

(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 12 月 3 日 (03.12.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/238440 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 69/26 (2006.01) *C08L 23/20* (2006.01)
C08G 69/28 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01) *C08J 5/08* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/084267

(22) 国际申请日: 2020 年 4 月 10 日 (10.04.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910440786.1 2019年5月24日 (24.05.2019) 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 号黄世芳, Guangdong 510663 (CN)。珠海万通特种工程塑料有限公司 (ZUHAI 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: 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)。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)。叶南彪 (YE, Nanbiao); 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)。周竹欣 (ZHOU, Zhuxin); 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)。彭忠泉 (PENG, Zhongquan); 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: 广州致信伟盛知识产权代理有限公司 (GUAGNZHOU 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 1501-1502 室黄烁, 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, 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,

(54) Title: SEMI-AROMATIC POLYAMIDE, METHOD FOR SYNTHESIS THEREOF, AND POLYAMIDE MOLDING COMPOSITION CONSISTING THEREOF

(54) 发明名称: 一种半芳香族聚酰胺及其合成方法和由其组成的聚酰胺模塑组合物

(57) Abstract: Provided is a semi-aromatic polyamide, comprising, on the basis of the molar content of all repeating units, the following repeating units: 46 - 54 mol% of 10T unit derived from 1,10 - diaminodecane and terephthalic acid, 46-54 mol% derived from one or more monomers in diacid Y containing 4-36 carbon atoms, and XY unit consisting of one or more monomers in diamine X containing 4-36 carbon atoms; the 10T unit and XY unit in the semi-aromatic polyamide chain segment are arranged in an alternating order ... 10TXY10TXY10TXY 10TXY10TXY ...; the semi-aromatic polyamide at least contains three monomers. In the semi-aromatic polyamide prepared by means of the special preparation method, 10T and XY units are arranged alternately, and in comparison with ordinary random copolymerized semi-aromatic polyamides, it has higher crystallinity and a higher melting point, and the water absorption rate is low.

(57) 摘要: 一种半芳香族聚酰胺, 基于全部重复单元的摩尔含量, 包括以下重复单元: 46-54mol% 的衍生自 1,10-癸二胺和对苯二甲酸的 10T 单元, 46-54mol% 的衍生自含有 4-36 个碳原子的二酸 Y 中的一种或多种单体和含有 4-36 个碳原子的二胺 X 中的一种或多种单体组成的 XY 单元; 其中, 半芳香族聚酰胺链段中 10T 单元和 XY 单元按照交替顺序排列.....10TXY10TXY10TXY 10TXY10TXY.....; 所述的半芳香族聚酰胺至少含有 3 种单体。通过特殊的制备方法制备得到的半芳香族聚酰胺, 10T 和 XY 单元交替排列, 相比于普通无规共聚半芳香族聚酰胺具有更高的结晶度和更高的熔点, 并且吸水率低。

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, 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及其合成方法和由其组成的聚酰胺模塑组合物

技术领域

本发明涉及高分子新材料技术领域，特别是涉及一种半芳香族聚酰胺及其合成方法和由其组成的模塑组合物。

背景技术

聚酰胺因含有良好的综合性能，包括力学性能、耐热性、耐磨损性、耐化学药品性和自润滑性，且摩擦系数低，有一定的阻燃性，易于加工等，其被广泛适于用玻璃纤维和其它填料填充增强改性，提高性能和扩大应用范围。近几年来半芳香族聚酰胺由于其耐热性能和力学性能更优而被重点开发。

PA10T 是近年来发展起来的新型半芳香族聚酰胺，由于其原材料单体 1,10-癸二胺源自蓖麻油，是一种生物基材料。相对于源自石油的己二胺生产的 PA6T，PA10T 可减少大气中二氧化碳的排放，延缓温室效应，是一种非常有前景的高性能材料。

PA10T 通常同其他单体共聚以获得新的性能，例如，同癸二酸共聚获得具有高生物基含量的高温尼龙。但这种共聚物通常会导致熔点降低，比如：使用常规的无规共聚方法合成含有占二酸含量 50mol%癸二酸的 PA10T/1010 熔点仅有 239℃，且结晶度较低。这样，尽管低吸水率的特征得到保持，但是熔点降低。

发明内容

本发明的目的在于，提供一种半芳香族聚酰胺，其 10TXY 单元交替排列，使其相比于普通无规共聚半芳香族聚酰胺具有更高的结晶度和更高的熔点，并且吸水率低。

本发明的另一目的在于，提供上述半芳香族聚酰胺的合成方法，以及由其组成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，基于全部重复单元的摩尔含量，包括以下重复单元：46-54mol%的衍生自 1,10-癸二胺和对苯二甲酸的 10T 单元，46-54mol%的衍生自含有 4-36 个碳原子的二酸 Y 中的一种或多种单体和含有 4-36 个碳原子的二胺 X 中的一种或多种单体组成的 XY 单元；

其中，半芳香族聚酰胺链段中 10T 单元和 XY 单元按照交替顺序排列.....10TXY10TXY10TXY10TXY10TXY.....；

所述的半芳香族聚酰胺至少含有 3 种单体。

优选的，基于全部重复单元的摩尔总含量，10T 单元的摩尔含量为 48-52mol%，XY 单元的摩尔含量为 48-52mol%。

更有选的，基于全部重复单元的摩尔总含量，10T 单元的摩尔含量等于 XY 单元的摩尔含量。

所述的含有 4-36 个碳原子的二胺 X 选自直链状脂肪族二胺、支链状脂肪族二胺、脂环式二胺中的至少一种；所述的直链状脂肪族二胺选自 1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、1,14-十四烷二胺、1,16-十六烷二胺、1,18-十八烷二胺、1,36-三十六烷二胺中的至少一种；所述的支链状脂

