

(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
2018 年 7 月 26 日 (26.07.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/133293 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 77/06 (2006.01) **C08K 3/34** (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) **C08K 7/02** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/087694
- (22) 国际申请日: 2017 年 6 月 9 日 (09.06.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710040834.9 2017 年 1 月 20 日 (20.01.2017) CN
- (71) 申请人: 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)。 珠海万通特种工程塑料有限公司 (ZHUHAI VANTEQUE SPECIALTY ENGINEERING PLASTICS 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)。
- (72) 发明人: 张传辉 (ZHANG, Chuanhui); 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)。 曹民 (CAO, Min); 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)。 姜

苏俊 (JIANG, Sujun); 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)。 黄险波 (HUANG, Xianbo); 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)。 麦杰鸿 (MAI, Jiehong); 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)。 龙杰明 (LONG, Jieming); 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)。 史振国 (SHI, Zhenguo); 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)。 阎昆 (YAN, Kun); 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)。 范利明 (FANG, Liming); 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)。

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路 191 号中石化大厦 B 塔 44 楼, Guangdong 510620 (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,

(54) Title: SEMI-AROMATIC POLYAMIDE RESIN, METHOD FOR PREPARING SAME, AND POLYAMIDE MOLDING COMPOSITION CONSISTING OF SAME

(54) 发明名称: 一种半芳香族聚酰胺树脂及其制备方法和由其组成的聚酰胺模塑组合物

(57) Abstract: Disclosed are a semi-aromatic polyamide resin, a method for preparing same, and a polyamide molding composition consisting of same. The semi-aromatic polyamide resin consists of the following components: (A) 0-95 wt% of PA6I homopolymer derived from 1,6-hexamethylenediamine and isophthalic acid; (B) 0-95 wt% of PA66 homopolymer derived from 1,6-hexamethylenediamine and adipic acid; and (C) 5-80 wt% of PA6T homopolymer derived from 1,6-hexamethylenediamine and terephthalic acid, wherein (A)+(B)+(C)=100 wt%. According to the present invention, by adding a certain quantity of the PA6I homopolymer and/or the PA66 homopolymer into the PA6T homopolymer, the melting point of the PA6T homopolymer can be significantly reduced to below a decomposition temperature, so that the processability of the PA6T homopolymer is improved; the melting point of the prepared semi-aromatic polyamide resin is reduced, and normal processing can thus be performed; the polyamide molding composition consisting of the semi-aromatic polyamide resin has good processability and excellent surface properties, and also maintains a relatively low water absorptivity.

(57) 摘要: 本发明公开了一种半芳香族聚酰胺树脂及其制备方法和由其组成的聚酰胺模塑组合物, 由如下组分组成: (A) 0-95wt% 衍生自 1,6-己二胺和间苯二甲酸的 PA6I 均聚物; (B) 0-95wt% 的衍生自 1,6-己二胺和己二酸的 PA66 均聚物; (C) 5-80wt% 衍生自 1,6-己二胺和对苯二甲酸的 PA6T 均聚物。其中, (A)+(B)+(C)=100wt%。本发明通过将一定量的 PA6I 均聚物和/或 PA66 均聚物加入 PA6T 均聚物中, 能够显著降低 PA6T 均聚物的熔点至分解温度以下, 从而改善了 PA6T 均聚物的加工性能, 制备得到的半芳香族聚酰胺树脂熔点降低, 可进行正常加工, 由该半芳香族聚酰胺树脂组成的聚酰胺模塑组合物加工性能好, 且具有优异的表面特性, 同时保持较低的吸水率等性能优点。

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))。

一种半芳香族聚酰胺树脂及其制备方法和由其组成的聚酰胺模塑组合物

技术领域

本发明涉及工程塑料技术领域，特别涉及一种半芳香族聚酰胺树脂及其制备方法和由其组成的聚酰胺模塑组合物。

背景技术

PA6T 均聚物由 1,6-己二胺和对苯二甲酸聚合而成，然而，其熔点高达 370℃，高于其分解温度，不具有实用价值。

对于 PA6T 均聚物的上述问题，业内一般的解决方案有两种：共聚合和延长碳链长度。前者是指向聚合体系中加入其它单体，如己二酸、癸二酸等，从而降低 PA6T 均聚物的熔点至分解温度以下，顺利加工；后者是指使用长碳链二胺取代己二胺，在降低熔点的同时还能够降低酰胺键浓度，从而得到加工性好、吸水率低的聚酰胺树脂。

然而，上述两种解决方法都必须从配方设计阶段入手解决问题，往往需要更改聚合工艺乃至设备，成本较高。

本发明通过研究意外的发现，将一定量的 PA6I 均聚物和/或 PA66 均聚物加入 PA6T 均聚物中，能够显著降低 PA6T 均聚物的熔点至分解温度以下，从而改善了 PA6T 均聚物的加工性能。

