

(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
2023年5月4日 (04.05.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/071796 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 63/183 (2006.01) *C08L 67/04* (2006.01)
C08G 63/85 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/124852
- (22) 国际申请日: 2022年10月12日 (12.10.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202111249166.3 2021年10月26日 (26.10.2021) CN
- (71) 申请人: 江苏金发科技新材料有限公司 (JIANGSU KINGFA SCI & TECH. ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市昆山经济技术开发区西江路388号,

Jiangsu 215300 (CN)。珠海金发生物材料有限公司 (ZHUHAI KINGFA BIOMATERIAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省珠海市金湾区南水镇石化九路177号, Guangdong 519050 (CN)。金发科技股份有限公司 (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。

- (72) 发明人: 张传辉 (ZHANG, Chuanhui); 中国江苏省苏州市昆山经济技术开发区西江路388号, Jiangsu 215300 (CN)。陈平绪 (CHEN, Pingxu); 中国江苏省苏州市昆山经济技术开发区西江路388号, Jiangsu 215300 (CN)。叶南彪 (YE, Nanbiao); 中国江苏省苏州市昆山经济技术开发区西江路388号, Jiangsu 215300 (CN)。欧阳春平 (OUYANG, Chunping); 中国江苏省苏州市昆山经济技术开发区西江路388号, Jiangsu 215300 (CN)。麦

(54) Title: SEMI-AROMATIC POLYESTER, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种半芳香族聚酯及其制备方法和应用

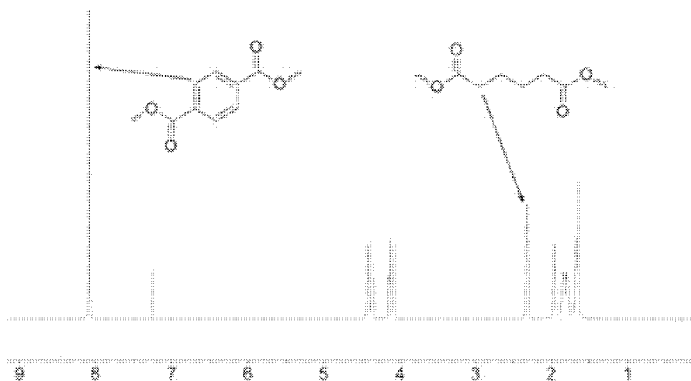


图1

(57) Abstract: Disclosed in the present invention are a semi-aromatic polyester, and a preparation method therefor and an application thereof. The content of hydroxyl in a semi-aromatic polyester is controlled, and particularly, in the semi-aromatic polyester, the content of hydroxyl linked to aliphatic dicarboxylic acid in the semi-aromatic polyester is controlled to 17-40 mmol/kg, the content of hydroxyl linked to aromatic dicarboxylic acid in the semi-aromatic polyester is controlled to 17-40 mmol/kg, and the total content of hydroxyl is controlled to 35-80 mmol/kg, so that the compatibility of the semi-aromatic polyester with materials such as polylactic acid can be significantly improved, thereby obtaining a high-strength tear-resistant thin film material.

(57) 摘要: 本发明公开了一种半芳香族聚酯及其制备方法和应用, 通过控制半芳香族聚酯中的羟基含量, 尤其是将半芳香族聚酯中同脂肪族二羧酸相连的羟基在半芳香族聚酯中的含量控制为17-40mmol/kg, 同芳香族二羧酸相连的羟基在半芳香族聚酯中的含量控制为17-40mmol/kg, 并且, 羟基总含量控制为35-80mmol/kg, 可显著改善半芳香族聚酯同聚乳酸等材料的相容性, 从而得到高强度、耐撕裂的薄膜材料。

开锦 (MAI, Kaijin); 中国江苏省苏州市昆山经济技术开发区西江路388号, Jiangsu 215300 (CN)。董学腾 (DONG, Xueting); 中国江苏省苏州市昆山经济技术开发区西江路388号, Jiangsu 215300 (CN)。曾祥斌 (ZENG, Xiangbin); 中国江苏省苏州市昆山经济技术开发区西江路388号, Jiangsu 215300 (CN)。卢昌利 (LU, Changli); 中国江苏省苏州市昆山经济技术开发区西江路388号, Jiangsu 215300 (CN)。蔡彤旻 (CAI, Tongmin); 中国江苏省苏州市昆山经济技术开发区西江路388号, Jiangsu 215300 (CN)。

(74) 代理人: 广州致信伟盛知识产权代理有限公司 (GUANGZHOU WISON I.P. LAW FIRM); 中国广东省广州市越秀区东风东路767号东宝大厦1501-02室, Guangdong 510600 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ME, 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)。

根据细则4.17的声明:

- 关于申请人有权要求在先申请的优先权 (细则4.17(iii))

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种半芳香族聚酯及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及可生物降解聚酯领域，具体涉及一种具有特定羟基含量的半芳香族聚酯及其制备方法和应用。

背景技术

目前广泛应用于工业及日常生活中的热塑性芳香族聚酯有着优良热稳定性和力学性能，便于加工，价格低廉。例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)已广泛应用于纤维、膜和容器的制造中。然而，这些芳香族聚酯在使用废弃后难以降解，至今也没有观察到微生物对芳香族聚酯如 PET、PBT 有任何明显的直接降解。为了结合芳香族聚酯的优良性能，20 世纪 80 年代以来，本领域技术人员致力于合成脂肪族-芳香族共聚酯的研究，即在脂肪族聚酯中引入芳香链段。

芳香族聚酯的代表为 PBAT，但其拉伸强度小，模量低。力学强度上的缺点使得 PBAT 的应用受到限制，需要进行改性。

聚乳酸(PLA)是由马铃薯、木薯、玉米淀粉等生物基原料经生物发酵、化学合成而得的一种脂肪族聚酯，具有良好的生物相容性和生物降解性，优异的力学强度、透明性以及加工性，因此被广泛的应用在医药、包装薄膜、一次性生活用品等领域。但是聚乳酸脆性大，韧性差，在很多领域难以推广应用。

PBAT 与 PLA 展现出完全不同的力学性能，因此两者常作为互补材料共混改性，即以 PLA 为基体，使用 PBAT 增韧改性聚乳酸，或者以 PBAT 为基体，使用 PLA 增强改性 PBAT。而最终的改性效果则取决于两者的相容性。然而，由于 PBAT 与聚乳酸之间相容性差，这些增韧改性剂只能小幅度提高 PLA 的冲击强度，而且往往难以同时提高 PLA 的延展性。

发明内容

为解决上述问题，本发明的目的在于提供一种半芳香族聚酯，该半芳香族聚酯因其具有特定的羟基含量，可显著改善半芳香族聚酯同聚乳酸等材料的相容性，从而得到高强度、耐撕裂的薄膜材料。

本发明的另一目的在于提供上述半芳香族聚酯的制备方法。

本发明的上述目的通过如下技术方案予以实现：

一种半芳香族聚酯，其衍生自下述组分组成的重复单元：

第一组分 A，基于第一组分 A 的总摩尔量，包括：

a1)40-60mol%的至少一种脂肪族二羧酸或其衍生物；

a2)40-60mol%的至少一种芳香族二羧酸或其衍生物；

第二组分 B：1,4-丁二醇；

其中，同脂肪族二羧酸相连的羟基在半芳香族聚酯中的含量为 17-40 mmol/kg；同芳香族二羧酸相连的羟基在半芳香族聚酯中的含量为 17-40mmol/kg；并且，羟基总含量为 35-80 mmol/kg。

在聚酯合成过程中，由于原料单体结构或比例的不同、催化剂、支化剂和扩链剂种类的不同、制备工艺、反应时间、聚合温度等诸多因素的影响，从而使得最终制备得到的聚酯的分子结构存在较大区别。本发明通过研究发现，半芳香族聚酯中羟基含量的多少可影响半芳香族聚酯同聚乳酸等材料的相容性。羟基含量过高或过低，半芳香族聚酯同聚乳酸等材料的相容性较差。

本发明通过研究意外的发现，通过控制半芳香族聚酯中的羟基含量，尤其是将半芳香族聚酯中同脂肪族二羧酸相连的羟基在半芳香族聚酯中的含量控制为 17-40 mmol/kg，同芳香族二羧酸相连的羟基在半芳香族聚酯中的含量控制为 17-40 mmol/kg，并且，羟基总含量控制为 35-80 mmol/kg，可显著改善半芳香族聚酯同聚乳酸等材料的相容性，从而得到高强度、耐撕裂的薄膜材料。

在本发明中，所述组分 a1)脂肪族二羧酸或其衍生物选自草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1, 11-十一烷二羧酸、1, 10-癸烷二羧酸、十一烷二酸、1, 12-十二烷二羧酸、十六烷二酸、二十烷二酸或二十四烷二酸或其酯衍生物或其酸酐衍生物中的一种或几种的混合。

作为一种具体选择示例，所述组分 a1)选自草酸、草酸二甲酯、丙二酸、丙二酸二甲酯、琥珀酸、琥珀酸二甲酯、甲基琥珀酸、戊二酸、戊二酸二甲酯、戊二酸双(2-羟基乙基)酯、戊二酸双(3-羟基丙基)酯、戊二酸双(4-羟基丁基)酯、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、己二酸、己二酸二甲酯、己二酸双(2-羟基乙基)酯、己二酸双(3-羟基丙基)酯、己二酸双(4-羟基丁基)酯、3-甲基己二酸、2, 2, 5, 5-四甲基己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、壬二酸二甲酯、癸二酸、1, 11-十一烷二羧酸、1, 10-癸烷二羧酸、十一烷二酸、1, 12-十二烷二羧酸、十六烷二酸、二十烷二酸、二十四烷二酸、二聚酸和其酯衍生物或其酸酐衍生物中的一种或种，优选琥珀酸、己二酸、癸二酸、1,12-十二烷二羧酸和其酯衍生物或其酸酐衍生物中的一种或多种，更优选己二酸、癸二酸或其酯衍生物或其酸酐衍生物中的一种或两种，最优选己二酸或其酯衍生物或其酸酐衍生物。

本发明中，所述组分 a2) 芳香族二羧酸或其衍生物选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸或其酯衍生物或其酸酐衍生物中的一种或几种的混合，优选对苯二甲酸或其酯衍生物或其酸酐衍生物。