肪族二胺选自 1-丁基-1, 2-乙二胺、1, 1-二甲基-1, 4-丁二胺、1-乙基-1, 4-丁二胺、1, 2-二甲基-1, 4-丁二胺、1, 3-二甲基-1, 4-丁二胺、1, 4-二甲基-1, 4-丁二胺、2, 3-二甲基-1, 4-丁二胺、2-甲基-1, 5-戊二胺、3-甲基-1, 5-戊二胺、2, 5-二甲基-1, 6-己二胺、2, 4-二甲基-1, 6-己二胺、3, 3-二甲基-1, 6-己二胺、2, 2-二甲基-1, 6-己二胺、2, 2, 4-三甲基-1, 6-己二胺、2, 4, 4-三甲基-1, 6-己二胺、2, 4-二乙基-1, 6-己二胺、2, 2-二甲基-1, 7-庚二胺、2, 3-二甲基-1, 7-庚二胺、2, 4-二甲基-1, 7-庚二胺、2, 5-二甲基-1, 7-庚二胺、2-甲基-1, 8-辛二胺、3-甲基-1, 8-辛二胺、4-甲基-1, 8-辛二胺、1, 3-二甲基-1, 8-辛二胺、1, 4-二甲基-1, 8-辛二胺、2, 4-二甲基-1, 8-辛二胺、3, 4-二甲基-1, 8-辛二胺、4, 5-二甲基-1, 8-辛二胺、2, 2-二甲基-1, 8-辛二胺、3, 3-二甲基-1, 8-辛二胺、4, 4-二甲基-1, 8-辛二胺、5-甲基-1, 9-壬二胺中的至少一种；所述的脂环式二胺选自环己二胺、甲基环己二胺、异佛尔酮二胺、降冰片烷二甲胺、三环癸烷二甲胺中的至少一种。

优选的，所述的含有 4-36 个碳原子的二胺 X 选自 1, 6-己二胺、1,10-癸二胺、1, 12-十二烷二胺中的至少一种。

所述的含有 4-36 个碳原子的二酸 Y 选自脂肪族二羧酸、脂环式二羧酸、芳香族二羧酸中的至少一种；所述的脂肪族二羧酸选自琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、二甲基丙二酸、3, 3-二乙基琥珀酸、2, 2-二甲基戊二酸、2-甲基己二酸、三甲基己二酸中的至少一种；所述的脂环式二羧酸选自 1, 3-环戊烷二甲酸、1, 3-环己烷二甲酸、1, 4-环己烷二甲酸、环庚烷二甲酸、环辛烷二甲酸、环癸烷二甲酸中的至少一种；所述的芳香族二羧酸选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、1, 4-萘二甲酸、2, 6-萘二甲酸、2, 7-萘二甲酸、联苯二甲酸、4, 4'-联苯二甲酸、二苯基甲烷-4, 4'-二甲酸、二苯砜-4, 4'-二甲酸等芳香族二羧酸中的至少一种。

优选的，所述的含有 4-36 个碳原子的二酸 Y 选自己二酸、癸二酸、十二烷二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸中的至少一种。

更有选的，所述的含有 4-36 个碳原子的二酸 Y 选自己二酸、对苯二甲酸中的至少一种。

所述半芳香族聚酰胺在 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.01^{\circ}\text{C}$ 的 98% 的浓硫酸中测量浓度为 10mg/ml 的半芳香族聚酰胺的相对粘度为 1.7-2.8；

优选的，半芳香族聚酰胺的相对粘度为 1.85-2.45；

更优选的，半芳香族聚酰胺的相对粘度为 2.0-2.3。

高温尼龙的分子量无法通过常规的聚酰胺分子量测试方法测试，因此，本发明使用相对粘度来描述半芳香族聚酰胺的分子量大小。

所述半芳香族聚酰胺的熔点为 250°C - 340°C ；

优选的，半芳香族聚酰胺的熔点为 280°C - 330°C ；

更优选的，半芳香族聚酰胺的熔点为 290°C - 320°C 。

根据 ISO11357 (2009)，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率测试 DSC，所述半芳香族聚酰胺树脂的熔融焓为 80-200J/g；

优选的，所述半芳香族聚酰胺树脂的熔融焓为 100-150J/g。

上述的半芳香族聚酰胺的合成方法，包括以下步骤：

当含有 4-36 个碳原子的二胺 X 为 1,10-癸二胺、含有 4-36 个碳原子的二酸 Y 不为对苯二甲酸时：使 1,10-癸二胺（或其衍生物）与对苯二甲酸（或其衍生物）反应，得到有机小分子 10T10（或其衍生物）；再使有机小分子 10T10（或其衍生物）同含有 4-36 个碳原子的二酸 Y（或其衍生物）进行聚合反应，从而得到 10T10Y 交替的半芳香族聚酰胺；

或者

使 1,10-癸二胺（或其衍生物）与含有 4-36 个碳原子的二酸 Y（或其衍生物）反应，得到有机小分子 10Y10（或其衍生物）；使有机小分子 10Y10（或其衍生物）同对苯二甲酸（或其衍生物）进行聚合反应，从而得到 10T10Y 的交替的半芳香族聚酰胺。

当含有 4-36 个碳原子的二胺 X 不为 1,10-癸二胺、含有 4-36 个碳原子的二酸 Y 为对苯二甲酸时：使 1,10-癸二胺（或其衍生物）与对苯二甲酸（或其衍生物）反应，得到有机小分子 T10T（或其衍生物）；再使有机小分子 T10T（或其衍生物）同含有 4-36 个碳原子的二胺 X（或其衍生物）进行聚合反应，从而得到 10TXT 交替的半芳香族聚酰胺；