发明内容

为了克服现有技术存在的缺点与不足，本发明的首要目的在于提供一种能够显著降低 PA6T 均聚物的熔点的半芳香族聚酰胺树脂。

本发明的再一目的是提供上述半芳香族聚酰胺树脂的制备方法。

本发明的另一目的是提供一种能够显著改善加工性能，且具有优异的表面特性，同时保持较低吸水率的包含上述半芳香族聚酰胺树脂的聚酰胺模塑组合物。

本发明是通过以下技术方案实现的：

一种半芳香族聚酰胺树脂，按重量百分比计，由如下组分组成：

(A) 0-95wt% 衍生自 1,6-己二胺和间苯二甲酸的 PA6I 均聚物；

(B) 0-95wt% 的衍生自 1,6-己二胺和己二酸的 PA66 均聚物；

(C) 5-80wt% 衍生自 1,6-己二胺和对苯二甲酸的 PA6T 均聚物；

其中，(A) + (B) + (C) = 100wt%。

作为本发明的一种优选技术方案，所述的半芳香族聚酰胺树脂，按重量百分比计，由如下组分组成：

(A) 5-90wt%衍生自 1,6-己二胺和间苯二甲酸的 PA6I 均聚物；

(C) 5-80wt%衍生自 1,6-己二胺和对苯二甲酸的 PA6T 均聚物；

其中，(A) + (C) = 100wt%。

作为本发明的另一种优选技术方案，所述的半芳香族聚酰胺树脂，按重量百分比计，由如下组分组成：

(B) 5-90wt%的衍生自 1,6-己二胺和己二酸的 PA66 均聚物；

(C) 5-80wt%衍生自 1,6-己二胺和对苯二甲酸的 PA6T 均聚物；

其中，(B) + (C) = 100wt%。

作为本发明的一种优选技术方案，所述的半芳香族聚酰胺树脂，按重量百分比计，由如下组分组成：

(A) 5-90wt%衍生自 1,6-己二胺和间苯二甲酸的 PA6I 均聚物；

(B) 5-90wt%的衍生自 1,6-己二胺和己二酸的 PA66 均聚物；

(C) 5-80wt%衍生自 1,6-己二胺和对苯二甲酸的 PA6T 均聚物；

其中，(A) + (B) + (C) = 100wt%。

本发明所述半芳香族聚酰胺树脂为非晶、微晶或无定型结构。

本发明所述的 PA6T 均聚物可通过本领域常规技术手段合成，如采用如下方法合成：

在配有磁力偶合搅拌、冷凝管、气相口、加料口、压力防爆口的压力釜中加入己二胺、对苯二甲酸、苯甲酸、次亚磷酸钠和水，抽真空充入高纯氮气作为保护气，在搅拌下 2 个小时内升温到 220℃，将反应混合物在 220℃搅拌 1 小时，然后在搅拌下使反应物的温度升高到 250℃，反应在 250℃的恒温和 3.6MPa 的恒压下继续进行 2 小时，通过移去所形成的水而保持压力恒定，反应完成后出料，预聚物于 80℃下真空干燥 24 小时，得到预聚产物，所述预聚产物在 290℃、50Pa 真空条件下固相增粘，得到 PA6T 均聚物。

本发明所述的 PA6I 均聚物和 PA66 均聚合可通过本领域常规技术手段合成，也可通过市购得到。

本发明还公开了所述的半芳香族聚酰胺树脂的制备方法，包括如下步骤：

将衍生自 1,6-己二胺和对苯二甲酸的 PA6T 均聚物、衍生自 1,6-己二胺和己二酸的 PA66 均聚物和衍生自 1,6-己二胺和间苯二甲酸的 PA6I 均聚物按照比例在高混机中混合均匀后，投入粉碎机中粉碎成 5-10μm 的粉末；将粉末通过主喂料口加入双螺杆挤出机中，挤出、过水冷

却，造粒并干燥后得到半芳香族聚酰胺树脂。

本发明还公开了一种包含上述半芳香族聚酰胺树脂的聚酰胺模塑组合物，按重量份数计，包括如下组分：

半芳香族聚酰胺树脂	30-100 份；
增强填料	0-70 份；
添加剂	0-50 份；

基于聚酰胺模塑组合物总重量，所述增强填料的含量优选为 10-50 份，更优选为 15-40 份；

增强填料含量过低，导致聚酰胺模塑组合物力学性能较差；增强填料含量过高，聚酰胺模塑组合物制品表面浮纤严重，影响产品外观。

所述增强填料的形状为纤维状，其平均长度为 0.01mm-20mm，优选为 0.1mm-6mm；其长径比为 5:1-2000:1，优选为 30:1-600:1，当纤维状的增强填料含量在上述范围内时，聚酰胺模塑组合物就会表现出高热变形温度和增高的高温刚性。

所述增强填料为无机增强填料或有机增强填料；

所述无机增强填料选自玻璃纤维、钛酸钾纤维、金属包层的玻璃纤维、陶瓷纤维、硅灰石纤维、金属碳化物纤维、金属固化纤维、石棉纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维、石膏纤维或硼纤维的一种或几种，优选为玻璃纤维；

使用玻璃纤维不仅可提高聚酰胺模塑组合物的可模塑性，而且可提高力学性能例如拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量，及提高耐热性例如热塑性树脂组合物进行模塑时的热变形温度。

所述有机增强填料选自芳族聚酰胺纤维和/或碳纤维。

所述增强填料的形状为非纤维状，例如粉末状、颗粒状、板状、针状、织物或毡状，其平均粒径为 0.001 μ m-100 μ m，优选为 0.01 μ m-50 μ m。

当增强填料的平均粒径小于 0.001 μ m 将导致聚酰胺树脂差的熔融加工性；当增强填料的平均粒径大于 100 μ m，将导致不良的注塑成型品表面外观。

上述增强填料的平均粒径通过吸附法来测定，其可选自钛酸钾晶须、氧化锌晶须、硼酸铝晶须、硅灰石、沸石、绢云母、高岭土、云母、滑石、粘土、叶腊石、膨润土、蒙脱土、锂蒙脱土、合成云母、石棉、硅铝酸盐、氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化锆、氧化钛、氧化铁、碳酸钙、碳酸镁、白云石、硫酸钙、硫酸钡、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝、玻璃珠、陶瓷珠、氮化硼、碳化硅或二氧化硅的一种或几种。

这些增强填料可以是中空的；此外，对于膨润土、蒙脱土、锂蒙脱土、合成云母等溶胀性层状硅酸盐，可以使用采用有机铵盐将层间离子进行阳离子交换后的有机化蒙脱土。

为了使聚酰胺模塑组合物获得更为优良的机械性能，可采用偶联剂对无机增强填料进行功能性处理。

其中偶联剂选自异氰酸酯系化合物、有机硅烷系化合物、有机钛酸酯系化合物、有机硼烷系化合物、环氧化合物；优选为有机硅烷系化合物；

其中，所述有机硅烷系化合物选自含有环氧基的烷氧基硅烷化合物、含有巯基的烷氧基硅烷化合物、含有脲基的烷氧基硅烷化合物、含有异氰酸酯基的烷氧基硅烷化合物、含有端胺基的烷氧基硅烷化合物、含有羟基的烷氧基硅烷化合物、含有碳-碳不饱和基的烷氧基硅烷化合物、含有酸酐基的烷氧基硅烷化合物的一种或几种。

所述含有环氧基的烷氧基硅烷化合物选自 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 β -(3, 4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷的一种或几种；

所述含有巯基的烷氧基硅烷化合物选自 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷和/或 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷；

所述含有脲基的烷氧基硅烷化合物选自 γ -脲基丙基三乙氧基硅烷、 γ -脲基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2-脲基乙基)端胺基丙基三甲氧基硅烷的一种或几种；

所述含有异氰酸酯基的烷氧基硅烷化合物选自 γ -异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -异氰酸酯基丙基乙基二甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯基丙基乙基二乙氧基硅烷、 γ -异氰酸酯基丙基三氯硅烷的一种或几种；