作为一种具体选择示例，所述组分 a2) 选自对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯、对苯二甲酸双(3-羟基丙基)酯、对苯二甲酸双(4-羟基丁基)酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯、间苯二甲酸双(3-羟基丙基)酯、间苯二甲酸双(4-羟基丁基)酯、2, 6-萘二羧酸、2, 6-萘二甲酸二甲酯、2, 7-萘二羧酸、2, 7-萘二甲酸二甲酯、3, 4' - 二苯醚二羧酸、3, 4' - 二苯醚二甲酸二甲酯、4, 4' - 二苯醚二羧酸、4, 4' - 二苯醚二甲酸二甲酯、3, 4' - 苯硫醚二羧酸、3, 4' - 苯硫醚二甲酸二甲酯、4, 4' - 二苯硫醚二羧酸、4, 4' - 苯硫醚二甲酸二甲酯、3, 4' - 二苯砒二羧酸、3, 4' - 二苯砒二甲酸二甲酯、4, 4' - 二苯砒二羧酸、4, 4' - 二苯砒二甲酸二甲酯、3, 4' - 苯甲酮二羧酸、3, 4' - 苯甲酮二甲酸二甲酯、4, 4' - 苯甲酮二羧酸、

4, 4' - 苯甲酮二甲酸二甲酯、1, 4-萘二羧酸、1, 4-萘二甲酸二甲酯、4, 4' -亚甲基双(苯甲酸)、4, 4' -亚甲基双(苯甲酸二甲酯)或其酯衍生物或其酸酐中的一种或多种, 优选对苯二甲酸或其酯衍生物或其酸酐衍生物。

在本发明中, 如有必要, 所述半芳香族聚酯还含有第三组分 C, 所述第三组分 C 中, 优选为含有至少三个官能团的化合物, 优选为含有三至六个官能团的化合物。优选选自: 酒石酸、柠檬酸、苹果酸、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、聚醚三醇、甘油、1, 3, 5-苯三酸、1, 2, 4-苯三酸、1, 2, 4-苯三酸酐、1, 2, 4, 5-苯四酸和苯均四酸二酐中的一种或多种, 更优选为三羟甲基丙烷、季戊四醇或甘油。

基于第一组分 A 的总摩尔量, 第三组分 C 的含量为 0.01-5.0 mol%, 优选 0.02-2.0 mol%。

所述半芳香族聚酯还可包括第四组分 D, 所述第四组分 D 为扩链剂。

所述扩链剂为含有 2 个或 2 个以上官能团的异氰酸酯、异氰脲酸酯、过氧化物、环氧化物、噁唑啉、噁嗪、内酰胺、碳二亚胺或聚碳二亚胺中的一种或几种混合。

所述含有 2 个或 2 个以上官能团的异氰酸酯可以是芳香族异氰酸酯或脂肪族异氰酸酯, 优选为芳香族二异氰酸酯或脂肪族二异氰酸酯。优选地, 所述芳香族二异氰酸酯为甲苯 2,4-二异氰酸酯、甲苯 2,6-二异氰酸酯、二苯甲烷 2,2' -二异氰酸酯、二苯甲烷 2,4' -二异氰酸酯、二苯甲烷 4,4' -二异氰酸酯、萘 1,5-二异氰酸酯或二甲苯二异氰酸酯。

更优选地, 所述芳香族二异氰酸酯为二苯甲烷 2,2' -二异氰酸酯、二苯甲烷 2,4' -二异氰酸酯或二苯甲烷 4,4' -二异氰酸酯。

所述含有 2 个或 2 个以上官能团的异氰酸酯还可以是带有三个环的三(4-异氰酸根合-苯基)甲烷。

优选地, 所述脂肪族二异氰酸酯优选为含 2 至 20 个碳原子的任何直链或支链的亚烷基二异氰酸酯或亚环烷基二异氰酸酯, 更优选为含 3 至 12 个碳原子。所述脂肪族二异氰酸酯可以是六亚甲基 1,6-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或亚甲基二(4-异氰酸根合环己烷), 最优选为六亚甲基 1,6-二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯。

优选地, 所述含有 2 个或 2 个以上官能团的异氰脲酸酯为脂肪族异氰脲酸酯, 其源自具有 2 至 20 个碳原子、优选 3 至 12 个碳原子的亚烷基二异氰酸酯或亚环烷基二异氰酸酯, 如异佛尔酮二异氰酸酯或亚甲基二(4-异氰酸根合环己烷)。所述亚烷基二异氰酸酯可以为直链或支链的化合物。尤其优选基于 n-六亚甲基二异氰酸酯如六亚甲基 1,6-二异氰酸酯的环状三聚体、五聚体或更高的低聚物的异氰脲酸酯。

优选地, 所述含有 2 个或 2 个以上官能团的过氧化物优选为苯甲酰过氧化物、1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧基)甲基环十二烷、4,4-二(丁基过氧基)戊酸正丁酯、过氧化二枯基、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧化二丁基、 α, α -二(叔丁基过氧基)二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己-3-炔或叔丁基过氧化枯烯。

优选地, 所述含有 2 个或 2 个以上官能团的环氧化物优选为氢醌、二缩水甘油基醚、间苯二酚

二缩水甘油基醚、1,6-己二醇二缩水甘油基醚、氢化双酚 A 二缩水甘油基醚、对苯二甲酸二缩水甘油基酯、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油基酯、六氢邻苯二甲酸二缩水甘油基酯、邻苯二甲酸二甲基二缩水甘油基酯、亚苯基二缩水甘油基醚、亚乙基二缩水甘油基醚、三亚甲基二缩水甘油基醚、四亚甲基二缩水甘油基醚、六亚甲基二缩水甘油基醚、山梨糖醇二缩水甘油基醚、聚甘油聚缩水甘油基醚、季戊四醇聚缩水甘油基醚、二甘油聚缩水甘油基醚、甘油聚缩水甘油基醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油基醚、间苯二酚二缩水甘油基醚、新戊二醇二缩水甘油基醚、乙二醇二缩水甘油基醚、二甘醇二缩水甘油基醚、聚乙二醇二缩水甘油基醚、丙二醇二缩水甘油基醚、双丙甘醇二缩水甘油基醚、聚丙二醇二缩水甘油基醚或聚 1,4-丁二醇二缩水甘油基醚。

所述含有 2 个或 2 个以上官能团的环氧化物还优选为基于苯乙烯、丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯并包含环氧基的共聚物，所述环氧基优选为甲基丙烯酸缩水甘油酯。已证明有利的化合物为共聚物中甲基丙烯酸缩水甘油酯的比例高于 20 重量%、更优选高于 30 重量%、更优选高于 50 重量%的共聚物。这些共聚物中环氧当量重量优选地为 150 至 3000g/当量，更优选为 200 至 500g/当量。共聚物的重均分子量 M_w 优选为 2000 至 25000，更优选为 3000 至 8000。共聚物的数均分子量 M_n 优选为 400 至 6000，更优选为 1000 至 4000。多分散性指数($Q=M_w/M_n$)优选为 1.5 至 5。

所述含有 2 个或 2 个以上官能团的噁唑啉、噁嗪优选为二噁唑啉或二噁嗪，其桥连部分为单键， $(CH_2)_z$ -亚烷基，其中 $z=2, 3$ 或 4 ，如亚甲基、乙-1,2-二基、丙-1,3-二基或丙-1,2-二基，或亚苯基。具体地，所述二噁唑啉为 2,2'-二(2-噁唑啉)、二(2-噁唑啉基)甲烷、1,2-二(2-噁唑啉基)乙烷、1,3-二(2-噁唑啉基)丙烷或 1,4-二(2-噁唑啉基)丁烷、2,2'-二(2-噁唑啉)、2,2'-二(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-二(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-二(4-乙基-2-噁唑啉)、2,2'-二(4,4'-二乙基-2-噁唑啉)、2,2'-二(4-丙基-2-噁唑啉)、2,2'-二(4-丁基-2-噁唑啉)、2,2'-二(4-己基-2-噁唑啉)、2,2'-二(4-苯基-2-噁唑啉)、2,2'-二(4-环己基-2-噁唑啉)、2,2'-二(4-苯甲基-2-噁唑啉)、2,2'-对-亚苯基二(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-对-亚苯基二(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-间-亚苯基二(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-间-亚苯基二(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-六亚甲基二(2-噁唑啉)、2,2'-八亚甲基二(2-噁唑啉)、2,2'-十亚甲基二(2-噁唑啉)、2,2'-亚乙基二(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-四亚甲基二(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-9,9'-二苯氧基乙烷二(2-噁唑啉)、2,2'-亚环己基二(2-噁唑啉)或 2,2'-二亚苯基(2-噁唑啉)。

更优选为 1,4-二(2-噁唑啉基)苯、1,2-二(2-噁唑啉基)苯或 1,3-二(2-噁唑啉基)苯。

具体地，二噁嗪为 2,2'-二(2-二噁嗪)、二(2-二噁嗪基)甲烷、1,2-二(2-二噁嗪基)乙烷、1,3-二(2-二噁嗪基)丙烷、1,4-二(2-二噁嗪基)丁烷、1,4-二(2-二噁嗪基)苯、1,2-二(2-二噁嗪基)苯或 1,3-二(2-二噁嗪基)苯。

所述含有 2 个或 2 个以上官能团的碳二亚胺或聚碳二亚胺优选为 N, N'-二-2, 6-二异丙基苯基碳二亚胺、N, N'-二-邻-甲苯基碳二亚胺、N, N'-二苯基碳二亚胺、N, N'-二辛基癸基碳二亚胺、N, N'-二-2, 6-二甲基苯基碳二亚胺、N-甲苯基-N'-环己基碳二亚胺、N, N'-二-2, 6-二-叔