或者

使对苯二甲酸（或其衍生物）与含有 4-36 个碳原子的二胺 X（或其衍生物）反应，得到有机小分子 TXT（或其衍生物）；使有机小分子 TXT（或其衍生物）同 1,10-癸二胺（或其衍生物）进行聚合反应，从而得到 10TXT 的交替的半芳香族聚酰胺。

当含有 4-36 个碳原子的二胺 X 不为 1,10-癸二胺、含有 4-36 个碳原子的二酸 Y 不为对苯二甲酸时：使癸二胺（或其衍生物）与对苯二甲酸（或其衍生物）反应，得到有机小分子 10T（或其衍生物），然后再跟含有 4-36 个碳原子的二胺 X（或其衍生物）进行反应，得到有机小分子 10TX（或其衍生物）；使有机小分子 10TX（或其衍生物）同含有 4-36 个碳原子的二酸 Y（或其衍生物）进行聚合反应，从而得到 10TXY 交替的半芳香族聚酰胺；

或者

使 1,10-癸二胺外的含有 4-36 个碳原子的二胺 X（或其衍生物）与对苯二甲酸（或其衍生物）反应，得到有机小分子 XT（或其衍生物），然后再跟含有 4-36 个碳原子的二酸 Y（或其衍生物）进行反应，得到有机小分子 TXY（或其衍生物）；使有机小分子 TXY（或其衍生物）同 1,10-癸二胺（或其衍生物）进行聚合反应，从而得到 10TXY 交替的半芳香族聚酰胺。

实现本发明目的制备有机小分子 10T10、有机小分子 10Y10、有机小分子 T10T、有机小分子 TXT 的其中一种方法如下：

有机小分子 10T10 的合成：将 1 摩尔份的对苯二甲酸二甲酯和 5 摩尔份的 1,10-癸二胺在氮气氛下加热至 150-170℃搅拌 10-14 小时；趁热将反应物倾入 -10~5℃的 500-1500mL/(mol 1,10-癸二胺)乙醇中，然后加热至乙醇沸腾回流 2-4h，趁热过滤；将滤出物置入 300-1000mL/(mol 1,10-癸二胺)乙醚中，搅拌、过滤；取固体溶于苯甲醇中，重结晶，得到结晶粉末形式的有机小分子 10T10；

有机小分子 10Y10 的合成：将 1 摩尔份的含有 4-36 个碳原子的二酸 Y 和 5 摩尔份的 1,10-癸二胺在氮气氛下加热至 150-170℃搅拌 10-14 小时；趁热将反应物倾入-10~5℃的 500-1500mL/（mol 1,10-癸二胺）乙醇中，然后加热至乙醇沸腾回流 2-4h，趁热过滤；将滤出物置入 300-1000mL/（mol 1,10-癸二胺）乙醚中，搅拌、过滤；取固体溶于苯甲醇中，重结晶，得到结晶粉末形式的有机小分子 10Y10。

有机小分子 T10T 的合成：将 1 摩尔份的 1,10-癸二胺和 5 摩尔份的对苯二甲酸二甲酯在氮气氛下加热至 150-170℃搅拌 10-14 小时；趁热将反应物倾入-10~5℃的 500-1500mL/（mol 对苯二甲酸二甲酯）乙醇中，然后加热至乙醇沸腾回流 2-4h，趁热过滤；将滤出物置入 300-1000mL/（mol 对苯二甲酸二甲酯）乙醚中，搅拌、过滤；取固体溶于苯甲醇中，重结晶，得到结晶粉末形式的有机小分子 T10T；

有机小分子 TXT 的合成：将 1 摩尔份的含有 4-36 个碳原子的二胺 X 和 5 摩尔份的对苯二甲酸二甲酯在氮气氛下加热至 150-170℃搅拌 10-14 小时；趁热将反应物倾入-10~5℃的 500-1500mL/（mol 对苯二甲酸二甲酯）乙醇中，然后加热至乙醇沸腾回流 2-4h，趁热过滤；将滤出物置入 300-1000mL/（mol 对苯二甲酸二甲酯）乙醚中，搅拌、过滤；取固体溶于苯甲醇中，重结晶，得到结晶粉末形式的有机小分子 TXT。

根据上述本发明的有机小分子的制备方法，通过控制反应条件（反应物摩尔比、溶剂量、反应温度、反应时间）可以控制有机小分子的分子缩合反应程度，得到的有机小分子，几乎不会出现多个反应物聚合的情况。

聚合方式可以是间歇式或者连续式。

作为聚合装置，没有特别限制，可以列举公知的装置，例如高压釜型反应器、滚筒型反应器以及捏合机等挤出机型反应器等。

作为间歇式的热熔融聚合法，例如，将以水为溶剂、含有反应物（有机小分子及其他单体）的约 40 质量%~约 60 质量%溶液在 110~180℃的温度和约 0.035MPa~约 0.6MPa(表压)的压力下操作的浓缩槽中浓缩到约 65 质量%~约 90 质量%，得到浓缩溶液。然后，将该浓缩溶液转移到高压釜中，继续加热至容器内的压力达到约 1.5MPa~约 5.0MPa(表压)。之后，在除去水和/或气体成分的同时保持压力为约 1.5MPa~约 5.0MPa(表压)，在温度达到约 250℃~约 350℃的时刻降压到大气压(表压，0MPa)。降压到大气压后，根据需要进行减压，由此可以有效地除去副产物水。之后，用氮气等惰性气体加压，将聚酰胺熔融物以线料形式挤出。将该线料冷却并切割，得到 10TXY 交替共聚的半芳香族聚酰胺。