所述含有端胺基的烷氧基硅烷化合物选自 γ -(2-端胺基乙基)端胺基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -(2-端胺基乙基)端胺基丙基三甲氧基硅烷、 γ -端胺基丙基三甲氧基硅烷的一种或几种；

所述含有羟基的烷氧基硅烷化合物选自 γ -羟基丙基三甲氧基硅烷和/或 γ -羟基丙基三乙氧基硅烷；

所述含有碳-碳不饱和基的烷氧基硅烷化合物选自 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、N- β -(N-乙烯基苄基端胺基乙基)- γ -端胺基丙基三甲氧基硅烷·盐酸盐的一种或几种；

所述含有酸酐基的烷氧基硅烷化合物选自 3-三甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐；

所述有机硅烷系化合物优选为 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2-端胺基乙基)端胺基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -(2-端胺基乙基)端胺基丙基三甲氧基硅烷、 γ -端胺基丙基三甲氧基硅烷或 3-三甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐。

可以按照常规的方法采用上述有机硅烷系化合物对无机增强填料进行表面处理，然后再将其与聚酰胺树脂进行熔融混炼，以制备所述聚酰胺模塑组合物。

也可以直接在无机增强填料与聚酰胺树脂熔融混炼的同时,加入有机硅烷系化合物进行原位共混。

其中,所述偶联剂的用量为相对于无机增强填料重量的 0.05wt%-10wt%,优选为 0.1wt%-5wt%。

当偶联剂的用量小于 0.05wt%时,其达不到明显的改良机械性能的效果;当偶联剂的用量大于 10wt%时,无机增强填料容易发生凝聚,并且在聚酰胺树脂中分散不良的风险,最终导致机械性能发生下降。

所述添加剂选自阻燃剂、冲击改性剂、其它聚合物、加工助剂的一种或几种;

所述其它聚合物为脂肪族聚酰胺、聚烯烃均聚物、乙烯- α -烯烃共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物的一种或几种;

所述加工助剂选自抗氧化剂、耐热稳定剂、耐候剂、脱模剂、润滑剂、颜料、染料、增塑剂、抗静电剂的一种或几种。

所述阻燃剂为阻燃剂或阻燃剂与阻燃协助剂的组合物,基于聚酰胺模塑组合物总重量,其含量优选为 0-40 份;阻燃剂含量过低导致阻燃效果变差,阻燃剂含量过高导致材料力学性能下降。

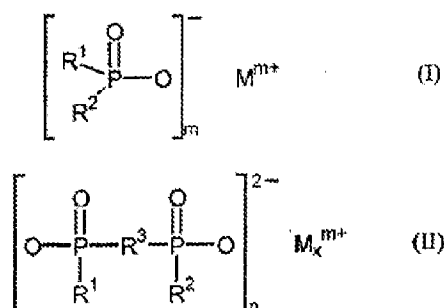
所述阻燃剂为卤系阻燃剂或无卤阻燃剂;

所述卤系阻燃剂选自溴化聚苯乙烯、溴化聚苯醚、溴化双酚 A 型环氧树脂、溴化苯乙烯-马来酸酐共聚物、溴化环氧树脂、溴化苯氧基树脂、十溴二苯醚、十溴代联苯、溴化聚碳酸酯、全溴三环十五烷或溴化芳香族交联聚合物的一种或几种,优选为优选溴化聚苯乙烯;

所述无卤阻燃剂选自含氮阻燃剂、含磷阻燃剂或含氮和磷的阻燃剂的一种或几种;优选为含磷阻燃剂。

所述含磷阻燃剂选自单磷酸芳基磷酸酯、双磷酸芳基磷酸酯、烷基膦酸二甲酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯)酯、丙苯系磷酸酯、丁苯系磷酸酯或次膦酸盐的一种或几种;优选为次膦酸盐;

次膦酸盐化合物以例如下式 I 和/或 II 表示的化合物为代表。



在式 I 及式 II 中, R^1 及 R^2 可以相同, 也可以不同, 分别表示直链状或分支状的 C1-C6-烷基、芳基或苯基。 R^3 表示直链状或分支状的 C1-C10-亚烷基、C6-C10-亚芳基、C6-C10-烷基亚芳基、C6-C10-芳基亚烷基。 M 表示钙原子、镁原子、铝原子和/或锌原子。 M 是 2 或 3, n 是 1 或 3, x 是 1 或 2。

次膦酸盐化合物的更具体例子包括二甲基次膦酸钙、二甲基次膦酸镁、二甲基次膦酸铝、二甲基次膦酸锌、乙基甲基次膦酸钙、乙基甲基次膦酸镁、乙基甲基次膦酸铝、乙基甲基次膦酸锌、二乙基次膦酸钙、二乙基次膦酸镁、二乙基次膦酸铝、二乙基次膦酸锌、甲基正丙基次膦酸钙、甲基正丙基次膦酸镁、甲基正丙基次膦酸铝、甲基正丙基次膦酸锌、甲烷二(甲基次膦酸)钙、甲烷二(甲基次膦酸)镁、甲烷二(甲基次膦酸)铝、甲烷二(甲基次膦酸)锌、苯-1, 4-(二甲基次膦酸)钙、苯-1, 4-(二甲基次膦酸)镁、苯-1, 4-(二甲基次膦酸)铝、苯-1, 4-(二甲基次膦酸)锌、甲基苯基次膦酸钙、甲基苯基次膦酸镁、甲基苯基次膦酸铝、甲基苯基次膦酸锌、二苯基次膦酸钙、二苯基次膦酸镁、二苯基次膦酸铝、二苯基次膦酸锌等, 优选二甲基次膦酸钙、二甲基次膦酸铝、二甲基次膦酸锌、乙基甲基次膦酸 I 丐、乙基甲基次膦酸铝、乙基甲基次膦酸锌、二乙基次膦酸钙、二乙基次膦酸铝、二乙基次膦酸锌, 更优选二乙基次膦酸铝。

作为阻燃剂的次膦酸盐化合物可容易地从市场获得。可从市场获得的次膦酸盐化合物的例子包括科莱恩公司 (Clariant) 制造的 EXOLIT OP1230、OP1311、OP1312、OP930、OP935 等。

本发明的包含上述半芳香族共聚酰胺树脂的聚酰胺模塑组合物, 基于聚酰胺模塑组合物的总重量, 所述添加剂组分还可以包含至多 45wt% 的一种或更多种冲击改性剂, 优选为 5wt%-30wt%。