丁基苯基碳二亚胺、N-甲苯基-N'-苯基碳二亚胺、N, N'-二-对硝基苯基碳二亚胺、N, N'-二-对氨基苯基碳二亚胺、N, N'-二-对羟基苯基碳二亚胺、N, N'-二-环己基碳二亚胺、N, N'-二-对甲苯基碳二亚胺、对-亚苯基双二-邻甲苯基碳二亚胺、对-亚苯基双二-环己基碳二亚胺、六亚甲基双二-环己基碳二亚胺、4, 4'-二-环己基甲烷碳二亚胺、亚乙基双二-苯基碳二亚胺、N, N'-苯甲基-碳二亚胺、N-十八烷基-N'-苯基碳二亚胺、N-苄基-N'-苯基碳二亚胺、N-十八烷基-N'-甲苯基碳二亚胺、N-环己基-N'-甲苯基碳二亚胺、N-苯基-N'-甲苯基碳二亚胺、N-苄基-N'-甲苯基碳二亚胺、N, N'-二-邻乙基苯基碳二亚胺、N, N'-二-对-乙基苯基碳二亚胺、N, N'-二-邻异丙基苯基碳二亚胺、N, N'-二-对异丙基苯基碳二亚胺、N, N'-二-邻异丁基苯基碳二亚胺、N, N'-二-对异丁基苯基碳二亚胺、N, N'-二-2, 6-二乙基苯基碳二亚胺、N, N'-二-2-乙基-6-异丙基苯基碳二亚胺、N, N'-二-2-异丁基-6-异丙基苯基碳二亚胺、N, N'-二-2, 4, 6-三甲基苯基碳二亚胺、N, N'-二-2, 4, 6-三异丙基苯基碳二亚胺、N, N'-二-2, 4, 6-三异丁基苯基碳二亚胺、二异丙基碳二亚胺、二甲基碳二亚胺、二异丁基碳二亚胺、二辛基碳二亚胺、叔-丁基异丙基碳二亚胺、二-β-萘基碳二亚胺或二-叔-丁基碳二亚胺。

优选地，所述第四组分 D 的含量为基于第一组分 A 的总摩尔量的 0.01-5mol%。

优选地，所述半芳香族聚酯根据 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中、于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数为 150-350 ml/g。

优选地，所述半芳香族聚酯羧基含量为 5-50 mmol/kg，优选 10-30 mmol/kg。

本发明还提供了上述半芳香族聚酯的制备方法，包括如下步骤：

S1.按照比例将第一组分 A 中的 a1、第二组分 B 加入浆料配置釜中，配置成的浆料被输送到第一酯化反应器中，将回流的第二组分 B 和催化剂从另一路加入到第一酯化反应器中，于 150-200℃、30-110kPa 酯化反应 2-4h，得到酯化产物 Ba1；按照比例将第一组分 A 中的 a2、第二组分 B 加入浆料配置釜中，配置成的浆料被输送到第二酯化反应器中，将回流的第二组分 B 和催化剂从另一路加入到第二酯化反应器中，于 200-250℃、30-110kPa 酯化反应 2-4h，得到酯化产物 Ba2；

S2.将步骤 S1 中的酯化产物 Ba1 进行初级缩聚反应，反应温度 170-220℃、压力 1-10kPa；将步骤 S1 中的酯化产物 Ba2 进行初级缩聚反应，反应温度 230-270℃、压力 1-10kPa；二者分别独立进行初级缩聚反应，直至各自反应产物达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中、于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 15-60ml/g，分别得到初级缩聚反应的产物 Pre-Ba1 和 Pre-Ba2；

S3.将步骤 S2 所得初级缩聚反应的产物 Pre-Ba1 转移至第一终聚釜内，反应温度 180-230℃、压力 10-500Pa；将步骤 S2 所得初级缩聚反应的产物 Pre-Ba2 转移至第二终聚釜内，反应温度 220-270℃、压力 10-500Pa；二者分别独立进行缩聚反应至反应产物达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中、于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 50-180 ml/g，分别得到终聚产物 Poly-Ba1 和 Poly-Ba2；

S4.将步骤 S3 所得终聚产物 Poly-Ba1 和 Poly-Ba2 经混合器混合反应后，得到半芳香族聚酯，使之达

到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中、于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 150-300ml/g。

本发明工艺中所述的压力均为绝对压力（绝压）。

优选地，S1 中，在制备 Ba2 酯化产物时，加入基于最终半芳香族聚酯重量的 0.001-1% 的催化剂。优选地，所述催化剂的添加量为最终半芳香族聚酯重量的 0.02-0.2%。控制催化剂的加入量，可以使后续加工过程更稳定。进一步地，所述催化剂可以是锡化合物、铈化合物、钴化合物、铅化合物、锌化合物、铝化合物或钛化合物，更优选为锌化合物、铝化合物或钛化合物，最优选为钛化合物。钛化合物例如原钛酸四丁基酯或原钛酸四异丙基酯，相对于其他化合物的优势是残留在产品或下游产品中的残留量的毒性小。这种性质在可生物降解聚酯中尤为重要，因为它们会以堆肥袋或覆盖膜的形式直接进入环境中。

S1 中，第二组分 B 总的摩尔用量通常为第一组分 A 的 1.1-3.0 倍，过量第二组分 B 通过同酯化反应器相连的纯化设备（一般是精馏塔）回收后进入酯化反应器。回收第二组分 B 的量通常为新鲜第二组分 B 用量的 20-50wt%。

S2 中，在制备 Pre-Ba1 预聚物时，反应温度更优选为 $180-200^\circ\text{C}$ ，反应压力更优选 2-5kPa。

S2 中，在制备 Pre-Ba2 预聚物时，如果有必要，可以把 S1 剩余量的催化剂在步骤 S2 中加入。反应温度更优选为 $240-260^\circ\text{C}$ ，反应压力更优选 2-5kPa。

S2 中，分别制备 Pre-Ba1 和 Pre-Ba2 时，一般反应的时间为 2-5h，在通常情况下，经历该反应时间后可以生产出 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中、于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 15-60 ml/g 初级缩聚反应的产物 Pre-Ba1 和 Pre-Ba2。而经历 S2 反应后的初级缩聚反应的产物 Pre-Ba1 和 Pre-Ba2 的羧基含量一般在 10-60mmol/kg。

S3 的缩聚反应步骤中，如果需要，可以将一种钝化剂与预聚酯混合。可用的钝化剂通常为磷的化合物，包括磷酸、亚磷酸及其酯类。基于最终聚酯的重量，钝化剂的用量通常为 0.001-0.1wt%，优选 0.01-0.05wt%。

S3 中，在制备 Poly-Ba1 聚酯时，反应温度更优选为 $190-220^\circ\text{C}$ ，反应压力更优选 50-200 Pa。

S3 中，在制备 Poly-Ba2 聚酯时，反应温度更优选为 $240-260^\circ\text{C}$ ，反应压力更优选 20-100Pa。

S3 中，缩聚的反应时间优选为 1-5h，更优选为 2-4h。生产出的 Poly-Ba1 和 Poly-Ba2 聚酯，根据 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中、于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数为 50-180ml/g。并且，经历 S3 反应后的 Poly-Ba1 和 Poly-Ba2 聚酯的羧基含量一般在含量为 5-60 mmol/kg，更优选羧基含量为 10-30mmol/kg。

S4 中，Poly-Ba1 和 Poly-Ba2 的混合是在混合器中进行，所述的混合器包括原料注入系统、温度调节系统、高剪切均化泵和均化器；所述的混合器的温度范围为 $200^\circ\text{C}-280^\circ\text{C}$ ，优选 $240^\circ\text{C}-260^\circ\text{C}$ ；Poly-Ba1 和 Poly-Ba2 在混合器中的停留时间为 1-4h，优选 1.5-2h。经过混合器后，得到反应产物达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中、于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定

的粘数 150-300ml/g。

优选地，如有必要，还包括 S5.将步骤 S4 得到的半芳香族聚酯加入第四组分 D 于 200 至 270℃ 的反应温度下进行链增长反应，反应停留时间为 0.5-15 分钟，优选为 2-5 分钟，至反应产物达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中、于 25±0.05℃ 的恒温水浴中测定的粘数 150-350 ml/g，即得。

本发明还提供了上述半芳香族聚酯在制备可堆肥降解产品中的应用，所述可堆肥降解产品可以是纤维、薄膜或容器等。

本发明还提供一种半芳香族聚酯模塑组合物，按重量比计，包括如下组分：

5-95wt%的上述的半芳香族聚酯；

5-95wt%的添加剂和/或其它聚合物；

0-70wt%的增强材料和/或填料。

作为一种具体选择，所述添加剂和/或其它聚合物可以是，至少一种或多种选自脂肪族聚酯、聚己内酯、淀粉、纤维素、聚羟基链烷酸酯和聚乳酸的组分。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

本发明提供一种半芳香族聚酯，通过控制半芳香族聚酯中的羟基含量，尤其是将半芳香族聚酯中同脂肪族二羧酸相连的羟基在半芳香族聚酯中的含量控制为 17-40 mmol/kg，同芳香族二羧酸相连的羟基在半芳香族聚酯中的含量控制为 17-40 mmol/kg，并且，羟基总含量控制为 35-80 mmol/kg，可显著改善半芳香族聚酯同聚乳酸等材料的相容性，从而得到高强度、耐撕裂的薄膜材料。

附图说明

图 1 为对苯二甲酸、己二酸和 1,4-丁二醇反应得到的 PBAT 采用 Bruker 公司 AV 500 核磁共振波谱仪测定得到的 ¹H NMR；

图 2 为 PBAT 中同己二酸相连的羟基和同对苯二甲酸相连的羟基中 CH₂ 对应的峰。

具体实施方式

如无特殊说明，本发明所用原料、试剂及溶剂，均为商业购买未经任何处理。下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述，但本发明的实施方式并不受下述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。另外，关于本说明书中“份”、“%”，除非特别说明，分别表示“质量份”、“质量%”。

性能测试方法：

半芳香族聚酯中羟基含量测试（以实施例 1 得到的聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯（PBAT）为例）：

取 20 mg 半芳香族聚酯样品溶于 0.6 ml 氘代氯仿中，然后采用 Bruker 公司 AV 500 核磁共振波谱仪在室温下测定 ¹H NMR，标定氯仿溶剂峰 7.26ppm。

参考文献：(Chen, X.; Chen, W.; Zhu, G.; Huang, F.; Zhang, J., *Synthesis, 1H-NMR characterization, and*

biodegradation behavior of aliphatic -aromatic random copolyester. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**,104(4): 2643-2649.) 可知, 对苯二甲酸重复单元中苯环 4 个氢原子出现在 8.10 ppm 附近; 己二酸重复单元中与羰基相邻两个 CH₂ 单元的 4 个氢原子出现在 2.33 ppm 附近。如图 1 所示。这样, 二酸组分的摩尔含量可通过 8.10 ppm 和 2.33 ppm 这两处峰的积分面积 (IT 和 IA) 表示:

PBAT 中对苯二甲酸摩尔含量=IT/(IT+IA)×100%

PBAT 中己二酸摩尔含量=IA/(IT+IA)×100%

参考文献: (Herrera, R.; Franco, L.; Rodríguez-Galón, A.; Puiggalí, J., Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**,40(23): 4141-4157), 同己二酸相连的羟基相邻 CH₂ 出现在 3.68 ppm 附近, 同对苯二甲酸相连的羟基相邻 CH₂ 出现在 3.74ppm。

由图 2 可计算,

同脂肪族二羧酸 (己二酸) 相连的羟基在半芳香族聚酯 PBAT 中的含量 X_A (单位 mmol/kg) 为:

$$X_A = \left(\frac{\frac{I_2}{4}}{\frac{IT+IA}{4}} / M \right) \times 10^6 = 2 \frac{I_2}{(IT+IA)M} \times 10^6 \quad (1)$$

同芳香族二羧酸 (对苯二甲酸) 相连的羟基在半芳香族聚酯 PBAT 中的含量 X_T (单位 mmol/kg) 为:

$$X_T = \left(\frac{\frac{I_1}{4}}{\frac{IT+IA}{4}} / M \right) \times 10^6 = 2 \frac{I_1}{(IT+IA)M} \times 10^6 \quad (1)$$

总羟基含量 X 为:

$$X=X_A+X_T$$

其中,

I₁ 为与对苯二甲酸相连的羟基相邻 CH₂ 上 2 个氢原子峰的积分面积;

I₂ 为与己二酸相连的羟基相邻 CH₂ 上 2 个氢原子峰的积分面积;

IT 为对苯二甲酸重复单元苯环上 4 个氢原子积分面积;

IA 为己二酸重复单元同羰基相连的 2 个-CH₂-上 4 个氢原子积分面积;

M 为半芳香族聚酯 PBAT 重复单元的平均分子量, 实施例 1 中对苯二甲酸和己二酸的摩尔比为 0.468:0.532, 则重复单元的平均分子量 M 为: M=0.468*MPBT+0.532*MPBA。其中, MPBT 为 PBT 重复单元分子量 220 g/mol; MPBA 为 PBA 重复单元分子量 200 g/mol; 则实施例 1 中半芳香族聚酯 PBAT 重复单元平均分子量 M=209 g/mol。

半芳香族聚酯的粘数:

根据 GB/T 17931-1999 规定, 在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中、于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定, 样品浓度为 5mg/ml。

羧基含量:

首先根据 1998 年 10 月的 DIN EN 12634 确定酸值 AN (mg KOH/g), 然后羧基含量 (mmol/kg) $= (\text{AN}/56) \times 103$ 。所用的溶剂混合物包括 1 体积份的 DMSO, 8 体积份的异丙醇, 和 7 体积份的甲苯, 溶剂体积为 100 ml。取半芳香族聚酯 3-6 g 加热到 70°C 以使所有聚合物全部溶解为澄清溶液, 滴定过程中保持溶液温度 $60-70^\circ\text{C}$ 以避免聚合物析出。滴定液选用四丁基氢氧化铵, 避免使用高毒性的四甲基氢氧化铵。同时, 为避免混合溶剂吸收空气中 CO_2 从而对空白溶剂消耗滴定液的体积造成影响, 测试空白溶剂消耗滴定液体积时应将空白溶剂加热到 70°C 后恒温 0.5 h, 然后立即使用碱液进行空白溶剂的滴定, 防止加热后空白溶剂进一步吸收空气中 CO_2 。

撕裂强度:

将得到的聚酯组合物在双风环吹膜机上进行吹膜, 膜厚为 $20 \mu\text{m}$, 控制内风环和外风环的风量在 1:1~1:3 之间, 吹胀比为 2.5~4.0。

根据 GB/T 1040.3-2006 塑料拉伸性能的测定第 3 部分: 薄膜和薄片的试验条件, 分别测定横向拉伸强度和纵向拉伸强度。

根据 GB/T 16578.2-2009 塑料薄膜和薄片耐撕裂性能的测定第 2 部分: 埃莱门多夫法, 分别测定纵横向撕裂强度和纵向撕裂强度。

实施例 1:

S1. 将 355kg/h 的己二酸、328kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中, 配制成的浆料被连续地送入到第一酯化反应器中, 另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 109kg/h, 同时加入 0.49kg/h 的甘油和 0.179kg/h 的钛酸正丁酯, 控制反应器的压力为 40kPa(绝压), 温度 190°C , 停留时间 2-4h, 反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去, 得到酯化物 Ba1;

将 355kg/h 的对苯二甲酸、289kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中, 配制成的浆料被连续地送入到第二酯化反应器中, 另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 96kg/h, 同时加入 0.43 kg/h 的甘油和 0.331kg/h 的钛酸正丁酯, 控制反应器的压力为 40kPa(绝压), 温度 240°C , 停留时间 2-4h, 反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去, 得到酯化物 Ba2;

S2. 酯化物 Ba1 移入第一预缩聚反应釜中, 同时加入钛酸正丁酯 0.077kg/h, 磷酸三苯酯 0.198kg/h, 温度 200°C , 反应釜的压力为 4kPa, 停留时间为 2-3h, 过量的丁二醇被抽出, 此时反应产物 Pre-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 45 ml/g;

酯化物 Ba2 移入第二预缩聚反应釜中, 同时加入钛酸正丁酯 0.142kg/h, 磷酸三苯酯 0.356kg/h, 温度 250°C , 反应釜的压力为 2 kPa, 停留时间为 2-3h, 过量的丁二醇被抽出, 此时反应产物 Pre-Ba2 达

到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 35 ml/g;

S3.预聚物 Pre-Ba1 通过熔体泵被送入到第一终聚釜中, 第一终聚釜的温度为 220°C , 压力为 120Pa, 反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 146 ml/g;

预聚物 Pre-Ba2 通过熔体泵被送入到第二终聚釜中, 第二终聚釜的温度为 250°C , 压力为 20Pa, 反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 135 ml/g;

S4.Poly-Ba1 和 Poly-Ba2 两种终聚物被连续地送入混合器中, 混合器的温度为 250°C , 停留时间为 1.5 h。然后, 将所得聚酯引入双螺杆挤出机, 同时将 4.2 kg/h 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)计量加入, 设置温度为 250°C 。3 分钟的停留时间后, 用一个水下造粒机对所述聚酯进行造粒, 然后干燥得到最终聚酯产物。

实施例 2:

S1.将 491kg/h 的癸二酸、328kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中, 配制成的浆料被连续地送入到第一酯化反应器中, 另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 109kg/h, 同时加入 0.49kg/h 的甘油和 0.179kg/h 的钛酸正丁酯, 控制反应器的压力为 40kPa(绝压), 温度 190°C , 停留时间 2-4h, 反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去, 得到酯化物 Ba1;

将 355kg/h 的对苯二甲酸、289kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中, 配制成的浆料被连续地送入到第二酯化反应器中, 另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 96kg/h, 同时加入 0.43 kg/h 的甘油和 0.331kg/h 的钛酸正丁酯, 控制反应器的压力为 40kPa(绝压), 温度 240°C , 停留时间 2-4h, 反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去, 得到酯化物 Ba2;

S2.酯化物 Ba1 移入第一预缩聚反应釜中, 同时加入钛酸正丁酯 0.077kg/h, 磷酸三苯酯 0.198kg/h, 温度 200°C , 反应釜的压力为 4kPa, 停留时间为 2-3h, 过量的丁二醇被抽出, 此时反应产物 Pre-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 46 ml/g;

酯化物 Ba2 移入第二预缩聚反应釜中, 同时加入钛酸正丁酯 0.142kg/h, 磷酸三苯酯 0.356kg/h, 温度 250°C , 反应釜的压力为 2 kPa, 停留时间为 2-3h, 过量的丁二醇被抽出, 此时反应产物 Pre-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 37 ml/g;

S3.预聚物 Pre-Ba1 通过熔体泵被送入到第一终聚釜中, 第一终聚釜的温度为 220°C , 压力为 120Pa, 反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 151 ml/g;

预聚物 Pre-Ba2 通过熔体泵被送入到第二终聚釜中, 第二终聚釜的温度为 250°C , 压力为 20Pa, 反应

时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 132 ml/g;

S4.Poly-Ba1 和 Poly-Ba2 两种终聚物被连续地送入混合器中,混合器的温度为 250°C ,停留时间为 1.5 h。然后,将所得聚酯引入双螺杆挤出机,同时将 4.2 kg/h 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)计量加入,设置温度为 250°C 。3 分钟的停留时间后,用一个水下造粒机对所述聚酯进行造粒,然后干燥得到最终聚酯产物。

实施例 3:

S1.将 355kg/h 的己二酸、328kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中,配制成的浆料被连续地送入到第一酯化反应器中,另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 109kg/h,同时加入 0.179kg/h 的钛酸正丁酯,控制反应器的压力为 40kPa(绝压),温度 190°C ,停留时间 2-4h,反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去,得到酯化物 Ba1;

将 355kg/h 的对苯二甲酸、289kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中,配制成的浆料被连续地送入到第二酯化反应器中,另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 96kg/h,同时加入 0.331kg/h 的钛酸正丁酯,控制反应器的压力为 40kPa(绝压),温度 240°C ,停留时间 2-4h,反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去,得到酯化物 Ba2;

S2.酯化物 Ba1 移入第一预缩聚反应釜中,同时加入钛酸正丁酯 0.077kg/h,磷酸三苯酯 0.198kg/h,温度 200°C ,反应釜的压力为 4kPa,停留时间为 2-3h,过量的丁二醇被抽出,此时反应产物 Pre-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 33 ml/g;

酯化物 Ba2 移入第二预缩聚反应釜中,同时加入钛酸正丁酯 0.142kg/h,磷酸三苯酯 0.356kg/h,温度 250°C ,反应釜的压力为 2 kPa,停留时间为 2-3h,过量的丁二醇被抽出,此时反应产物 Pre-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 27 ml/g;

S3.预聚物 Pre-Ba1 通过熔体泵被送入到第一终聚釜中,第一终聚釜的温度为 220°C ,压力为 120Pa,反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 134 ml/g;

预聚物 Pre-Ba2 通过熔体泵被送入到第二终聚釜中,第二终聚釜的温度为 250°C ,压力为 20Pa,反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 128 ml/g;

S4.Poly-Ba1 和 Poly-Ba2 两种终聚物被连续地送入混合器中,混合器的温度为 250°C ,停留时间为 1.5 h。然后,将所得聚酯引入双螺杆挤出机,同时将 4.2 kg/h 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)计量加入,设置温度为 250°C 。3 分钟的停留时间后,用一个水下造粒机对所述聚酯进行造粒,然后干燥得到最终聚酯产物。