间歇式的固相增粘法：

可分为两个步骤：1. 在特定条件下制成初级缩合物后，在初级缩合物的熔点以下反应；2. 使用真空转鼓或增粘塔将初级缩合物的分子量提高。是一种二段聚合法。

首先说明初级缩合物的形成方法。

初级缩合物是用这样的方法得到的：反应物的水溶液置于高压聚合釜中，用水作溶剂将其制成溶液，在搅拌下进行聚合反应。溶液中原料的加入浓度在 5

重量%以上(优选 15 重量%以上)而且处于 90(优选 85)重量%以下。

在搅拌条件下,以升温升压的方式进行初级缩合物的形成操作。加料后,或者根据需要进行后述的浓缩工序后由当时的温度开始,将聚合温度提高并控制在不高干最高到达温度的温度范围内。在进行聚合的同时,将聚合压力控制在不高干最高到达压力的压力下。最高到达温度和最高到达压力不必持续到聚合终止时,但是也可以持续到聚合终止时为止。

在上述初级缩合物的聚合时,最高到达压力虽然可以为高于 $5\text{kg}/\text{cm}^2(493.4615\text{KPa})\text{-G}$ 和低于 $23\text{kg}/\text{cm}^2(2269.9229\text{KPa})\text{-G}$ 范围内,但是优选高于 $10\text{kg}/\text{cm}^2(986.923\text{KPa})\text{-G}$ 和低于 $22\text{kg}/\text{cm}^2(2171.2306\text{KPa})\text{-G}$,更优选低于 $20\text{kg}/\text{cm}^2(1973.846\text{KPa})\text{-G}$ 。高于 $23\text{kg}/\text{cm}^2\text{-G}$ 时,由于反应体系内水含量增高,出现聚合度增高减缓和生成初级缩合物的反应率不高的问题。此外,若最高到达压力低于 $5\text{kg}/\text{cm}^2\text{-G}$,则会出现初级缩合物在聚合釜中析出的危险性。

初级缩合物形成时最高到达温度虽然高于 260°C 且低于 330°C ,但是对于目的半芳香族聚酰胺的熔点低于 280°C 的情况来说,最高到达温度一般高于 260°C 且低于 300°C ,优选低于 290°C 。目的半芳香族聚酰胺的熔点为 $280\sim 320^\circ\text{C}$ 的情况下,最高到达温度可以设在高于目的半芳香族聚酰胺熔点 -20°C (优选高于该熔点 -15°C)而且低于该熔点 $+10^\circ\text{C}$ (优选 $+5^\circ\text{C}$)的范围内。最高到达温度低于 260°C 时,不仅不能充分提高初级缩合物的聚合度,而且由于共聚诸成分各自的反应性之间存在差别,因而形成链分布上嵌段性极高的初级缩合物,所以即使通过使之高聚合度化而得到的聚合物中依然残留有嵌段性。此外,若最高到达温度超过 330°C ,则目的半芳香族聚酰胺的受热过程过长使各项性能降低,所以是不希望的。

此外,初级缩合物形成后可以将其放出,最好在水蒸汽加压下放出。水蒸汽压力最好在排料期间持续存在;优选向聚合釜内供给水或水蒸汽,在排料期间边保持一定的水蒸汽压力,或者边增压,边排料。用计量泵自系统之外向聚合釜中供给水,最好供给离子交换水,此场合下最好其间设置热交换器将水预热之后供入。加热温度优选高于 100°C ,更优选高于 150°C 。加热温度应当为在聚合釜内压力下饱和水蒸汽的温度,这从保证聚合状态的稳定性上看更好。此外,自体系之外向聚合釜内供给水蒸汽的情况下,水蒸汽发生用锅炉的压力必须高于聚合釜内的压力。

本发明初级缩合物的形成和出料,可以在上面所示的最高到达温度和最高到达压力范围内进行。在高温和低压条件中已知存在初级缩合物的析出、固化区。避开此析出固化区而在高压低温下聚合时,由于反应进行的不充分而不好。所以在本申请的发明中,即使存在可能析出固化的条件,最好还是采用在初级缩合物析出之前就使反应终止的这种迄今采用的高温低压初级缩合物聚合条件。析出、固化的温度和压力范围,取决于聚酰胺的组成、温度、压力和时间。例如,在 $66/6T=50/50$ 重量%的初级缩合物形成时,从常温、常压快速升温升压至 265°C 和 $27\text{kg}/\text{cm}^2(2644.6921\text{KPa})\text{-G}$ 条件下,并在该条件下保持大约 5 小时之后,开始析出和固化。而且,快速升温升压至 265°C 和 $22\text{kg}/\text{cm}^2(2171.2306\text{KPa})\text{-G}$ 条件下,并在该条件下保持约 2 小时后开始析出固化。即使在这种条件下,如果该条件的保持时间不足 2 小时就终止聚合,也不会出现析出固化问题。在这种析出固化区

内,即使析出时间不够也能使之反应。析出固化条件范围内的时间条件,与达到析出开始的时间相比,优选采用缩短 0.1 小时,更优选缩短 0.2 小时,最优选缩短 0.5 小时的条件。此外,总聚合时间(聚合及出料)为小于 10 小时,优选小于 7 小时,更优选小于 5 小时,最优选小于 4 小时。