其中, 所述冲击改性剂可以是天然橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚异丁烯、丁二烯和/或异戊二烯与苯乙烯或与苯乙烯衍生物和与其它共聚单体的共聚物、氢化共聚物、和/或通过接枝或与酞、(甲基)丙烯酸或其酯共聚而制得的共聚物; 所述冲击改性剂还可以是具有交联弹性体芯的接枝橡胶, 所述交联弹性体芯由丁二烯、异戊二烯或烷基丙烯酸酯构成, 并且具有由聚苯乙烯构成的接枝壳或者可以是非极性或非极性烯烃均聚物或共聚物, 例如乙丙橡胶, 乙烯-丙烯-二烯烃橡胶, 或乙烯-辛烯橡胶, 或乙烯-乙酸乙烯酯橡胶, 或通过接枝或与酞、(甲基)丙烯酸或其酯共聚而得到的非极性或非极性烯烃均聚物或共聚物; 所述冲击改性剂还可以是羧酸官能化的共聚物, 例如聚(乙烯-共-(甲基)丙烯酸)或聚(乙烯-1-烯烃-共-(甲基)丙烯酸), 其中 1-烯烃是链烯烃或者具有多于 4 个原子的不饱和(甲基)丙烯酸酯, 包括酸基团被金属离子中和到一定程度的那些共聚物。

基于苯乙烯单体（苯乙烯和苯乙烯衍生物）和其它乙烯基芳族单体的冲击改性剂，是由链烯基芳族化合物和共轭二烯烃构成的嵌段共聚物，和由链烯基芳族化合物和共轭二烯烃构成的氢化嵌段共聚物，和这些类型冲击改性剂的组合。所述嵌段共聚物包含至少一种衍生自链烯基芳族化合物的嵌段 **a** 和至少一种衍生自共轭二烯烃的嵌段 **b**。在氢化嵌段共聚物的情况下，脂肪族不饱和碳-碳双键的比例通过氢化而降低。合适的嵌段共聚物是具有直链结构的二、三、四和多嵌段共聚物。但是，根据本发明也可以使用支化和星形结构。以已知方式获得支化嵌段共聚物，例如通过聚合物“侧支链”到聚合物主链的接枝反应。

可以与苯乙烯一起使用或以与苯乙烯的混合物形式使用的其它链烯基芳族化合物是在芳环和/或在 C=C 双键上被 C1~20 烷基或被卤原子取代的乙烯基芳族单体。

链烯基芳族单体的实例是苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、乙烯基甲苯、1, 2-二苯基乙烯、1, 1-二苯基乙烯、乙烯基二甲苯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、二乙烯基苯、溴代苯乙烯、和氯代苯乙烯、及其组合。优选苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、和乙烯基萘。

优选使用苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、乙烯基甲苯、1, 2-二苯基乙烯、1, 1-二苯基乙烯、或这些物质的混合物。特别优选的是使用苯乙烯。但是，也可以使用链烯基萘。

可以使用的二烯烃单体的实例是 1, 3-丁二烯、2-甲基-1, 3-丁二烯、2, 3-二甲基-1, 3-丁二烯、1, 3-戊二烯、1, 3-己二烯、异戊二烯、氯丁二烯和间戊二烯。优选 1, 3-丁二烯和异戊二烯，尤其是 1, 3-丁二烯(下文中以缩写形式丁二烯表示)。

所使用的链烯基芳族单体优选包括苯乙烯，所使用的二烯烃单体优选包括丁二烯，这意味着优选苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。所述嵌段共聚物通常通过阴离子聚合以其本身已知的方式制备。

除了苯乙烯单体和二烯烃单体以外，还可以同时使用其它另外的单体。基于所使用单体的总量，共聚单体的比例优选为 0-50wt%，特别优选为 0-30wt%，特别优选为 0-15wt%。合适的共聚单体的实例分别是丙烯酸酯，尤其是丙烯酸 C1~C12 烷基酯，例如丙烯酸正丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯，和甲基丙烯酸酯，尤其是甲基丙烯酸 C1~C12 烷基酯，例如甲基丙烯酸甲酯（MMA）。其它可能的共聚单体是（甲基）丙烯腈、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、乙烯基甲基醚、二元醇的二烯丙基和二乙烯基醚、二乙烯基苯和乙酸乙烯酯。

除了共轭二烯烃之外，如果合适的话，氢化嵌段共聚物还包含低级烃部分，例如乙烯、丙烯、1-丁烯、二环戊二烯或非共轭二烯烃。源于嵌段 **b** 的未还原的脂肪族不饱和键在氢化嵌段共聚物中的比例小于 50%，优选小于 25%，尤其是小于 10%。衍生自嵌段 **a** 的芳族部分

还原到至多 25% 的程度。通过苯乙烯-丁二烯共聚物的氢化和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物的氢化，得到氢化嵌段共聚物，即苯乙烯-（乙烯-丁烯）双嵌段共聚物和苯乙烯-（乙烯-丁烯）-苯乙烯三嵌段共聚物。

嵌段共聚物优选包含 20wt%-90wt% 的嵌段 a、尤其是 50wt%-85wt% 的嵌段 a。二烯烃可以以 1, 2-取向或 1, 4-取向引入到嵌段 b 中。

嵌段共聚物的摩尔质量为 5000g/mol-500000g/mol，优选 20000g/mol-300000g/mol，特别是 40000g/mol-200000g/mol。

合适的氢化嵌段共聚物是可以从市场上购得的产品，例如(Kraton 聚合物)G1650、G1651 和 G1652，以及(Asahi Chemicals)H1041、H1043、H1052、H1062、H1141 和 H1272。

非氢化嵌段共聚物的实例是聚苯乙烯-聚丁二烯、聚苯乙烯-聚（乙烯-丙烯）、聚苯乙烯-聚异戊二烯、聚（ α -甲基苯乙烯）-聚丁二烯、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯（SBS）、聚苯乙烯-聚（乙烯-丙烯）-聚苯乙烯、聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯、和聚（ α -甲基苯乙烯）聚丁二烯-聚（ α -甲基苯乙烯）、及其组合。

