二酸、5.34Kg/h（46.0mol/h）己二胺与3.2Kg/h的水一起投入打浆釜9中，于70℃连续打浆形成浆料。浆料经泵10输送到多级搅拌溶解釜14中用脱水过程中产生的蒸汽加热升温至160℃溶解成盐。根据在线拉曼光谱18检测盐溶液中二元酸的组成，通过计量泵23采用熔融己二酸调节脂肪族二元酸的量，使溶解成盐釜19中芳香族二元酸与脂肪族二元酸的比例维持稳定。上述盐溶液经在线拉曼光谱20检测组成后，由泵24增压到1.0MPa后输送到脱水器的预热器（热交换器）27之前与循环泵28输送的物料混合后进行升温，在脱水器29中脱水，脱水温度控制在180℃，含水量控制在13%，脱水停留时间为30min。将从脱水器出来的蒸汽作为多级搅拌溶解釜14的热源，通过热交换器15冷却后，由在线拉曼光谱16检测其中的胺含量。结合拉曼光谱16及20的检测结果，通过控制器21确定泵32之前所需补充熔融己二胺的量；脱水合格的物料分别通过泵17、泵30用熔融己二胺和0.03Kg/h（0.5mol/h）分子量调节剂乙酸、0.0118Kg/h P-(4-羧丁基苯基),P-苯基-次膦酸（用NaOH中和50%，90ppm的P）调整胺酸摩尔比至1.04。然后用泵32增压到15MPa，将物料输送到预热器（热交换器）33中预热升温到290℃，在预聚反应器34中于290℃保温反应15min；预聚反应液经减压阀35减压到0.3MPa后进入闪蒸器36中。闪蒸后熔融液体物料经减压阀37减压到常压后进入双螺杆挤出机38中进行缩聚反应，反应温度290~320℃，反应停留时间6min。经缩聚反应的物料在水下造粒机39中进行造粒，再经干燥机40干燥，以约12.4Kg/h得到半芳香族聚酰胺产品。

表1

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	对比例1	对比例2	对比例3	对比例4
特性粘度/dl.g^{-1}	0.93	0.82	0.88	0.92	0.9	0.87	0.86	0.8	0.85	0.86
玻璃化转变温度/℃	96	92	99	97	96	91	96	91	95	96
熔点/℃	309	303	313	310	309	302	309	302	308	309
MV_{30}/MV_6/%	97	96	95	97	96	95	89	88	87	90
树脂磷含量/ppm	90	70	50	90	90	90	90	70	0	90
末端氨基/mmol.kg^{-1}	36	98	75	47	62	89	66	113	92	52
末端羧基/mmol.kg^{-1}	7.1	5.7	6.3	8.4	12	9.3	9.7	7.8	9.9	11
黄度指数	13.6	17.2	13.1	15.3	17.5	18.5	28.7	38.1	22.5	23.3

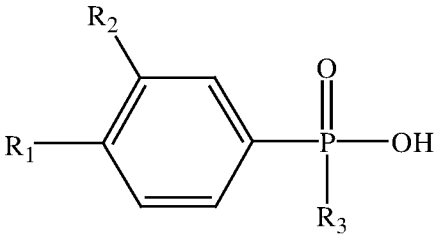
由表1的结果可知，相比单独添加次磷酸催化剂或不加含磷催化剂所获得的半芳香聚酰胺，添加本发明封端剂所得聚酰胺能够保持良好的热稳定性，黄度指数比较低，且同时添加特殊封端剂和含反应基团的受阻酚类抗氧化剂比仅仅添加其中一种能够得到热稳定性能更好的聚酰胺。

权 利 要 求 书

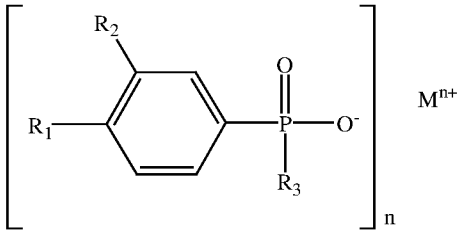
1、一种半芳香族聚酰胺，其特征在于，具有源自于二元胺、二元酸和一元酸的结构单元，及其具有源自下式（I）和式（II）的封端结构，