实施例 4:

S1.将 355kg/h 的己二酸、328kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中, 配制成的浆料被连续地送入到第一酯化反应器中, 另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 109kg/h, 同时加入 0.49kg/h 的甘油和 0.179kg/h 的钛酸正丁酯, 控制反应器的压力为 40kPa(绝压), 温度 190℃, 停留时间 2-4h, 反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去, 得到酯化物 Ba1;

将 500kg/h 的对苯二甲酸、407kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中, 配制成的浆料被连续地送入到第二酯化反应器中, 另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 136kg/h, 同时加入 0.61kg/h 的甘油和 0.466kg/h 的钛酸正丁酯, 控制反应器的压力为 40kPa(绝压), 温度 240℃, 停留时间 2-4h, 反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去, 得到酯化物 Ba2;

S2.酯化物 Ba1 移入第一预缩聚反应釜中, 同时加入钛酸正丁酯 0.077kg/h, 磷酸三苯酯 0.198kg/h, 温度 200℃, 反应釜的压力为 4kPa, 停留时间为 2-3h, 过量的丁二醇被抽出, 此时反应产物 Pre-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 44 ml/g;

酯化物 Ba2 移入第二预缩聚反应釜中, 同时加入钛酸正丁酯 0.200kg/h, 磷酸三苯酯 0.501kg/h, 温度 250℃, 反应釜的压力为 2 kPa, 停留时间为 2-3h, 过量的丁二醇被抽出, 此时反应产物 Pre-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 29 ml/g;

S3.预聚物 Pre-Ba1 通过熔体泵被送入到第一终聚釜中, 第一终聚釜的温度为 220℃, 压力为 120Pa, 反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 142 ml/g;

预聚物 Pre-Ba2 通过熔体泵被送入到第二终聚釜中, 第二终聚釜的温度为 250℃, 压力为 20Pa, 反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 133 ml/g;

S4.Poly-Ba1 和 Poly-Ba2 两种终聚物被连续地送入混合器中, 混合器的温度为 250℃, 停留时间为 1.5 h。然后, 将所得聚酯引入双螺杆挤出机, 同时将 5.03 kg/h 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)计量加入, 设置温度为 250℃。3 分钟的停留时间后, 用一个水下造粒机对所述聚酯进行造粒, 然后干燥得到最终聚酯产物。

实施例 5:

S1.将 355kg/h 的己二酸、328kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中, 配制成的浆料被连续地送入到第一酯化反应器中, 另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 109kg/h, 同时加入 0.49kg/h 的甘油和 0.179kg/h 的钛酸正丁酯, 控制反应器的压力为 40kPa(绝压), 温度 190℃, 停留时间 2-4h, 反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去, 得到酯化物 Ba1;

将 355kg/h 的对苯二甲酸、289kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中, 配制成的浆料被连

续地送入到第二酯化反应器中，另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 96kg/h，同时加入 0.43 kg/h 的甘油和 0.331kg/h 的钛酸正丁酯，控制反应器的压力为 40kPa(绝压)，温度 240℃，停留时间 2-4h，反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去，得到酯化物 Ba2；

S2.酯化物 Ba1 移入第一预缩聚反应釜中，同时加入钛酸正丁酯 0.077kg/h，磷酸三苯酯 0.198kg/h，温度 200℃，反应釜的压力为 8 kPa，停留时间为 2-3h，过量的丁二醇被抽出，此时反应产物 Pre-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 31 ml/g；

酯化物 Ba2 移入第二预缩聚反应釜中，同时加入钛酸正丁酯 0.142kg/h，磷酸三苯酯 0.356kg/h，温度 250℃，反应釜的压力为 8 kPa，停留时间为 2-3h，过量的丁二醇被抽出，此时反应产物 Pre-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 21 ml/g；

S3.预聚物 Pre-Ba1 通过熔体泵被送入到第一终聚釜中，第一终聚釜的温度为 220℃，压力为 300Pa，反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 116 ml/g；

预聚物 Pre-Ba2 通过熔体泵被送入到第二终聚釜中，第二终聚釜的温度为 250℃，压力为 200Pa，反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 105 ml/g；

S4.Poly-Ba1 和 Poly-Ba2 两种终聚物被连续地送入混合器中，混合器的温度为 250℃，停留时间为 1.5 h。然后，将所得聚酯引入双螺杆挤出机，同时将 4.2 kg/h 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)计量加入，设置温度为 250℃。3 分钟的停留时间后，用一个水下造粒机对所述聚酯进行造粒，然后干燥得到最终聚酯产物。

实施例 6:

S1.将 355kg/h 的己二酸、219kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中，配制成的浆料被连续地送入到第一酯化反应器中，另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 66kg/h，同时加入 0.49kg/h 的甘油和 0.179kg/h 的钛酸正丁酯，控制反应器的压力为 40kPa(绝压)，温度 190℃，停留时间 2-4h，反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去，得到酯化物 Ba1；

将 355kg/h 的对苯二甲酸、193kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中，配制成的浆料被连续地送入到第二酯化反应器中，另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 58kg/h，同时加入 0.43 kg/h 的甘油和 0.331kg/h 的钛酸正丁酯，控制反应器的压力为 40kPa(绝压)，温度 240℃，停留时间 2-4h，反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去，得到酯化物 Ba2；

S2.酯化物 Ba1 移入第一预缩聚反应釜中，同时加入钛酸正丁酯 0.077kg/h，磷酸三苯酯 0.198kg/h，温度 200℃，反应釜的压力为 4kPa，停留时间为 2-3h，过量的丁二醇被抽出，此时反应产物 Pre-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定

的粘数 28 ml/g;

酯化物 Ba2 移入第二预缩聚反应釜中, 同时加入钛酸正丁酯 0.142kg/h, 磷酸三苯酯 0.356kg/h, 温度 250°C, 反应釜的压力为 2 kPa, 停留时间为 2-3h, 过量的丁二醇被抽出, 此时反应产物 Pre-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05°C 的恒温水浴中测定的粘数 21 ml/g;

S3. 预聚物 Pre-Ba1 通过熔体泵被送入到第一终聚釜中, 第一终聚釜的温度为 220°C, 压力为 120Pa, 反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05°C 的恒温水浴中测定的粘数 96 ml/g;

预聚物 Pre-Ba2 通过熔体泵被送入到第二终聚釜中, 第二终聚釜的温度为 250°C, 压力为 20Pa, 反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05°C 的恒温水浴中测定的粘数 83 ml/g;

S4. Poly-Ba1 和 Poly-Ba2 两种终聚物被连续地送入混合器中, 混合器的温度为 250°C, 停留时间为 1.5 h。然后, 将所得聚酯引入双螺杆挤出机, 同时将 4.2 kg/h 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)计量加入, 设置温度为 250°C。3 分钟的停留时间后, 用一个水下造粒机对所述聚酯进行造粒, 然后干燥得到最终聚酯产物。

实施例 7:

S1. 将 355kg/h 的己二酸、328kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中, 配制成的浆料被连续地送入到第一酯化反应器中, 另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 109kg/h, 同时加入 0.49kg/h 的甘油和 0.179kg/h 的钛酸正丁酯, 控制反应器的压力为 40kPa(绝压), 温度 190°C, 停留时间 2-4h, 反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去, 得到酯化物 Ba1;

将 355kg/h 的对苯二甲酸、289kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中, 配制成的浆料被连续地送入到第二酯化反应器中, 另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 96kg/h, 同时加入 0.43 kg/h 的甘油和 0.331kg/h 的钛酸正丁酯, 控制反应器的压力为 40kPa(绝压), 温度 240°C, 停留时间 2-4h, 反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去, 得到酯化物 Ba2;

S2. 酯化物 Ba1 移入第一预缩聚反应釜中, 同时加入钛酸正丁酯 0.077kg/h, 磷酸三苯酯 0.198kg/h, 温度 200°C, 反应釜的压力为 4kPa, 停留时间为 2-3h, 过量的丁二醇被抽出, 此时反应产物 Pre-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05°C 的恒温水浴中测定的粘数 43 ml/g;

酯化物 Ba2 移入第二预缩聚反应釜中, 同时加入钛酸正丁酯 0.142kg/h, 磷酸三苯酯 0.356kg/h, 温度 250°C, 反应釜的压力为 2 kPa, 停留时间为 2-3h, 过量的丁二醇被抽出, 此时反应产物 Pre-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05°C 的恒温水浴中测定的粘数 37 ml/g;

S3. 预聚物 Pre-Ba1 通过熔体泵被送入到第一终聚釜中, 第一终聚釜的温度为 220°C, 压力为 120Pa,

反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 136 ml/g;

预聚物 Pre-Ba2 通过熔体泵被送入到第二终聚釜中, 第二终聚釜的温度为 250°C , 压力为 20Pa, 反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 129 ml/g;

S4.Poly-Ba1 和 Poly-Ba2 两种终聚物被连续地送入混合器中, 混合器的温度为 250°C , 停留时间为 2h。然后, 将所得聚酯引入双螺杆挤出机, 用一个水下造粒机对所述聚酯进行造粒, 然后干燥得到最终聚酯产物。

实施例 8:

S1.将 355kg/h 的己二酸、328kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中, 配制成的浆料被连续地送入到第一酯化反应器中, 另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 109kg/h, 同时加入 0.49kg/h 的甘油和 0.179kg/h 的钛酸正丁酯, 控制反应器的压力为 40kPa(绝压), 温度 190°C , 停留时间 2-4h, 反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去, 得到酯化物 Ba1;

将 355kg/h 的对苯二甲酸、289kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中, 配制成的浆料被连续地送入到第二酯化反应器中, 另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 96kg/h, 同时加入 0.43 kg/h 的甘油和 0.331kg/h 的钛酸正丁酯, 控制反应器的压力为 40kPa(绝压), 温度 240°C , 停留时间 2-4h, 反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去, 得到酯化物 Ba2;

S2.酯化物 Ba1 移入第一预缩聚反应釜中, 同时加入钛酸正丁酯 0.077kg/h, 磷酸三苯酯 0.198kg/h, 温度 200°C , 反应釜的压力为 2kPa, 停留时间为 2-3h, 过量的丁二醇被抽出, 此时反应产物 Pre-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 51ml/g;