可以从市场上购得的合适的非氢化嵌段共聚物有商标为（Phillips）、（Shell）、（Dexco）和（Kuraray）的多种产品。

本发明的包含上述半芳香族共聚酰胺树脂的聚酰胺模塑组合物，所述添加剂组分还可以包含其它聚合物，所述其它聚合物选自脂肪族聚酰胺、聚烯烃均聚物、乙烯- α -烯烃共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物。

所述脂肪族聚酰胺包括但不限于源自 4-20 个碳原子的脂肪族二酸和脂肪族二胺，或者 4-20 个碳原子的内酰胺，或者 4-20 个碳原子的脂肪族二酸、脂肪族二胺和内酰胺的聚合物中的一种或多种。包括但不限于，聚己二酰己二胺（PA66）、聚己内酰胺（PA6）、聚癸二酰己二胺（PA610）、聚癸二酰癸二胺（PA1010）、己二酸-己二胺-己内酰胺共聚物（PA66/6）、聚十一内酰胺（PA11）、聚十二内酰胺（PA12），及其两种或多种的混合物。

所述乙烯- α -烯烃共聚物优选 EP 弹性体和/或 EPDM 弹性体（分别是乙烯-丙烯橡胶和乙烯-丙烯-二烯烃橡胶）。例如，弹性体可以包括基于含有 20wt%-96wt%、优选 25wt%-85wt% 乙烯的乙烯-C3-C12- α -烯烃共聚物的弹性体，其中此处特别优选的是 C3-C12- α -烯烃包括选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯和/或 1-十二烯的烯烃，特别优选其它聚合物包括乙烯-丙烯橡胶、LLDPE、VLDPE 的一种或几种。

作为替代地或附加地（例如在混合物中），所述其它聚合物还可以包含基于乙烯-C3-C12- α -烯烃和非共轭二烯烃的三元共聚物，此处优选的是其含有 25wt%-85wt% 乙烯和至多最大量为 10wt% 的非共轭二烯烃，此处特别优选 C3-C12- α -烯烃包括选自丙烯、1-丁烯、1-

戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯和/或 1-十二烯的烯烃，和/或其中非共轭二烯烃优选地选自二环[2.2.1]庚二烯、1, 4-己二烯、双环戊二烯和/或尤其是 5-亚乙基降冰片烯。

乙烯-丙烯酸酯共聚物也可以用作所述其它聚合物的成分。

所述其它聚合物的其它可能形式分别是乙烯-丁烯共聚物和包含这些体系的混合物（共混合物）。

优选地，所述其它聚合物包含具有酐基团的成分，这些通过主链聚合物与不饱和二酸酐、与不饱和二羧酸、或与不饱和二羧酸的单烷基酯的热反应或自由基反应，以足以与聚酰胺良好结合的浓度引入，并且此处优选的是使用选自以下的试剂：

马来酸、马来酸酐、马来酸单丁酯、富马酸、乌头酸和/或衣康酸酐。优选 0.1wt%-4.0wt% 的不饱和酸酐接枝到作为 C 的成分的抗冲击组分上，或者不饱和二酸酐或其前体通过与其它不饱和单体一起接枝来施加。通常优选接枝度为 0.1%-1.0%，特别优选为 0.3%-0.7%。其它聚合物的另一可能成分是由乙烯-丙烯共聚物和乙烯-丁烯共聚物构成的混合物，此处马来酸酐接枝度（MA 接枝度）为 0.3%-0.7%。

用于该其它聚合物的上述可能体系还可以以混合物的形式使用。

此外，所述添加剂组分可以包含具有官能团的组分，所述官能团例如为羧酸基团、酯基团、环氧基团、噁唑啉基团、碳二亚胺基团、异氰酸酯基团、硅烷醇基团、和羧酸酯基团，或者所述添加剂组分可以包含上述官能团中的两种或更多种的组合。具有所述官能团的单体可以通过共聚或接枝到弹性体聚烯烃上来结合。

此外，基于烯烃聚合物的冲击改性剂还可以通过用不饱和硅烷化合物接枝来改性，所述不饱和硅烷化合物例如为乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、或丙烯基三甲氧基硅烷。

弹性体聚烯烃是具有直链、支链或核壳结构的无规、交替或嵌段共聚物，并含有可以与聚酰胺的端基反应的官能团，由此在聚酰胺和冲击改性剂之间提供足够的可相容性。

因此，本发明的冲击改性剂包括烯烃（例如乙烯、丙烯、1-丁烯）的均聚物或共聚物（如聚丁烯-1），或者烯烃和可共聚单体（例如乙酸乙烯酯、（甲基）丙烯酸酯、和甲基己二烯）的共聚物。

结晶性烯烃聚合物的实例是低密度、中密度和高密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚-4-甲基戊烯、乙烯-丙烯嵌段共聚物、或乙烯-丙烯无规共聚物、乙烯-甲基己二烯共聚物、丙烯-甲基己二烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯共聚物、乙烯-丙烯-己烯共聚物、乙烯-丙烯-甲基己二烯共聚物、聚（乙烯-乙酸乙烯酯）（EVA）、聚（乙烯-丙烯酸乙酯）（EEA）、乙烯-辛烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-己烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物、以及上述聚合物的组合。

可以用于所述添加剂组分的可能市购的冲击改性剂实例有：

TAFMER MC201: g-MA(-0.6%)67%EP 共聚物(20mol%丙烯)+33%EB 共聚物(15mol%1-丁烯))的共混物: Mitsui Chemicals, 日本。

TAFMER MH5010: g-MA(-0.6%)乙烯-丁烯共聚物; Mitsui。

TAFMER MH7010: g-MA(-0.7%)乙烯-丁烯共聚物; Mitsui。

TAFMER MH7020: g-MA(-0.7%)EP 共聚物; Mitsui。

EXXELOR VA1801: g-MA(-0.7%)EP 共聚物; Exxon Mobile Chemicals, US。

EXXELOR VA1803: g-MA(0.5-0.9%)EP 共聚物, 无定形, Exxon。

EXXELOR VA1810: g-MA(-0.5%)EP 共聚物, Exxon。

EXXELOR MDEX 9411: g-MA(0.7%)EPDM, Exxon。

FUSABOND MN493D: g-MA(-0.5%)乙烯-辛烯共聚物, DuPont, US。

FUSABOND A EB560D: (g-MA)乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物, DuPont ELVALOY, DuPont。