其中：

所述式（I）选自下述式（I-1）和/或式（I-2）所示化合物：



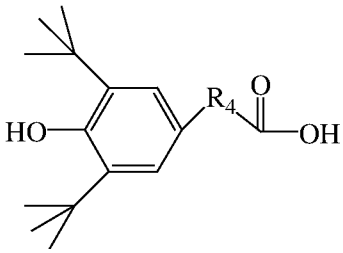
（I-1）



（I-2）

其中 R_1 为羧基或羧基取代的 C_1~C_{10} 的烷基，优选为羧基取代的 C_1~C_4 的烷基；R_2 为 C_1~C_4 的烷基或 H，优选为 H；R_3 选自 C_6~C_9 的芳香基或 H，优选为 C_6~C_8 的芳香基；M^{n+}选自+1、+2 价金属阳离子；

所述式（II）为：



（II）

其中 R_4 选自 C_1~C_{10} 的烷基，优选为 C_1~C_4 的烷基。

2、根据权利要求 1 所述的半芳香族聚酰胺，其特征在于，所述金属阳离子为 Na^+或 K^+。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的半芳香族聚酰胺，其特征在于，单位质量所述半芳香族聚酰胺树脂中总磷量不高于 200ppm，优选不高于 150ppm，更优选不高于 90ppm。

4、根据权利要求 1~3 任一项所述的半芳香族聚酰胺，其特征在于，所述式（I-1）和式（I-2）所示化合物的摩尔比为 10:0~2:8，优选为 10:0~5:5。

5、根据权利要求 1~4 任一项所述的半芳香族聚酰胺，其特征在于，源自所述式（II）结构的摩尔量为源自二元酸结构的摩尔量的 0.1~2.0%，优选为 0.3~1.5%。

6、根据权利要求 1~5 任一项所述的半芳香族聚酰胺，其特征在于，源自所述一元酸结构的摩尔数相对于源自所述二元酸结构的总摩尔数为 1~5%，优选为 2~3%。

7、根据权利要求1~6任一项所述的半芳香族聚酰胺，其特征在于，所述二元酸包括芳香族二元酸、以及任选的脂肪族二元酸的一种或多种，所述芳香族二元酸和脂肪族二元酸的摩尔比为100:0~50:50，优选为80:20~55:45。

8、根据权利要求 1~7 任一项所述的半芳香族聚酰胺，其特征在于，所述半芳香族聚酰胺树脂具

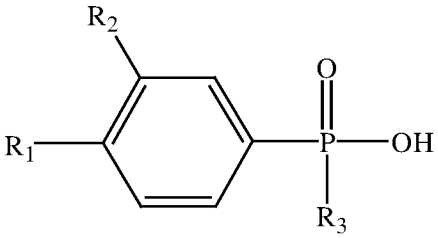
有活性端基，且活性端基浓度满足：$[NH_2]/[COOH]>5$，并且，所述半芳香族聚酰胺树脂中，[COOH]浓度不高于 20mmol/kg，优选不高于 10mmol/kg。

9、根据权利要求1~8任一项所述的半芳香族聚酰胺，其特征在于，具有MV_{30}/MV_6大于95%的热稳定性指数，黄度指数小于20，玻璃化转变温度在90℃以上，熔点在300℃以上。

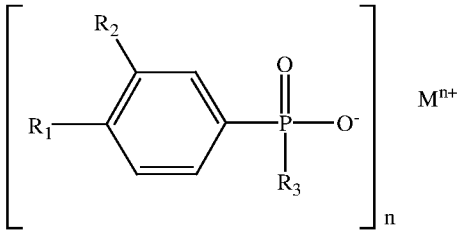
10、一种半芳香族聚酰胺的制备方法，其特征在于，所述方法以二元胺、二元酸和一元酸为主要原料，并在封端剂的存在下进行聚合，所述封端剂为以下式（I）和式（II）的结构，