酯化物 Ba2 移入第二预缩聚反应釜中, 同时加入钛酸正丁酯 0.142kg/h, 磷酸三苯酯 0.356kg/h, 温度 250°C , 反应釜的压力为 1kPa, 停留时间为 2-3h, 过量的丁二醇被抽出, 此时反应产物 Pre-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 43 ml/g;

S3.预聚物 Pre-Ba1 通过熔体泵被送入到第一终聚釜中, 第一终聚釜的温度为 220°C , 压力为 80Pa, 反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 163 ml/g;

预聚物 Pre-Ba2 通过熔体泵被送入到第二终聚釜中, 第二终聚釜的温度为 250°C , 压力为 10Pa, 反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数 147 ml/g;

S4.Poly-Ba1 和 Poly-Ba2 两种终聚物被连续地送入混合器中, 混合器的温度为 250°C , 停留时间为 1.5 h。然后, 将所得聚酯引入双螺杆挤出机, 同时将 4.2 kg/h 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)计量加入,

设置温度为 250℃。3 分钟的停留时间后，用一个水下造粒机对所述聚酯进行造粒，然后干燥得到最终聚酯产物。

实施例 9:

S1.将 355kg/h 的己二酸、328kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中，配制成的浆料被连续地送入到第一酯化反应器中，另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 109kg/h，同时加入 0.49kg/h 的甘油和 0.179kg/h 的钛酸正丁酯，控制反应器的压力为 40kPa(绝压)，温度 190℃，停留时间 2-4h，反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去，得到酯化物 Ba1；

将 355kg/h 的对苯二甲酸、289kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中，配制成的浆料被连续地送入到第二酯化反应器中，另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 96kg/h，同时加入 0.43 kg/h 的甘油和 0.331kg/h 的钛酸正丁酯，控制反应器的压力为 40kPa(绝压)，温度 240℃，停留时间 2-4h，反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去，得到酯化物 Ba2；

S2.酯化物 Ba1 移入第一预缩聚反应釜中，同时加入钛酸正丁酯 0.077kg/h，磷酸三苯酯 0.198kg/h，温度 200℃，反应釜的压力为 4kPa，停留时间为 2-2.5h，过量的丁二醇被抽出，此时反应产物 Pre-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 29 ml/g；

酯化物 Ba2 移入第二预缩聚反应釜中，同时加入钛酸正丁酯 0.142kg/h，磷酸三苯酯 0.356kg/h，温度 250℃，反应釜的压力为 2kPa，停留时间为 2-2.5h，过量的丁二醇被抽出，此时反应产物 Pre-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 18 ml/g；

S3.预聚物 Pre-Ba1 通过熔体泵被送入到第一终聚釜中，第一终聚釜的温度为 220℃，压力为 120Pa，反应时间为 2-3h。此时反应产物 Poly-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 106 ml/g；

预聚物 Pre-Ba2 通过熔体泵被送入到第二终聚釜中，第二终聚釜的温度为 250℃，压力为 20Pa，反应时间为 2-3h。此时反应产物 Poly-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 95 ml/g；

S4.Poly-Ba1 和 Poly-Ba2 两种终聚物被连续地送入混合器中，混合器的温度为 250℃，停留时间为 1h。然后，将所得聚酯引入双螺杆挤出机，同时将 4.2 kg/h 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)计量加入，设置温度为 250℃。3 分钟的停留时间后，用一个水下造粒机对所述聚酯进行造粒，然后干燥得到最终聚酯产物。

对比例 1:

S1.将 355 kg/h 对苯二甲酸、355 kg/h 己二酸、617 kg/h 1,4-丁二醇、0.92 kg/h 甘油和 0.51 kg/h 原钛酸四丁基酯连续地加入到浆料配制釜中，配制成的浆料被连续地送入到酯化反应器中，另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 206kg/h，控制反应器的压力为 40kPa(绝压)，温度 240℃，停留

时间 2-4h, 反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去, 得到酯化物 BA;

S2.将酯化产物 BA 通过重力引入预缩聚反应釜中, 同时加入钛酸正丁酯 0.22kg/h, 磷酸三苯酯 0.55kg/h, 温度 250℃, 反应釜的压力为 2 kPa, 停留时间为 2-3h, 过量的丁二醇被抽出, 此时反应产物 Pre-BA 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 35 ml/g;

S3.预聚物 Pre-BA 通过熔体泵被送入到一个圆盘式反应器(即终聚反应釜)中, 终聚反应釜的温度为 250℃, 压力为 20Pa, 反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-BA 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 133 ml/g;

S4.将所得聚酯引入双螺杆挤出机, 同时将 4.2 kg/h 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)计量加入, 设置温度为 250℃。3 分钟的停留时间后, 用一个水下造粒机对所述聚酯进行造粒, 然后干燥得到最终聚酯产物。
对比例 2:

S1.将 355kg/h 的己二酸、153kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中, 配制成的浆料被连续地送入到第一酯化反应器中, 另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 66kg/h, 同时加入 0.49kg/h 的甘油和 0.179kg/h 的钛酸正丁酯, 控制反应器的压力为 40kPa(绝压), 温度 190℃, 停留时间 2-4h, 反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去, 得到酯化物 Ba1;

将 355kg/h 的对苯二甲酸、135kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中, 配制成的浆料被连续地送入到第二酯化反应器中, 另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 58kg/h, 同时加入 0.43 kg/h 的甘油和 0.331kg/h 的钛酸正丁酯, 控制反应器的压力为 40kPa(绝压), 温度 240℃, 停留时间 2-4h, 反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去, 得到酯化物 Ba2;

S2.酯化物 Ba1 移入第一预缩聚反应釜中, 同时加入钛酸正丁酯 0.077kg/h, 磷酸三苯酯 0.198kg/h, 温度 200℃, 反应釜的压力为 4kPa, 停留时间为 2-3h, 过量的丁二醇被抽出, 此时反应产物 Pre-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 15 ml/g;

酯化物 Ba2 移入第二预缩聚反应釜中, 同时加入钛酸正丁酯 0.142kg/h, 磷酸三苯酯 0.356kg/h, 温度 250℃, 反应釜的压力为 2 kPa, 停留时间为 2-3h, 过量的丁二醇被抽出, 此时反应产物 Pre-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 10 ml/g;

S3.预聚物 Pre-Ba1 通过熔体泵被送入到第一终聚釜中, 第一终聚釜的温度为 220℃, 压力为 120Pa, 反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 83 ml/g;

预聚物 Pre-Ba2 通过熔体泵被送入到第二终聚釜中, 第二终聚釜的温度为 250℃, 压力为 20Pa, 反应时间为 3-4 h。此时反应产物 Poly-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 62 ml/g;

S4.Poly-Ba1 和 Poly-Ba2 两种终聚物被连续地送入混合器中，混合器的温度为 250℃，停留时间为 1.5 h。然后，将所得聚酯引入双螺杆挤出机，同时将 4.2 kg/h 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)计量加入，设置温度为 250℃。3 分钟的停留时间后，用一个水下造粒机对所述聚酯进行造粒，然后干燥得到最终聚酯产物。

对比例 3:

S1.将 355kg/h 的己二酸、328kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中，配制成的浆料被连续地送入到第一酯化反应器中，另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 109kg/h，同时加入 0.49kg/h 的甘油和 0.179kg/h 的钛酸正丁酯，控制反应器的压力为 40kPa(绝压)，温度 190℃，停留时间 2-3h，反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去，得到酯化物 Ba1；

将 355kg/h 的对苯二甲酸、289kg/h 的 1, 4-丁二醇连续地加入到浆料配制釜中，配制成的浆料被连续地送入到第二酯化反应器中，另外一路来自工艺塔底部的 1, 4-丁二醇的流量为 96kg/h，同时加入 0.43 kg/h 的甘油和 0.331kg/h 的钛酸正丁酯，控制反应器的压力为 40kPa(绝压)，温度 240℃，停留时间 2-3h，反应生成的水、四氢呋喃、丁二醇被除去，得到酯化物 Ba2；

S2.酯化物 Ba1 移入第一预缩聚反应釜中，同时加入钛酸正丁酯 0.077kg/h，磷酸三苯酯 0.198kg/h，温度 200℃，反应釜的压力为 4kPa，停留时间为 1-2h，过量的丁二醇被抽出，此时反应产物 Pre-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 25 ml/g；

酯化物 Ba2 移入第二预缩聚反应釜中，同时加入钛酸正丁酯 0.142kg/h，磷酸三苯酯 0.356kg/h，温度 250℃，反应釜的压力为 2kPa，停留时间为 1-2h，过量的丁二醇被抽出，此时反应产物 Pre-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 13 ml/g；

S3.预聚物 Pre-Ba1 通过熔体泵被送入到第一终聚釜中，第一终聚釜的温度为 220℃，压力为 120Pa，反应时间为 30-60min。此时反应产物 Poly-Ba1 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 95 ml/g；

预聚物 Pre-Ba2 通过熔体泵被送入到第二终聚釜中，第二终聚釜的温度为 250℃，压力为 20Pa，反应时间为 30-60min。此时反应产物 Poly-Ba2 达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 76 ml/g；

S4.Poly-Ba1 和 Poly-Ba2 两种终聚物被连续地送入混合器中，混合器的温度为 250℃，停留时间为 30-60 min。然后，将所得聚酯引入双螺杆挤出机，同时将 4.2 kg/h 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)计量加入，设置温度为 250℃。2 分钟的停留时间后，用一个水下造粒机对所述聚酯进行造粒，然后干燥得到最终聚酯产物。

表 1 实施例 1-9 和对比例 1-3

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3
树脂	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
支化剂	甘油	甘油	0	甘油	甘油	甘油	甘油	甘油	甘油	甘油	甘油	甘油
扩链剂	HDI	HDI	HDI	HDI	HDI	HDI	0	HDI	HDI	HDI	HDI	HDI
对苯二甲酸/moH	46.8	46.7	46.5	55.5	46.6	46.9	46.5	46.6	46.7	46.7	46.9	46.5
己二酸/moH	53.2		53.5	44.5	53.4	53.1	53.5	53.4	53.3	53.3	53.1	53.5
癸二酸/moH		53.3										
脂肪族二酸相连的羟基含量 X ₆ /mmol/kg	30	28	31	32	31	33	35	23	37	16	12	58
芳香族二酸相连的羟基含量 X ₇ /mmol/kg	28	27	28	27	29	30	32	21	35	14	8	52
总羟基含量 X/mmol/kg	58	55	59	59	60	63	67	44	72	30	20	110
羟基/mmole/kg	22	26	24	28	32	40	29	32	19	39	89	13
粘度/ml/g	223	217	195	220	189	177	168	234	179	237	139	129