还优选为离子聚合物, 其中聚合物键合的羧基通过金属离子全部相互键合或键合到一定程度。

特别优选马来酸酐接枝官能化的丁二烯与苯乙烯的共聚物、通过与马来酸酐接枝制得的非极性或极性烯烃均聚物和共聚物、以及羧酸官能化的共聚物, 例如聚(乙烯-共(甲基)丙烯酸)或聚(乙烯-共-1-烯烃-共-(甲基)丙烯酸), 其中所述酸基团已在一定程度上被金属离子中和。

此外, 在不破坏本发明效果的范围内, 可以在任意时刻在本发明的聚酰胺树脂中添加各种加工助剂, 例如抗氧化剂和/或耐热稳定剂(受阻酚系、氢醌系、亚磷酸酯系以及它们的取代体、卤化铜、碘化合物等)、耐候剂(间苯二酚系、水杨酸酯系、苯并三唑系、二苯甲酮系、受阻胺系等)、脱模剂和润滑剂(脂肪族醇、脂肪族酰胺、脂肪族双酰胺、二脲和聚乙烯蜡等)、颜料(硫化镉、酞菁、炭黑等)、染料(尼格洛辛、苯胺黑等)、增塑剂(对羟基苯甲酸辛酯、N-丁基苯磺酰胺等)、抗静电剂(烷基硫酸盐型阴离子系抗静电剂、季铵盐型阳离子系抗静电剂、聚氧乙烯失水山梨糖醇单硬脂酸酯等非离子系抗静电剂、甜菜碱系两性抗静电剂等)。

为了获得本发明的成型品, 可以将本发明的聚酰胺树脂或聚酰胺树脂组合物通过注射成型、挤出成型、吹塑成型、真空成型、熔融纺丝、膜成型等任意成型方法来成型。可以将这些成型品成型成所需形状, 并可以在汽车部件、机械部件等的树脂成型品等中使用。作为具体的用途, 在下列用途中是有用的: 汽车发动机冷却水系部件、特别是散热器水箱的顶部和底部等散热器水箱部件、冷却液储备箱、水管、水泵壳、水泵叶轮、阀等水泵部件等在汽车发动机房内与冷却水接触下使用的部件, 以开关类、超小型滑动开关、DIP 开关、开关的外

壳、灯座、捆扎带、连接器、连接器的外壳、连接器的壳、IC 插座类、绕线轴、线轴罩、继电器、继电器箱、电容器壳体、马达的内部部件、小型马达壳体、齿轮凸轮、均衡轮、垫片、绝缘体、紧固件、扣、线夹、自行车车轮、小脚轮、安全帽、端子台、电动工具的外壳、起动器的绝缘部分、阻流板、罐、散热器水箱、腔罐 (Chamber tank)、贮液罐、保险丝盒、空气净化器壳体、空调风扇、端子的外壳、轮罩、吸排气管、轴承承托、气缸头盖、进气歧管、水管叶轮 (waterpipe impeller)、离合器分离杆、扬声器振动板、耐热容器、微波炉部件、电饭煲部件、打印机色带导向器等为代表的电气/电子相关部件, 汽车/车辆相关部件、家电/办公电器部件、计算机相关部件、传真机/复印机相关部件、机械相关部件、其它各种用途。

本发明与现有技术相比, 具有如下有益效果:

本发明通过将一定量的 PA6I 均聚物和/或 PA66 均聚物加入 PA6T 均聚物中, 能够显著降低 PA6T 均聚物的熔点至分解温度以下, 从而改善了 PA6T 均聚物的加工性能, 制备得到的半芳香族聚酰胺树脂熔点降低, 可进行正常加工, 由该半芳香族聚酰胺树脂组成的聚酰胺模塑组合物加工性能好, 且具有优异的表面特性。

具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本发明, 以下实施例为本发明较佳的实施方式, 但本发明的实施方式并不受下述实施例的限制。

PA6T 均聚物的合成:

在配有磁力偶合搅拌、冷凝管、气相口、加料口、压力防爆口的压力釜中加入 400g (3.44mol) 己二胺、548g (3.30mol) 对苯二甲酸、11.3g (0.09mol) 苯甲酸、1.0g 次亚磷酸钠和 410g 水。抽真空充入高纯氮气作为保护气, 在搅拌下 2 个小时内升温到 220℃, 将反应混合物在 220℃ 搅拌 1 小时, 然后在搅拌下使反应物的温度升高到 250℃。反应在 250℃ 的恒温和 3.6MPa 的恒压下继续进行 2 小时, 通过移去所形成的水而保持压力恒定。反应完成后出料, 预聚物于 80℃ 下真空干燥 24 小时, 得到预聚产物。所述预聚产物在 290oC、50Pa 真空条件下固相增粘, 得到 PA6T 均聚物。其熔点为 370oC, 相对粘度 2.33。

PA6I 均聚物购自山东潍坊祥龙新材料有限公司;

PA66 均聚物购自华峰集团, 牌号 EP158N;

本发明所采用的其他原料均来源于市购产品。

性能测试方法:

半芳香族聚酰胺树脂的熔点的测试方法: 参照 ASTM D3418-2003; 具体测试方法是: 采

用 Perkin Elmer Dimond DSC 分析仪测试样品的熔点；氮气气氛，流速为 40mL/min；测试时先以 10°C/min 升温至 340°C，在 340°C 保持 2min，然后以 10°C/min 冷却到 50°C，再以 10°C/min 升温至 340°C，将此时的吸热峰温度设为熔点 T_m ；

聚酰胺模塑组合物成型品的表面特性以表面粗糙度 R_a 表征，其测试按照中华人民共和国国家标准 GB10610-89《触针式仪器测量表面粗糙度的规则和方法》进行。具体步骤为：将样品注塑成 100mm×100mm×2mm 的制件。使用广州市广卓计量仪器有限公司生产的 JB-6C 触针式粗糙度仪测试表面粗糙度数值 R_a 。 R_a 越大，表面越粗糙。

吸水率的测试方法：将样品注塑成 20mm×20mm×2mm 的制件，其重量记为 a_0 。然后将其置于 95°C 水中 240h 后，称量其重量记为 a_1 。则吸水率 = $(a_1 - a_0) / a_0 \times 100\%$ 。

半芳香族聚酰胺树脂 A-H 和 A' 的制备

将 PA6I 均聚物、PA66 均聚物和 PA6T 均聚物按照表 1 的比例在高混机中混合均匀后，投入潍坊市精华粉体工程设备有限公司生产的 AB10 型气流粉碎机中粉碎成 5-10μm 的粉末；将该粉末通过主喂料口加入双螺杆挤出机中，挤出、过水冷却，造粒并干燥后得到半芳香族聚酰胺树脂。所得半芳香族聚酰胺树脂的熔点列于表 1 中。