其中：

所述式（I）选自下述式（I-1）和/或式（I-2）所示化合物：



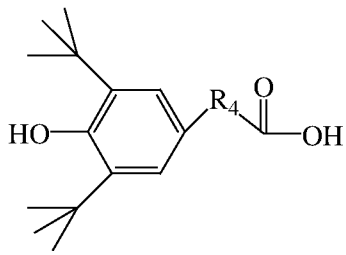
（I-1）



（I-2）

其中 R_1 为羧基或羧基取代的 C_1~C_{10} 的烷基，优选为羧基取代的 C_1~C_4 的烷基；R_2 为 C_1~C_4 的烷基或 H，优选为 H；R_3 选自 C_6~C_9 的芳香基或 H，优选为 C_6~C_8 的芳香基；M^{n+}选自+1、+2 价金属阳离子；

所述式（II）为：



（II）

其中，R_4 选自 C_1~C_{10} 的烷基，优选为 C_1~C_4 的烷基。

11、根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于，包括：

成盐反应：将二元胺与二元酸按照胺/酸摩尔比小于 1 的初始投料，与水形成盐溶液；

预聚反应：用二元胺、一元酸以及封端剂调整反应体系中胺/酸摩尔比至大于 1.03，进行预聚反应，得到预聚反应液；

缩聚反应：使用预聚反应液进行缩聚反应。

12、根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述成盐反应中，初始投料的胺酸摩尔比为 0.90~0.99，优选为 0.92~0.98。

13、根据权利要求11或12所述的方法，其特征在于，所述成盐反应中还包括：检测所述盐溶液中二元酸的组成，通过添加芳香族二元酸和/或脂肪族二元酸以维持二元酸组成稳定；所述预聚反应中还包括所述检测预聚反应体系组成，所述检测均采用在线拉曼光谱进行。

14、根据权利要求11~13任一项所述的方法，其特征在于，所述预聚反应中的胺/酸摩尔比为1.03~1.07，优选为1.04~1.06。

15、根据权利要求11~14任一项所述的方法，其特征在于，所述预聚反应前还包括对所述成盐溶液进行脱水处理，所述脱水的温度为180~240℃，压力为0.8~1.5MPa，脱水时间为10~30min；预聚反应的温度为280~350℃，压力为15~30MPa，反应时间为1~15min；缩聚反应的反应温度为290~350℃，反应时间为0.5~7min。

16、根据权利要求15所述的方法，其特征在于，所述脱水处理产生的水蒸汽可作为热源用于所述浆料的升温、溶解，多余水蒸汽可在冷凝后与升温工序中产生的冷凝水合并作为补加水用于形成所述浆料的工序。

17、一种树脂组合物，其特征在于，其包括：

根据权利要求1~9任一项所述的半芳香族聚酰胺，或者根据权利要求10~16任一项所述的方法得到的半芳香族聚酰胺，以及任选的其它树脂、增强组分或添加剂。

18、一种制品，其特征在于，其由根据权利要求17所述的组合物制备而得到。

19、根据权利要求18所述的制品，其为汽车部件或电器行业用部件。

20、根据权利要求18所述的制品，其为汽车燃油管路零部件或LED板。

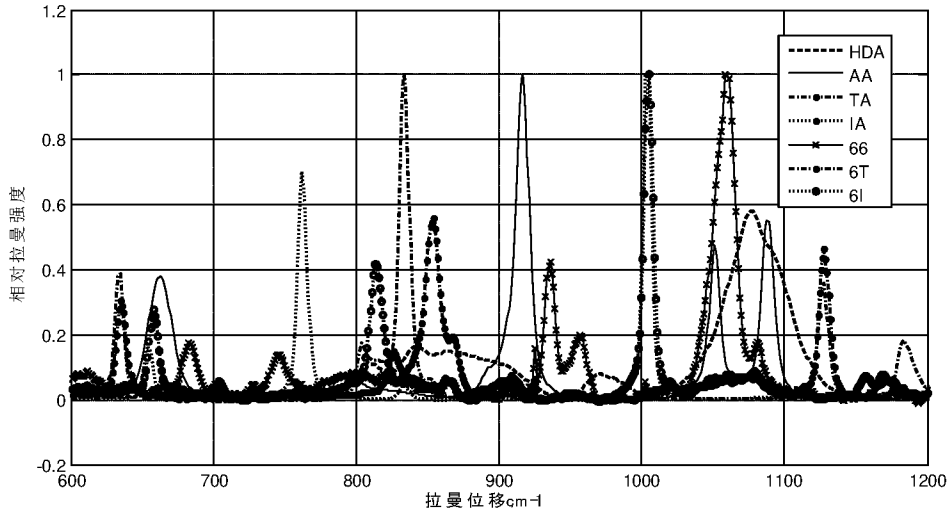

1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
600
700
800
900
1000
1100
1200
相对拉曼强度
拉曼位移cm-1
HDA
AA
TA
IA
66
6T
6I