此外,为了避免聚合中的析出固化现象出现,高效搅拌聚合釜侧面的方法是有效的方法。搅拌桨叶和聚合釜间的间隔,优选小于聚合釜半径的 10%,最好小于 5%。当搅拌桨叶与聚合釜间间隙小于聚合釜半径的 10%时,桨叶旋转区优选占聚合釜液面下侧面的 70%以上,最好处于 80%以上和 100%以下的范围内。通过高效搅拌加热易反应的聚合釜侧面,能够使析出固化现象延迟。

此外,在初级缩合物聚合前,根据需要可以有调盐工序和/或浓缩工序。所谓调盐是指形成由二羧酸和二胺成分组成的盐的工序;优选调节到盐中和点的 $\text{pH}\pm 0.5$ 范围内,更优选调到盐中和点的 $\text{pH}\pm 0.3$ 范围内。浓缩优选进行到原料加入溶液浓度值+2~90 重量%,更优选至该浓度值+5~80 重量%。浓缩工序的温度,优选值为 90~220℃,更优选 100~210℃,最好为 130~200℃。浓缩工序的压力,为 0~20kg/cm²(0~1973.846KPa)-G,优选 1~10kg/cm²(98.6923KPa)-G。浓缩压力通常控制在低于初级缩合物形成的压力下。而且为了促进浓缩过程,可以例如用氮气流等进行强制排出溶剂的操作。浓缩工序对于缩短聚合时间来说是有效的。

此外,初级缩合物在高聚合度化之前最好将其粉碎成适当的颗粒度。

初级缩合物的进一步分子量提高的方法,可以将初级缩合物在小于最终生成的半芳香族聚酰胺的熔点的温度下进行固相聚合,使其高分子量化至规定分子量,得到半芳香族聚酰胺的方法。固相聚合优选在聚合温度 180~270℃、反应时间 0.5~10 小时的条件下,在氮气等惰性气体气流中进行。

连续式热熔融聚合法:

作为连续式的热熔融聚合法,例如,将以水为溶剂并且含有有机小分子 10T10(或其衍生物)同除对苯二甲酸外的含有 4-36 个碳原子的二酸(或其衍生物)的约 40 质量%~约 60 质量%的溶液在预备装置中预加热到约 40℃~约 100℃,然后转移到浓缩槽/反应器中,在约 0.1MPa~约 0.5MPa(表压)的压力及约 200℃~约 270℃的温度下浓缩到约 70%~约 90%,得到浓缩溶液。将该浓缩溶液排出到保持约 200℃~约 350℃的温度的闪蒸器中,之后降压到大气压(表压,0MPa)。降压到大气压后,根据需要进行减压。之后,将聚酰胺熔融物挤出得到线料,进行冷却并切割得到半芳香族聚酰胺颗粒。

上述的半芳香族聚酰胺组成的聚酰胺模塑组合物,按重量百分比计,包括以下组分:

- (a) 30wt%-99wt%的半芳香族聚酰胺;
- (b) 0-70wt%的增强填料;
- (c) 0-50wt%的阻燃剂和/或其它聚合物;
- (d) 0-50wt%的添加剂;

其中,组分(a)+(b)+(c)+(d)=100wt%。

所述的增强填料选自纤维状增强填料、非纤维状增强填料中的至少一种;所

述的纤维状增强填料的平均长度为 0.01mm-20mm，优选为 0.1mm-6mm；所述的纤维状增强填料的长径比为 5:1-3500:1，优选为 30:1-600:1；

所述纤维状增强填料选自纤维状无机增强填料或纤维状有机增强填料；

所述的纤维状无机增强填料包括但不限于玻璃纤维、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；

所述的纤维状有机增强填料包括但不限于芳族聚酰胺纤维和/或碳纤维；所述的非纤维状增强填料包括但不限于钛酸钾晶须、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。

所述的非纤维状增强填料的平均粒径为 0.001 微米-100 微米，优选为 0.01 微米-50 微米；

所述阻燃剂选自卤系阻燃剂或无卤阻燃剂；

优选的，阻燃剂选自无卤阻燃剂；

所述无卤阻燃剂包括但不限于含氮阻燃剂、含磷阻燃剂或含氮和磷的阻燃剂中的一种或几种；

优选所述无卤阻燃剂选自含磷阻燃剂。

所述卤系阻燃剂包括但不限于六溴环十二烷(HBCD)、十溴二苯醚(DBDPO)、八溴二苯醚、四溴双酚 A(TBBA)、双(三溴苯氧基)乙烷、双(五溴苯氧基)乙烷(BPBPE)、四溴双酚 A 环氧树脂(TBBA 环氧)、四溴双酚 A 碳酸酯(TBBA-PC)、亚乙基双(四溴邻苯二甲酰)亚胺(EBTBPI)、亚乙基双五溴联苯、三(三溴苯氧基)三嗪(TTBPTA)、双(二溴丙基)四溴双酚 A(DBP-TBBA)、双(二溴丙基)四溴双酚 S(DBP-TBBS)、溴化聚苯醚(包括聚(二)溴苯醚等)(BrPPE)、溴化聚苯乙烯(包括聚二溴苯乙烯、聚三溴苯乙烯、交联溴化聚苯乙烯等)(BrPS)、溴化交联芳香族聚合物、溴化环氧树脂、溴化苯氧基树脂、溴化苯乙烯-马来酸酐共聚物、四溴双酚 S(TBBS)、三(三溴新戊基)磷酸酯(TTBNPP)、聚溴三甲基苯基茚满(PBPI)及三(二溴丙基)异氰脲酸酯(TDBPIC)等。

作为卤系阻燃剂，从挤出或成型等熔融加工时的腐蚀性气体的产生量低、以及表现阻燃性、韧性及刚性等机械物性的观点考虑，优选溴化聚苯醚(包括聚(二)溴苯醚等)、溴化聚苯乙烯(包括聚二溴苯乙烯、聚三溴苯乙烯、交联溴化聚苯乙烯等)，更优选溴化聚苯乙烯。