表 1:

	树脂 A	树脂 B	树脂 C	树脂 D	树脂 E	树脂 F	树脂 G	树脂 A'
PA6T 均聚物/wt%	5	30	50	60	70	80	15	95
PA6I 均聚物/wt%	95	70	50	40	30	20	85	5
熔点/°C	-	-	262	293	322	334	-	358
吸水率/%	6.8	5.7	5.2	4.8	4.2	3.7	6.2	3.5

续表 1:

	树脂 H	树脂 I	树脂 J	树脂 K	树脂 L	树脂 M	树脂 N	树脂 B'
PA6T 均聚物/wt%	5	30	50	60	70	80	15	95
PA66 均聚物/wt%	95	70	50	40	30	20	85	5
熔点/°C	245	268	315	322	330	340	251	363
吸水率/%	8.8	7.0	6.2	5.0	4.0	3.5	8.0	3.0

续表 1:

	树脂 O	树脂 P	树脂 Q	树脂 R	树脂 S	树脂 T	树脂 U	树脂 V	树脂 C'	树脂 D'
PA6T 均聚物/wt%	5	20	10	20	40	30	80	5	90	95
PA66 均聚物/wt%	90	70	70	50	30	20	10	5	5	2
PA6I 均聚物/wt%	5	10	20	30	30	50	10	90	5	3
熔点/°C	242	263	226	237	245	-	337	-	354	361
吸水率/%	8.4	7.5	6.6	5.4	5.2	5.0	3.6	6.5	3.3	3.1

树脂 A-G 中通过将一定量的 PA66 均聚物加入 PA6T 均聚物中,能够显著降低 PA6T 均聚物的熔点至分解温度以下,所制备得到的半芳香族聚酰胺树脂熔点降低,可进行正常加工。树脂 A' 由于 PA6T 均聚物含量过高,熔点高达 363°C,接近分解温度,难以正常加工。

树脂 H、I 和 N 中,由于 PA6I 无规结构含量较高,没有熔点;树脂 J-M 中通过将一定量的 PA6I 均聚物加入 PA6T 均聚物中,能够显著降低 PA6T 均聚物的熔点至分解温度以下,所制备得到的半芳香族聚酰胺树脂熔点降低,可进行正常加工,同时吸水率也不会太高;树脂 B' 由于 PA6T 均聚物含量过高,接近分解温度,难以正常加工。

树脂 O-V 中通过将一定量的 PA6I 均聚物和 PA66 均聚物加入 PA6T 均聚物中,熔点相对于 PA6T 均聚物有较大程度下降,改善了加工性能。

实施例 1-13 及对比例 1-4: 聚酰胺模塑组合物的制备

按表 2 的配方将半芳香族聚酰胺树脂、增强填料、添加剂在高混机中混合均匀后,通过主喂料口加入双螺杆挤出机中,增强填料通过侧喂料秤侧喂。挤出,过水冷却,造粒并干燥后得到所述聚酰胺组合物。各性能结果如表 2 所示。

表 2 聚酰胺模塑组合物的组分及性能测试结果(重量份)

	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	对比 例 1	对 比 例 2	对比例 3
半芳香族聚酰胺 树脂	B	C	E	I	K	P	T	U	PA6T	A'	B'
半芳香族聚酰胺 树脂重量份	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50

玻 璃 纤 维 OCV995	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
次 膦 酸 盐 OP 1230	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
硅灰石	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
聚丁烯-1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
吸水率/%	2.9	2.8	2.1	3.9	2.7	3.7	3.3	1.8	熔 点 过高， 无 法 加工	2.2	熔点过 高，无 法加工
$R_a/\mu\text{m}$	1.22	1.52	1.53	1.51	1.78	1.89	1.25	1.77		4.33	

续表 2:

	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	实 施 例 15	对比例 3	对比例 4
半芳香族聚酰胺树脂	B	E	K	P	T	A	H	C'	D'
半芳香族聚酰胺树脂重 量份	60	60	60	60	60	50	50	50	50
玻璃纤维 OCV995	40	40	40	40	40	30	30	30	30
次膦酸盐 OP 1230						15	15	15	15
硅灰石						3	3	3	3
聚丁烯-1						2	2	2	2
吸水率/%	3.4	2.4	2.8	3.8	3.5	3.5	4.7	2.1	熔 点 过 高，无法 加工
$R_a/\mu\text{m}$	1.35	1.89	1.83	1.95	1.37	1.66	2.33	6.82	

从表 2 可以看出，在同样的模塑组合物配方下，包含本发明半芳香族聚酰胺树脂的聚酰胺模塑组合物加工性能好，且具有优异的表面特性。纯 PA6T 熔点高于分解温度，无法加工；

树脂 A'和树脂 C'由于 PA6T 含量过高，接近分解温度，熔融时有大量小分子气体逸出，导致制品表面非常粗糙，表面性能差；树脂 B'和树脂 D'由于 PA6T 均聚物含量过高，熔点过高，难以正常加工。