图 1

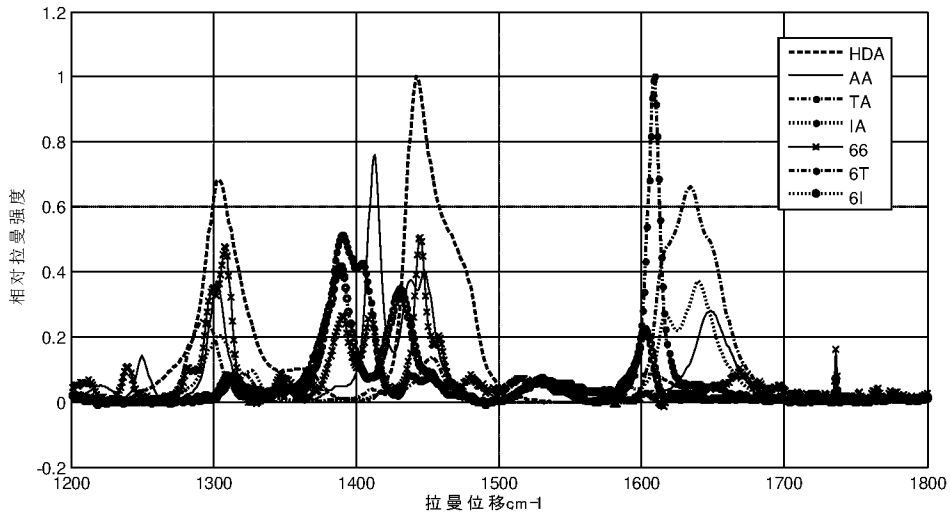

1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
相对拉曼强度
拉曼位移cm-1
HDA
AA
TA
IA
66
6T
6I