作为溴化聚苯乙烯，没有特别限制，可以通过例如将苯乙烯单体聚合制造聚苯乙烯后将聚苯乙烯的苯环溴化，或者将溴化苯乙烯单体(溴苯乙烯、二溴苯乙烯、三溴苯乙烯等)聚合的方法来制造。

溴化聚苯乙烯中的溴含量优选为 55wt%-75wt%。通过将溴含量设定为 55wt% 以上，可以以较少的溴化聚苯乙烯配合量满足阻燃所需的溴量，可以在不损害聚酰胺具有的性质的情况下，得到耐热性、流动性、韧性、低吸水性及刚性优良、

并且阻燃性优良的聚酰胺组合物。另外,通过将溴含量设定为 75wt%以下,在挤出或成型等熔融加工时不容易引起热分解,可以抑制气体产生等,可以得到耐热变色性优良的聚酰胺组合物。

作为含卤素阻燃剂的聚酰胺组合物,还可以含有阻燃助剂,由此可以得到阻燃性更加优良的聚酰胺组合物。

作为本实施方式中使用的阻燃助剂,没有特别限制,可以列举例如:三氧化二锑、四氧化二锑、五氧化二锑、锑酸钠等氧化锑类;一氧化锡、二氧化锡等氧化锡;氧化铁、 γ -氧化铁等氧化铁类;以及氧化锌、硼酸锌、氧化钙、氧化铝(矾土)、氧化铝(勃姆石)、二氧化硅(硅石)、二氧化钛、氧化锆、氧化锰、氧化钼、氧化钴、氧化铋、氧化铬、氧化锡、氧化镍、氧化铜及氧化钨等金属氧化物;氢氧化镁及氢氧化铝等金属氢氧化物;铝、铁、钛、锰、锌、钼、钴、铋、铬、锡、锑、镍、铜及钨等金属粉末;碳酸锌、碳酸钙、碳酸镁及碳酸钡等金属碳酸盐;硼酸镁、硼酸钙及硼酸铝等金属硼酸盐;以及聚硅氧烷;等。

这些阻燃助剂可以使用一种,也可以两种以上组合使用。

作为与含卤素阻燃剂一起使用的阻燃助剂,从阻燃性效果的观点考虑,优选三氧化二锑、四氧化二锑、五氧化二锑、锑酸钠等氧化锑类;一氧化锡、二氧化锡等氧化锡;氧化铁、 γ -氧化铁等氧化铁类;氧化锌及硼酸锌等,更优选三氧化二锑、四氧化二锑、五氧化二锑等氧化锑类或硼酸锌,进一步优选三氧化二锑。

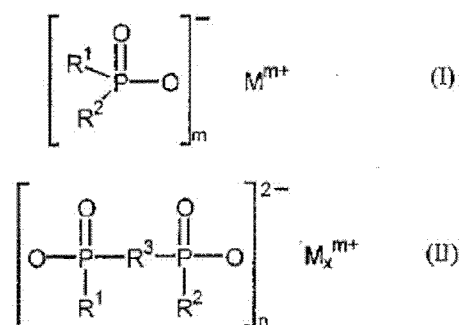
为了提高阻燃效果,优选使用平均粒径 $0.01\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 的阻燃助剂。

平均粒径可以使用激光衍射散射粒度分布测定装置或精密粒度分布测定装置进行测定。

所述无卤阻燃剂包括但不限于含氮阻燃剂、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。

所述含磷阻燃剂包括但不限于单磷酸芳基磷酸酯、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

基次磷酸铝、二甲基次磷酸锌、乙基甲基次磷酸钙、乙基甲基次磷酸镁、乙基甲基次磷酸铝、乙基甲基次磷酸锌、二乙基次磷酸钙、二乙基次磷酸镁、二乙基次磷酸铝、二乙基次磷酸锌、甲基正丙基次磷酸钙、甲基正丙基次磷酸镁、甲基正丙基次磷酸铝、甲基正丙基次磷酸锌、甲烷二（甲基次磷酸）钙、甲烷二（甲基次磷酸）镁、甲烷二（甲基次磷酸）铝、甲烷二（甲基次磷酸）锌、苯-1, 4-（二甲基次磷酸）钙、苯-1, 4-（二甲基次磷酸）镁、苯-1, 4-（二甲基次磷酸）铝、苯-1, 4-（二甲基次磷酸）锌、甲基苯基次磷酸钙、甲基苯基次磷酸镁、甲基苯基次磷酸铝、甲基苯基次磷酸锌、二苯基次磷酸钙、二苯基次磷酸镁、二苯基次磷酸铝、二苯基次磷酸锌等，优选二甲基次磷酸钙、二甲基次磷酸铝、二甲基次磷酸锌、乙基甲基次磷酸钙、乙基甲基次磷酸铝、乙基甲基次磷酸锌、二乙基次磷酸钙、二乙基次磷酸铝、二乙基次磷酸锌，更优选二乙基次磷酸铝。

作为次磷酸盐，从聚酰胺组合物成型得到的成型品的韧性及刚性等机械物性以及成型品外观的观点考虑，优选使用粉碎到次磷酸盐的粒径为 100 微米以下的粉末，更优选使用粉碎到 50 微米以下的粉末。