权 利 要 求 书

1、一种半芳香族聚酰胺树脂，其特征在于，按重量百分比计，由如下组分组成：

(A) 0-95wt%衍生自 1,6-己二胺和间苯二甲酸的 PA6I 均聚物；

(B) 0-95wt%的衍生自 1,6-己二胺和己二酸的 PA66 均聚物；

(C) 5-80wt%衍生自 1,6-己二胺和对苯二甲酸的 PA6T 均聚物；

其中，(A) + (B) + (C) = 100wt%。

2、根据权利要求 1 所述的半芳香族聚酰胺树脂，其特征在于，按重量百分比计，由如下组分组成：

(A) 5-90wt%衍生自 1,6-己二胺和间苯二甲酸的 PA6I 均聚物；

(C) 5-80wt%衍生自 1,6-己二胺和对苯二甲酸的 PA6T 均聚物；

其中，(A) + (C) = 100wt%。

3、根据权利要求 1 所述的半芳香族聚酰胺树脂，其特征在于，按重量百分比计，由如下组分组成：

(B) 5-90wt%的衍生自 1,6-己二胺和己二酸的 PA66 均聚物；

(C) 5-80wt%衍生自 1,6-己二胺和对苯二甲酸的 PA6T 均聚物；

其中，(B) + (C) = 100wt%。

4、根据权利要求 1 所述的半芳香族聚酰胺树脂，其特征在于，按重量百分比计，由如下组分组成：

(A) 5-90wt%衍生自 1,6-己二胺和间苯二甲酸的 PA6I 均聚物；

(B) 5-90wt%的衍生自 1,6-己二胺和己二酸的 PA66 均聚物；

(C) 5-80wt%衍生自 1,6-己二胺和对苯二甲酸的 PA6T 均聚物；

其中，(A) + (B) + (C) = 100wt%。

5、根据权利要求 1-4 任一项所述的半芳香族聚酰胺树脂，其特征在于，所述半芳香族聚酰胺树脂的熔点参照 ASTM D3418-2003 为 240-340℃。

6、根据权利要求 1-4 任一项所述的半芳香族聚酰胺树脂，其特征在于，所述半芳香族聚酰胺树脂为非晶、微晶或无定型结构。

7、根据权利要求 1-5 任一项所述的半芳香族聚酰胺树脂的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

将衍生自 1,6-己二胺和对苯二甲酸的 PA6T 均聚物、衍生自 1,6-己二胺和己二酸的 PA66 均聚物和衍生自 1,6-己二胺和间苯二甲酸的 PA6I 均聚物按照比例在高混机中混合均匀后，投入粉碎机中粉碎成 5-10um 的粉末；将粉末通过主喂料口加入双螺杆挤出机中，挤出、过水冷却，造粒并干燥后得到半芳香族聚酰胺树脂。

8、一种包含权利要求 1-5 任一项所述的半芳香族聚酰胺树脂的聚酰胺模塑组合物，按重量份数计，包括如下组分：

半芳香族聚酰胺树脂	30-100 份；
增强填料	0-70 份；
添加剂	0-50 份。

9、根据权利要求 8 所述的聚酰胺模塑组合物，其特征在于，所述增强填料的形状为纤维状，其平均长度为 0.01mm-20mm，优选为 0.1mm-6mm；其长径比为 5:1-2000:1，优选为 30:1-600:1；基于聚酰胺模组合物的总重量，所述增强填料的含量为 10-50 份，优选为 15 份-40 份；所述增强填料为无机增强填料或有机增强填料，所述无机增强填料选自玻璃纤维、钛酸钾纤维、金属包层的玻璃纤维、陶瓷纤维、硅灰石纤维、金属碳化物纤维、金属固化纤维、石棉纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维、石膏纤维或硼纤维的一种或几种，优选为玻璃纤维；所述有机增强填料选自芳族聚酰胺纤维和/或碳纤维。

10、根据权利要求 8 所述的聚酰胺模塑组合物，其特征在于，所述增强填料的形状为非纤维状，其平均粒径为 0.001 μ m-100 μ m，优选为 0.01 μ m-50 μ m，选自钛酸钾晶须、氧化锌晶须、硼酸铝晶须、硅灰石、沸石、绢云母、高岭土、云母、滑石、粘土、叶腊石、膨润土、蒙脱土、锂蒙脱土、合成云母、石棉、硅铝酸盐、氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化锆、氧化钛、氧化铁、碳酸钙、碳酸镁、白云石、硫酸钙、硫酸钡、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝、玻璃珠、陶瓷珠、氮化硼、碳化硅或二氧化硅的一种或几种。

11、根据权利要求 8 所述的聚酰胺模塑组合物，其特征在于，所述添加剂选自阻燃剂、冲击改性剂、其它聚合物、加工助剂中的一种或几种；所述阻燃剂为卤系阻燃剂或无卤阻燃剂，优选无卤阻燃剂；所述其它聚合物为脂肪族聚酰胺、聚烯烃均聚物、乙烯- α -烯烃共聚物或乙烯-丙烯酸酯共聚物的一种或几种。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/087694

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 77/06 (2006.01) i; C08K 3/00 (2006.01) i; C08K 3/34 (2006.01) i; C08K 7/02 (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)

C08L 77; C08K 3; C08K 7

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)

WPI, CNABS, CNKI, SIPOABS; 聚酰胺 66, 尼龙 66, 聚酰胺 6T, 尼龙 6T, 聚酰胺 6I, 尼龙 6I, polyhexamethylene adipamide, polyhexamethylene terephthalamide, Nylon 66, Nylon 6T, polyhexamethylene isophthalamide, Nylon 6I

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012234682 A1 (DU PONT DE NEMOURS & CO E I), 20 September 2012 (20.09.2012), description, paragraphs 0040-0050	1-11
X	US 2010130670 A1 (KRATON POLYMERS LLC), 27 May 2010 (27.05.2010), description, paragraphs 0022, 0093 and 0100	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 17 October 2017	Date of mailing of the international search report 31 October 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer TANG, Shaohua Telephone No. (86-10) 62084439

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/087694

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2012234682 A1	20 September 2012	WO 2012129190 A2	27 September 2012
		WO 2012129190 A9	10 October 2013
US 2010130670 A1	27 May 2010	WO 2010059298 A1	27 May 2010
		TW 201022356 A	16 June 2010

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/087694

A. 主题的分类

C08L 77/06(2006.01)i; C08K 3/00(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08K 7/02(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)

C08L77; C08K3; C08K7

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))

WPI, CNABS, CNKI, SIPOABS; 聚酰胺66, 尼龙66, 聚酰胺6T, 尼龙6T, 聚酰胺6I, 尼龙6I, polyhexamethylene adipamide, polyhexamethylene terephthalamide, Nylon 66, Nylon 6T, polyhexamethylene isophthalamide, Nylon 6I

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
X	US 2012234682 A1 (DU PONT DE NEMOURS & CO E I) 2012年 9月 20日 (2012 - 09 - 20) 说明书第0040-0050段	1-11
X	US 2010130670 A1 (KRATON POLYMERS LLC) 2010年 5月 27日 (2010 - 05 - 27) 说明书第0022段, 0093段, 0100段	1-11

☐ 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

2017年 10月 17日

国际检索报告邮寄日期

2017年 10月 31日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

唐少华

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)62084439

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/087694

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)
US	2012234682	A1	2012年 9月 20日	WO	2012129190	A2	2012年 9月 27日
				WO	2012129190	A9	2013年 10月 10日
US	2010130670	A1	2010年 5月 27日	WO	2010059298	A1	2010年 5月 27日
				TW	201022356	A	2010年 6月 16日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)