图 2

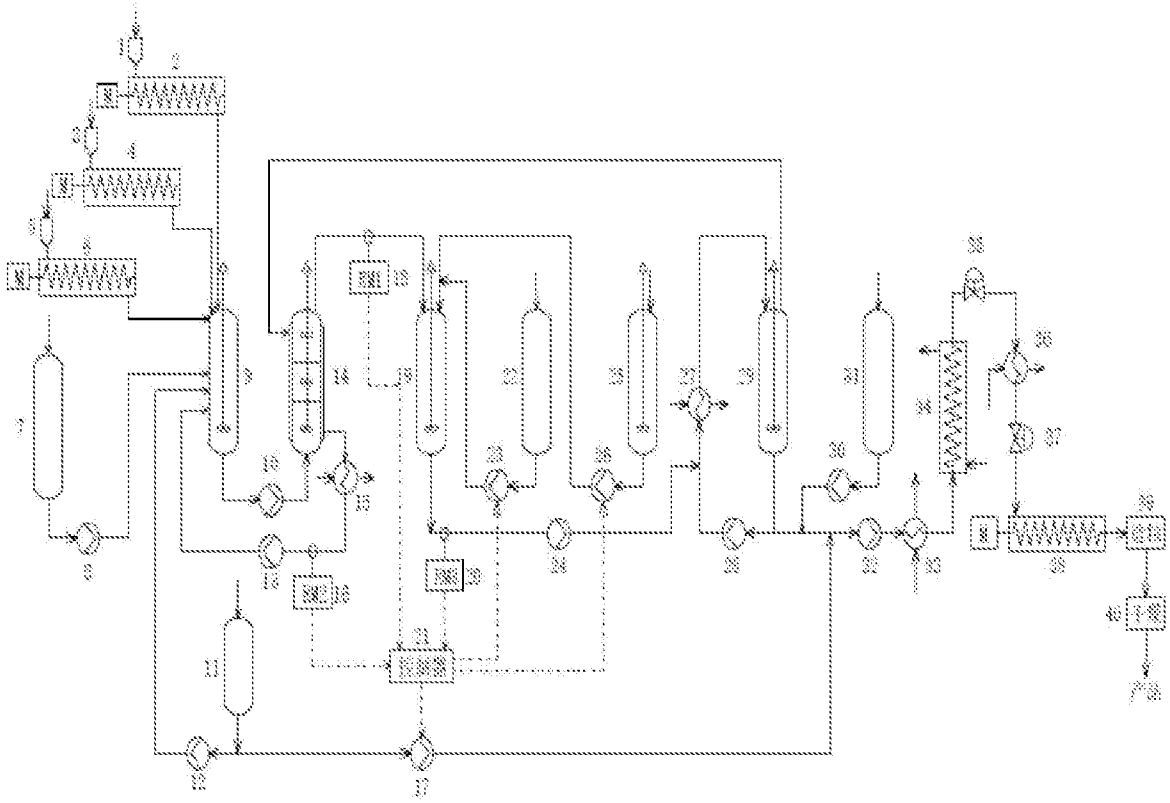


图 3

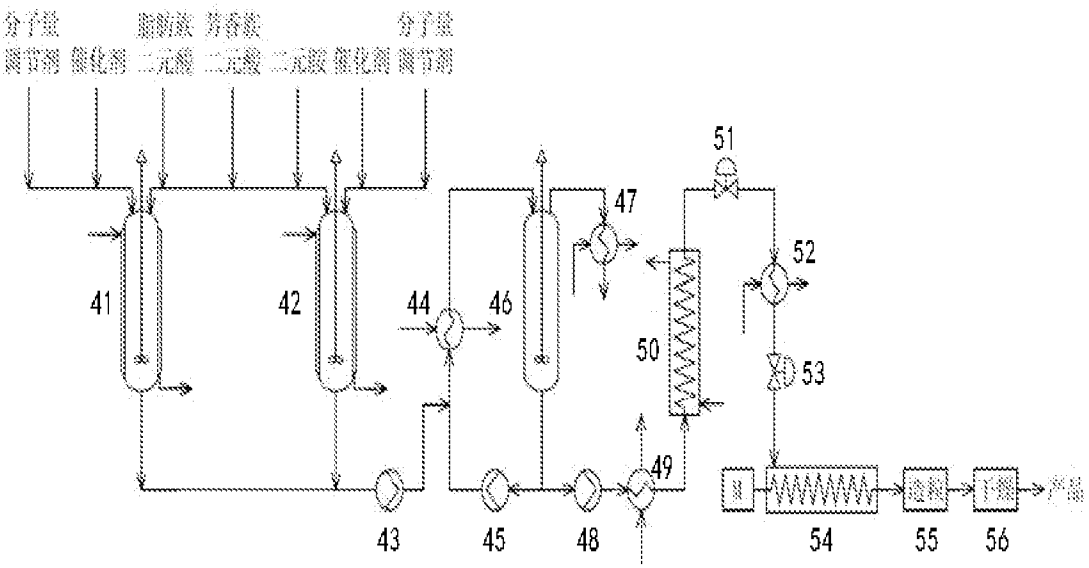


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/119738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 69/48(2006.01)i; C08G 69/26(2006.01)i; C08G 69/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 69/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI; CPRSABS; EPODOC;: 浙江大学, 聚酰胺, 尼龙, 次磷酸, 次膦酸, 二叔丁基, 羟基苯基, ?酸, 黄化, 黄变, 氧化, 热稳定, polyamide, nylon, hypophosphite, butyl, hyroxyphenyl, acid, heat stab+, yellow, +oxidat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109749080 A (ZHEJIANG NHU SPECIAL MATERIALS CO., LTD. et al.) 14 May 2019 (2019-05-14) claims 1-20	1-20
Y	CN 101768354 A (PINGDINGSHAN SHENMA ENGINEERING PLASTICS CO., LTD. et al.) 07 July 2010 (2010-07-07) description, paragraphs [0003]-[0021], and embodiment 1	1-20
Y	CN 103289081 A (WUHAN SENDA TECHNOLOGY RESEARCH AND DEVELOPMENT CENTER) 11 September 2013 (2013-09-11) description, paragraphs [0015]-[0018]	1-20
Y	US 3860558 A (CIBA-GEIGY CORPORATION) 14 January 1975 (1975-01-14) description, column 1, lines 1-50, and embodiment 1	1-20
Y	US 3691131 A (CIBA-GEIGY CORPORATION) 12 September 1972 (1972-09-12) description, column 1, lines 1-35, and embodiment 1	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 February 2020	**04 March 2020**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/119738