由上述结果可知，对比例 1 全程使用混合酯化步骤，聚合温度较高，使得半芳香族聚酯中源自脂肪族聚酯的部分容易发生热降解，副反应较多，产生羧基和其它一些非羧基的末端（如双键等），所得的半芳香族聚酯羟基含量偏低；

对比例 2 醇酸比仅为 1.0，导致预聚和缩聚产物粘数非常低，扩链困难，且所得半芳香族聚酯羟基非常低、羧基非常高，粘数较低；

对比例 3 聚合过程反应时间较短，使得半芳香族聚酯羟基含量较高、粘数较低，由于反应时间较短，热降解较少，羧基含量较低。

实施例 10-18、对比例 4-6:

按如下重量份数，

半芳香族聚酯：67； PLA：10；

碳酸钙：22；

环氧共聚物：0.5；

芥酸酰胺：0.2；

将上述各物料混匀后投入双螺杆挤出机中，于 170-210℃挤出、造粒，得到半芳香族聚酯组合物。

PLA 购自美国 Natureworks 公司，牌号 4060D；

碳酸钙购自江苏亿丰粉体原料有限公司，牌号 YF-2350；

环氧共聚物购自 BASF 公司，牌号 Joncryl® ADR 4370；

芥酸酰胺购自江西威科油脂化学有限公司，牌号 WK1890。

表 2

	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	对比 例 4	对比 例 5	对比 例 6
树脂	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
横向拉伸强度 /MPa	588	550	503	591	450	455	433	571	463	389	391	379
纵向拉伸强度 /MPa	426	403	385	437	359	377	324	410	385	258	238	221
横向撕裂强度 /mN	3950	3843	3742	3910	3593	3621	3147	3845	3730	2141	2025	1956
纵向撕裂强度 /mN	2263	2095	1763	2058	1487	1547	1250	2153	1715	994	954	817

由上述结果可知，实施例 10-18 使用具有合适羟基的 PBAT 树脂，所得半芳香族聚酯组合物的拉伸强度在 300MPa 以上，撕裂强度在 1000mN 以上，都能满足使用要求；对比例 4 和 5 使用的 PBAT 树脂羟基含量较低，导致 PBAT 同 PLA 相容性较差，所得半芳香族聚酯组合物的拉伸强度和撕裂强度严重下降；对比例 6 使用的 PBAT 树脂羟基含量过高，所得半芳香族聚酯组合物的拉伸强度和撕裂强度同样很低。

权 利 要 求 书

1. 一种半芳香族聚酯，其衍生自下述组分组成的重复单元：

第一组分 A，基于第一组分 A 的总摩尔量，包括：

a1)40-60mol%的至少一种脂肪族二羧酸或其衍生物；

a2)40-60mol%的至少一种芳香族二羧酸或其衍生物；

第二组分 B：1,4-丁二醇；

其特征在于，同脂肪族二羧酸相连的羟基在半芳香族聚酯中的含量为 17-40mmol/kg；同芳香族二羧酸相连的羟基在半芳香族聚酯中的含量为 17-40mmol/kg；并且，羟基总含量为 35-80 mmol/kg。

2. 根据权利要求 1 所述的半芳香族聚酯，其特征在于，所述组分 a1)选自草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1, 11-十一烷二羧酸、1, 10-癸烷二羧酸、十一烷二酸、1, 12-十二烷二羧酸、十六烷二酸、二十烷二酸或二十四烷二酸或其酯衍生物或其酸酐衍生物中的一种或几种的混合，优选己二酸、癸二酸或其酯衍生物或其酸酐衍生物中的一种或两种。

3. 根据权利要求 1 所述的半芳香族聚酯，其特征在于，所述组分 a2)选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸或其酯衍生物或其酸酐衍生物中的一种或几种的混合，优选对苯二甲酸或其酯衍生物或其酸酐衍生物。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的半芳香族聚酯，其特征在于，基于第一组分 A 的总摩尔量，所述半芳香族聚酯还含有 0.01-5.0 mol%第三组分 C，0.01-5.0 mol%的第四组分 D。

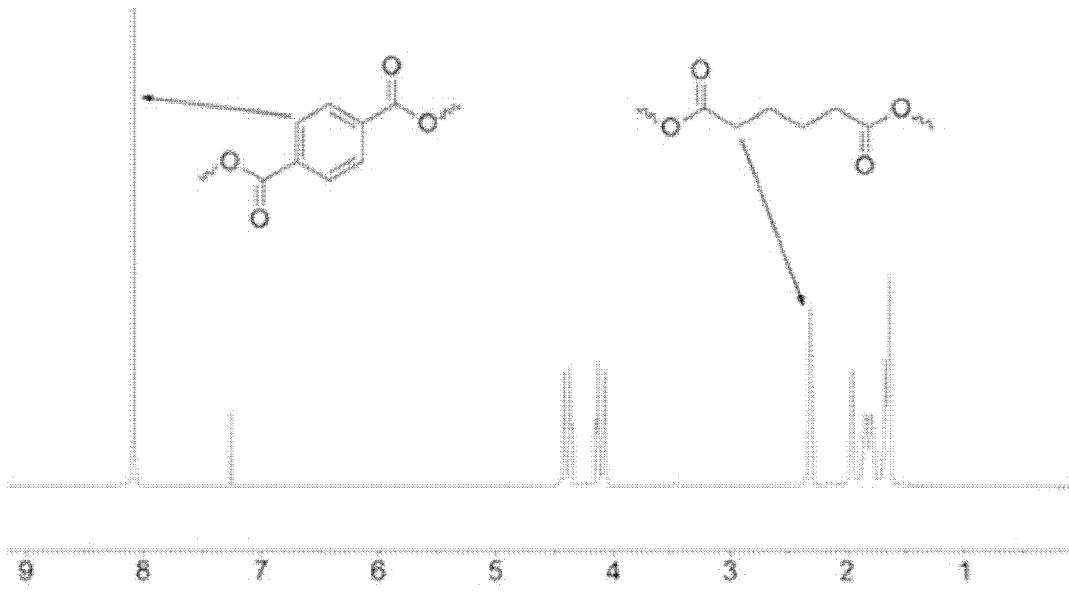
5. 根据权利要求 4 所述的半芳香族聚酯，其特征在于，所述第三组分 C 选自酒石酸、柠檬酸、苹果酸、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、聚醚三醇、甘油、1, 3, 5-苯三酸、1, 2, 4-苯三酸、1, 2, 4-苯三酸酐、1, 2, 4, 5-苯四酸或苯均四酸二酐中的一种或多种，优选为三羟甲基丙烷、季戊四醇或甘油。

6. 根据权利要求 4 所述的半芳香族聚酯，其特征在于，所述第四组分 D 选自含有 2 个或 2 个以上官能团的异氰酸酯、异氰脲酸酯、过氧化物、环氧化物、噁唑啉、噁嗪、内酰胺、碳二亚胺或聚碳二亚胺中的一种或几种。

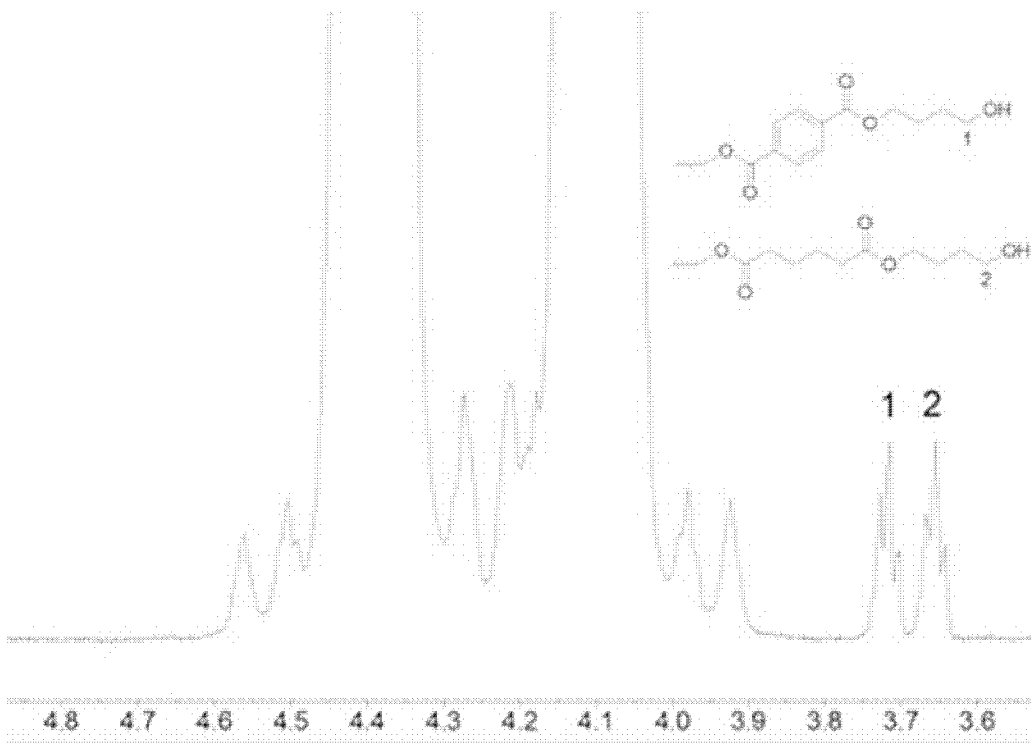
7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的半芳香族聚酯，其特征在于，所述半芳香族聚酯根据 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中、于 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定的粘数为 150-350ml/g。