当使用 0.5 微米-20 微米的粉末状（E）次磷酸盐时，不仅可以得到表现高阻燃性的聚酰胺组合物，而且成型品的强度显著提高，因此更优选。

平均粒径可以使用激光衍射散射粒度分布测定装置或精密粒度分布测定装置进行测定。

作为次磷酸盐，不必是完全纯的次磷酸盐，也可以多少残留未反应物或者副产物。

作为阻燃剂的次磷酸盐化合物可容易地从市场获得。可从市场获得的次磷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。

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。

所述的添加剂,可以是冲击改性剂、稳定剂(如紫外线稳定剂、热稳定剂(无机和有机))、柔软剂、自由基清除剂、成核剂、聚合佐剂、功能性物质、润滑剂、抗静电剂(如烟尘)、或颜料或它们的组合物或混合物,被按照需要掺入聚酰胺共混模塑料中。

通过含有稳定剂,可以在不损害耐热性、流动性、韧性、低吸水性及刚性等优良的聚酰胺的性质的情况下,得到即使作为聚酰胺组合物耐热性、流动性、韧性、低吸水性及刚性也优良、并且耐热变色性和耐候性优良的聚酰胺组合物。

本实施方式中使用的稳定剂,是包括但不限于由酚类稳定剂、亚磷酸酯类稳定剂、受阻胺类稳定剂、三嗪类稳定剂、含硫稳定剂以及无机含磷稳定剂组成的组中的至少一种。

这些稳定剂可以使用一种,也可以两种以上组合使用。

作为酚类稳定剂,没有特别限制,可以列举例如:受阻酚类化合物。

作为受阻酚类化合物,可以列举例如: N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)、三乙二醇双[3-(3-叔丁基

-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、3,9-双{2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙炔氧基]-1,1-二甲基乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯以及 1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸等。这些物质可以单独使用一种，也可以两种以上组合使用。其中，从提高耐热老化性的观点考虑，优选 N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺)]。

使用酚类热稳定剂时，共聚聚酰胺组合物中酚类热稳定剂的含量相对于共聚聚酰胺组合物 100 质量份优选为 0.01~1 质量份，更优选 0.1~1 质量份。酚类热稳定剂的含量在上述范围内时，可以进一步提高共聚聚酰胺组合物的耐热老化性，可以进一步减少气体产生量。

作为亚磷酸酯类稳定剂，没有特别限制，可以列举例如：亚磷酸三辛酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三癸酯、亚磷酸二苯辛酯、亚磷酸三异癸酯、亚磷酸一苯二异癸酯、亚磷酸一苯二(十三烷基)酯、亚磷酸二苯异辛酯、亚磷酸二苯异癸酯、亚磷酸二苯(十三烷基)酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基-5-甲基苯基)酯、亚磷酸三(丁氧基乙基)酯、4,4'-丁叉-双(3-甲基-6-叔丁基苯基四(十三烷基))二亚磷酸酯、四(C12~C15 混合烷基)-4,4'-异丙叉二苯基二亚磷酸酯、4,4'-异丙叉双(2-叔丁基苯基)·二(壬基苯基)亚磷酸酯、亚磷酸三(联苯基)酯、四(十三烷基)-1,1,3-三(2-甲基-5-叔丁基-4-羟基苯基)丁烷二亚磷酸酯、四(十三烷基)-4,4'-丁叉双(3-甲基-6-叔丁基苯基)二亚磷酸酯、四(C1~C15 混合烷基)-4,4'-异丙叉二苯基二亚磷酸酯、三(单-、二-混合壬基苯基)亚磷酸酯、4,4'-异丙叉双(2-叔丁基苯基)·二(壬基苯基)亚磷酸酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)亚磷酸酯、氢化 4,4'-异丙叉二苯基聚亚磷酸酯、双(辛基苯基)·双(4,4'-丁叉基双(3-甲基-6-叔丁基苯基))·1,6-己醇二亚磷酸酯、六(十三烷基)-1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷三亚磷酸酯、三(4,4'-异丙叉双(2-叔丁基苯基))亚磷酸酯、三(1,3-硬脂酰氧异丙基)亚磷酸酯、2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、2,2-亚甲基双(3-甲基-4,6-二叔丁基苯基)-2-乙基己基亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基-5-甲基苯基)-4,4'-联苯撑二亚磷酸酯以及四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯撑二亚磷酸酯等。

这些亚磷酸酯类稳定剂可以使用一种，也可以两种以上组合使用。

作为亚磷酸酯类稳定剂，也可以列举季戊四醇型亚磷酸酯化合物。

作为季戊四醇型亚磷酸酯化合物，可以列举例如：2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·苯基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·甲基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·2-乙基己基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·异癸基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·月桂基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·异十三烷基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·硬脂基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·环己基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·苄基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·乙基溶纤剂·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·丁基卡必醇·季

戊四醇二亚磷酸酯、2, 6-二叔丁基-4-甲基苯基·辛基苯基·季戊四醇二亚磷酸酯、2, 6-二叔丁基-4-甲基苯基·壬基苯基·季戊四醇二亚磷酸酯、双(2, 6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2, 6-二叔丁基-4-乙基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、2, 6-二叔丁基-4-甲基苯基·2, 6-二叔丁基苯基·季戊四醇二亚磷酸酯、2, 6-二叔丁基-4-甲基苯基·2, 4-二叔丁基苯基·季戊四醇二亚磷酸酯、2, 6-二叔丁基-4-甲基苯基·2, 4-二叔辛基苯基·季戊四醇二亚磷酸酯、2, 6-二叔丁基-4-甲基苯基·2-环己基苯基·季戊四醇二亚磷酸酯、2, 6-二叔戊基-4-甲基苯基·苯基·季戊四醇二亚磷酸酯、双(2, 6-二叔戊基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯以及双(2, 6-二叔辛基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯等。