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109749080	A	14 May 2019	None			
CN	101768354	A	07 July 2010	CN	101768354	B	28 September 2011
CN	103289081	A	11 September 2013	CN	103289081	B	21 October 2015
US	3860558	A	14 January 1975	IT	953157	B	10 August 1973
				GB	1368775	A	02 October 1974
				FR	2116575	B1	07 June 1974
				ZA	7108139	A	30 August 1972
				ZA	7108139	B	30 August 1972
				DE	2158014	A1	22 June 1972
				CH	548435	A	30 April 1974
				CA	961594	A	21 January 1975
				FR	2116575	A1	13 July 1972
				SU	432725	A3	15 June 1974
US	3691131	A	12 September 1972	NL	7201249	A	03 August 1972
				DE	2204495	A1	17 August 1972
				FR	2124338	A1	22 September 1972
				CA	982729	A	27 January 1976
				GB	1368776	A	02 October 1974
				IT	947163	B	21 May 1973
				FR	2124338	B1	28 June 1974

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/119738

A. 主题的分类

C08G 69/48(2006.01)i; C08G 69/26(2006.01)i; C08G 69/28(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08G 69/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNKI;CPRSABS;EPODOC;:浙江大学，聚酰胺，尼龙，次磷酸，次膦酸，二叔丁基，羟基苯基，?酸，黄化，黄变，氧化，热稳定，polyamide, nylon, hypophosphite, butyl, hyroxyphenyl, acid, heat stab+, yellow, +oxidat+

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 109749080 A (浙江新和成特种材料有限公司等) 2019年 5月 14日 (2019-05-14) 权利要求1-20	1-20
Y	CN 101768354 A (平顶山神马工程塑料有限责任公司等) 2010年 7月 7日 (2010-07-07) 说明书第0003-0021段和实施例1	1-20
Y	CN 103289081 A (武汉森大科技研究发展中心) 2013年 9月 11日 (2013-09-11) 说明书第0015-0018段	1-20
Y	US 3860558 A (CIBA GEIGY CORP) 1975年 1月 14日 (1975-01-14) 说明书第1栏第1-50行和实施例1	1-20
Y	US 3691131 A (CIBA GEIGY CORP) 1972年 9月 12日 (1972-09-12) 说明书第1栏第1-35行和实施例1	1-20

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2020年 2月 27日	2020年 3月 4日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 王东涛 电话号码 62084413

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/119738

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109749080	A	2019年 5月 14日	无			
CN	101768354	A	2010年 7月 7日	CN	101768354	B	2011年 9月 28日
CN	103289081	A	2013年 9月 11日	CN	103289081	B	2015年 10月 21日
US	3860558	A	1975年 1月 14日	IT	953157	B	1973年 8月 10日
				GB	1368775	A	1974年 10月 2日
				FR	2116575	B1	1974年 6月 7日
				ZA	7108139	A	1972年 8月 30日
				ZA	7108139	B	1972年 8月 30日
				DE	2158014	A1	1972年 6月 22日
				CH	548435	A	1974年 4月 30日
				CA	961594	A	1975年 1月 21日
				FR	2116575	A1	1972年 7月 13日
				SU	432725	A3	1974年 6月 15日
US	3691131	A	1972年 9月 12日	NL	7201249	A	1972年 8月 3日
				DE	2204495	A1	1972年 8月 17日
				FR	2124338	A1	1972年 9月 22日
				CA	982729	A	1976年 1月 27日
				GB	1368776	A	1974年 10月 2日
				IT	947163	B	1973年 5月 21日
				FR	2124338	B1	1974年 6月 28日