8. 根据权利要求 1-6 任一项所述的半芳香族聚酯，其特征在于，所述半芳香族聚酯的羧基含量为 5-50mmol/kg，优选 10-30mmol/kg。

9. 根据权利要求 1-8 任一项所述的半芳香族聚酯的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
- S1. 按照比例将第一组分 A 中的 a1、第二组分 B 加入浆料配置釜中，配置成的浆料被输送到第一酯化反应器中，将回流的第二组分 B 和催化剂从另一路加入到第一酯化反应器中，于 150-200℃、30-110kPa 酯化反应 2-4h，得到酯化产物 Ba1；按照比例将第一组分 A 中的 a2、第二组分 B 加入浆料配置釜中，配置成的浆料被输送到第二酯化反应器中，将回流的第二组分 B 和催化剂从另一路加入到第二酯化反应器中，于 200-250℃、30-110kPa 酯化反应 2-4h，得到酯化产物 Ba2；
- S2. 将步骤 S1 中的酯化产物 Ba1 进行初级缩聚反应，反应温度 170-220℃、压力 1-10kPa；将步骤 S1 中的酯化产物 Ba2 进行初级缩聚反应，反应温度 230-270℃、压力 1-10kPa；二者分别独立进行初级缩聚反应，直至各自反应产物达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中、于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 15-60ml/g，分别得到初级缩聚反应的产物 Pre-Ba1 和 Pre-Ba2；
- S3. 将步骤 S2 所得初级缩聚反应的产物 Pre-Ba1 转移至第一终聚釜内，反应温度 180-230℃、压力 10-500Pa；将步骤 S2 所得初级缩聚反应的产物 Pre-Ba2 转移至第二终聚釜内，反应温度 220-270℃、压力 10-500Pa；二者分别独立进行缩聚反应至反应产物达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中、于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 50-180 ml/g，分别得到终聚产物 Poly-Ba1 和 Poly-Ba2；
- S4. 将步骤 S3 所得终聚产物 Poly-Ba1 和 Poly-Ba2 经混合器混合反应后，得到半芳香族聚酯，使之达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中、于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 150-300ml/g。
10. 根据权利要求 9 所述的半芳香族聚酯的制备方法，其特征在于，还包括 S5. 将步骤 S4 得到的半芳香族聚酯加入第四组分 D 于 200 至 270℃的反应温度下进行链增长反应，反应停留时间为 0.5-15 分钟，优选为 2-5 分钟，至反应产物达到 GB/T 17931-1999 规定在重量比为 1:1 的苯酚/邻二氯苯溶液中、于 25±0.05℃的恒温水浴中测定的粘数 150-350 ml/g，即得。
11. 一种半芳香族聚酯模塑组合物，其特征在于，按重量百分比计，包括组分：
- 5-95wt%的权利要求 1-8 任一项所述的半芳香族聚酯；
- 5-95wt%的添加剂和/或其它聚合物；
- 0-70wt%的增强材料和/或填料。
12. 权利要求 1-8 任一项所述的半芳香族聚酯在制备可堆肥降解产品中的应用，其特征在于，所述可堆肥降解产品为纤维、薄膜或容器。



【图号】 图1



【图号】 图2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/124852

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08G 63/183(2006.01)i; C08G 63/85(2006.01)i; C08L 67/02(2006.01)i; C08L 67/04(2006.01)i; C08L 63/00(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) C08G63; C08L67; C08L63		
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) CNABS, CNTXT, VEN, WOTXT, USTXT, EPTXT, CNKI, 万方, WANFANG, 读秀, DUXIU, 谷歌, GOOGLE, 谷歌学术, GOOGLE SCHOLAR, 百度学术, BAIDU SCHOLAR, ISI, STN, CAPLUS, REGISTRY: 珠海万通, 金发, KINGFA, 张传辉, 陈平绪, 叶南飏, 欧阳春平, 麦开锦, 董学腾, 曾祥斌, 卢昌利, 蔡彤旻, 芳香, 芳族, 脂肪, 脂族, 半芳香, 半芳族, 聚酯, PBAT, PBST, 对苯二甲酸, 间苯二甲酸, 己二酸, 癸二酸, 丁二醇, 羟值, 羟基, aromatic, aliphatic, semi-aromatic, polyester, terephthalic acid, isophthalic acid, adipic acid, sebacic acid, butanediol, hydroxyl number, mmol/kg		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 112280026 A (JIANGSU KINGFA SCI. & TECH. ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 29 January 2021 (2021-01-29) embodiments 1-2, tables 1 and 14, and description, paragraphs 8, 15-45, and 63-64	1-12
X	CN 102443149 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD. et al.) 09 May 2012 (2012-05-09) description, paragraphs 14-42, and embodiments 1-3	1-12
A	CN 103881072 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 25 June 2014 (2014-06-25) entire document	1-12
A	CN 103483522 A (SHANGHAI GENIUS ADVANCED MATERIAL GROUP CO., LTD.) 01 January 2014 (2014-01-01) entire document	1-12
A	CN 103709679 A (KINGFA SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 09 April 2014 (2014-04-09) entire document	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 13 December 2022		Date of mailing of the international search report 04 January 2023
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/124852

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008031456 A (MITSUBISHI CHEM CORP. et al.) 14 February 2008 (2008-02-14) entire document	1-12
A	JP 2004035674 A (TEIJIN LTD.) 05 February 2004 (2004-02-05) entire document	1-12
A	JP 2013124291 A (TEIJIN LTD.) 24 June 2013 (2013-06-24) entire document	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/124852

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112280026	A	29 January 2021	CN	112280026	B	09 March 2021
				US	2022204753	A1	30 June 2022
				KR	20220097349	A	07 July 2022
				WO	2022142512	A1	07 July 2022
				JP	2022105312	A	13 July 2022
CN	102443149	A	09 May 2012	CN	102443149	B	10 September 2014
CN	103881072	A	25 June 2014	CN	103881072	B	11 May 2016
CN	103483522	A	01 January 2014	None			
CN	103709679	A	09 April 2014	CN	103709679	B	10 February 2016
JP	2008031456	A	14 February 2008	JP	5167502	B2	21 March 2013
JP	2004035674	A	05 February 2004	None			
JP	2013124291	A	24 June 2013	JP	5956148	B2	27 July 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/124852

<p>A. 主题的分类</p> <p>C08G 63/183(2006.01)i; C08G 63/85(2006.01)i; C08L 67/02(2006.01)i; C08L 67/04(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i</p> <p>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</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C08G63; C08L67; C08L63</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNABS, CNTXT, VEN, WOTXT, USTXT, EPTXT, CNKI, 万方, 读秀, 谷歌, 谷歌学术, 百度学术, ISI, STN, CAPLUS, REGISTRY; 珠海万通, 金发, KINGFA, 张传辉, 陈平绪, 叶南飏, 欧阳春平, 麦开锦, 董学腾, 曾祥斌, 卢昌利, 蔡彤旻, 芳香, 芳族, 脂肪, 脂族, 半芳香, 半芳族, 聚酯, PBAT, PBST, 对苯二甲酸, 间苯二甲酸, 己二酸, 癸二酸, 丁二醇, 羟值, 羟基, aliphatic, semi-aromatic, polyester, terephthalic acid, isophthalic acid, adipic acid, sebacic acid, butanediol, hydroxyl number, mmol/kg</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 112280026 A (江苏金发科技新材料有限公司) 2021年1月29日 (2021 - 01 - 29) 实施例1-2, 表1、14, 说明书第8、15-45、63-64段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 102443149 A (金发科技股份有限公司等) 2012年5月9日 (2012 - 05 - 09) 说明书第14-42段、实施例1-3</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103881072 A (北京化工大学) 2014年6月25日 (2014 - 06 - 25) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103483522 A (上海杰事杰新材料集团股份有限公司) 2014年1月1日 (2014 - 01 - 01) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103709679 A (金发科技股份有限公司) 2014年4月9日 (2014 - 04 - 09) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008031456 A (MITSUBISHI CHEM CORP等) 2008年2月14日 (2008 - 02 - 14) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 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</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 112280026 A (江苏金发科技新材料有限公司) 2021年1月29日 (2021 - 01 - 29) 实施例1-2, 表1、14, 说明书第8、15-45、63-64段	1-12	X	CN 102443149 A (金发科技股份有限公司等) 2012年5月9日 (2012 - 05 - 09) 说明书第14-42段、实施例1-3	1-12	A	CN 103881072 A (北京化工大学) 2014年6月25日 (2014 - 06 - 25) 全文	1-12	A	CN 103483522 A (上海杰事杰新材料集团股份有限公司) 2014年1月1日 (2014 - 01 - 01) 全文	1-12	A	CN 103709679 A (金发科技股份有限公司) 2014年4月9日 (2014 - 04 - 09) 全文	1-12	A	JP 2008031456 A (MITSUBISHI CHEM CORP等) 2008年2月14日 (2008 - 02 - 14) 全文	1-12
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CN 112280026 A (江苏金发科技新材料有限公司) 2021年1月29日 (2021 - 01 - 29) 实施例1-2, 表1、14, 说明书第8、15-45、63-64段	1-12																					
X	CN 102443149 A (金发科技股份有限公司等) 2012年5月9日 (2012 - 05 - 09) 说明书第14-42段、实施例1-3	1-12																					
A	CN 103881072 A (北京化工大学) 2014年6月25日 (2014 - 06 - 25) 全文	1-12																					
A	CN 103483522 A (上海杰事杰新材料集团股份有限公司) 2014年1月1日 (2014 - 01 - 01) 全文	1-12																					
A	CN 103709679 A (金发科技股份有限公司) 2014年4月9日 (2014 - 04 - 09) 全文	1-12																					
A	JP 2008031456 A (MITSUBISHI CHEM CORP等) 2008年2月14日 (2008 - 02 - 14) 全文	1-12																					
国际检索实际完成的日期	2022年12月13日	国际检索报告邮寄日期	2023年1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	授权官员	尹梦岩 电话号码 86-(20)-28958644																				

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
A	JP 2004035674 A (TEIJIN LTD) 2004年2月5日 (2004 - 02 - 05) 全文	1-12
A	JP 2013124291 A (TEIJIN LTD) 2013年6月24日 (2013 - 06 - 24) 全文	1-12

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/124852

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	112280026	A	2021年1月29日	CN	112280026	B	2021年3月9日
				US	2022204753	A1	2022年6月30日
				KR	20220097349	A	2022年7月7日
				WO	2022142512	A1	2022年7月7日
				JP	2022105312	A	2022年7月13日
CN	102443149	A	2012年5月9日	CN	102443149	B	2014年9月10日
CN	103881072	A	2014年6月25日	CN	103881072	B	2016年5月11日
CN	103483522	A	2014年1月1日	无			
CN	103709679	A	2014年4月9日	CN	103709679	B	2016年2月10日
JP	2008031456	A	2008年2月14日	JP	5167502	B2	2013年3月21日
JP	2004035674	A	2004年2月5日	无			
JP	2013124291	A	2013年6月24日	JP	5956148	B2	2016年7月27日