这些季戊四醇型亚磷酸酯类稳定剂可以使用一种，也可以两种以上组合使用。

作为季戊四醇型亚磷酸酯化合物，优选双(2, 6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2, 6-二叔丁基-4-乙基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2, 6-二叔戊基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯以及双(2, 6-二叔辛基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯等，更优选双(2, 6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。

作为受阻胺类稳定剂，没有特别限制，可以列举例如：4-乙酰氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、4-丙烯酰氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、4-(苯基乙酰氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、4-苯甲酰氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、4-甲氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、4-硬脂氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、4-环己氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、4-苄氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、4-苯氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、4-(乙基氨基甲酰氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、4-(环己基氨基甲酰氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、4-(苯基氨基甲酰氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)碳酸酯、双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)草酸酯、双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)丙二酸酯、双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)己二酸酯、双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)对苯二甲酸酯、1, 2-双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶氧基)-乙烷、 α , α' -双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶氧基)对二甲苯、双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-甲苯-2, 4-二氨基甲酸酯、双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-六亚甲基-1, 6-二氨基甲酸酯、三(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-苯-1, 3, 5-三甲酸酯、三(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-苯-1, 3, 4-三甲酸酯、1-[2-{3-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基}丁基]-4-[3-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基]-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶以及1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸、1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶醇和 β , β , β' , β' -四甲基-3, 9-[2, 4, 8, 10-四氧杂螺(5.5)十一烷]二乙醇的缩合物等。

这些受阻胺类稳定剂可以使用一种，也可以两种以上组合使用。

作为三嗪类稳定剂，没有特别限制，可以列举例如：羟基苯基三嗪类等。

作为羟基苯基三嗪类，可以列举例如：2, 4, 6-三(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-(2'-羟基-4'-己氧基苯基)-4, 6-二苯基-1, 3, 5-三嗪、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)-4, 6-二(2', 4'-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-(2', 4'-

二羟基苯基)-4, 6-二(2', 4'-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2, 4-二(2'-羟基-4'-丙氧基苯基)-6-二(2', 4'-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4, 6-二(4'-甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-(2'-羟基-4'-十二烷氧基苯基)-4, 6-二(2', 4'-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2, 4, 6-三(2'-羟基-4'-异丙氧基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2, 4, 6-三(2'-羟基-4'-正己氧基苯基)-1, 3, 5-三嗪及 2, 4, 6-三(2'-羟基-4'-乙氧羰基甲氧基苯基)-1, 3, 5-三嗪等。

这些三嗪类稳定剂可以使用一种，也可以两种以上组合使用。

作为含硫稳定剂，没有特别限制，可以列举例如：季戊四醇四(3-月桂硫基丙酸酯)、3, 3'-硫二丙酸二月桂酯、3, 3'-硫二丙酸二肉豆蔻酯及 3, 3'-硫二丙酸二硬脂酯等。

这些含硫稳定剂可以使用一种，也可以两种以上组合使用。

作为无机含磷稳定剂，没有特别限制，可以列举例如：磷酸类、亚磷酸类及次磷酸类以及磷酸金属盐类、亚磷酸金属盐类及次磷酸金属盐类等。

作为磷酸类、亚磷酸类及次磷酸类，可以列举例如：磷酸、亚磷酸、次磷酸、焦亚磷酸及二亚磷酸等。

作为磷酸金属盐类、亚磷酸金属盐类及次磷酸金属盐类，可以列举例如：上述磷酸等化合物与元素周期表第 1 族金属的盐。

作为无机含磷稳定剂，优选可溶性化合物，可以列举例如：磷酸钠、亚磷酸钠及次磷酸钠，更优选亚磷酸钠及次磷酸钠，进一步优选次磷酸钠。

作为无机含磷稳定剂，例如可以是其水合物(优选次磷酸钠的水合物($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$))。

这些无机含磷稳定剂可以使用一种，也可以两种以上组合使用。

本发明的包含上述半芳香族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他共聚单体的共聚物、氢化共聚物、和/或通过接枝或与酸酐、(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，或通过接枝或与酸酐、(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)和其他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，例如通过聚合物接枝反应将“侧支链”接枝到聚合物主链上。

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他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。

乙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、氯代苯乙烯中的一种或者几种。

优选苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、和乙烯基萘中的一种或者几种。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, 1-二苯基乙烯中的一种或者几种。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-丁二烯或异戊二烯，更优选 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，还可以同时使用其他另外的单体。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)。其他可能的共聚单体是 (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, 特别优选 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、聚(α -甲基苯乙烯)-聚丁二烯-聚(α -甲基苯乙烯)中的一种或者几种。

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。

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, 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-二烯烃三元共聚物中的一种或几种。

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。

用于所述添加剂组分的可能市购的冲击改性剂优选为离子聚合物, 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。

用于所述添加剂组分的可市购的冲击改性剂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非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。

所述其他聚合物优选为脂肪族聚酰胺、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。

所述非晶聚酰胺包括但不限于间苯二甲酸/对苯二甲酸/1,6-己二胺/双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷的缩聚物、对苯二甲酸/2,2,4-三甲基-1,6-己二胺/2,4,4-三甲基-1,6-己二胺的缩聚物、间苯二甲酸/双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷/ ω -十二内酰胺的缩聚物、间苯二甲酸/对苯二甲酸/1,6-己二胺的缩聚物、间苯二甲酸/2,2,4-三甲基-1,6-己二胺/2,4,4-三甲基-1,6-己二胺的缩聚物、间苯二甲酸/对苯二甲酸/2,2,4-三甲基-1,6-己二胺/2,4,4-三甲基-1,6-己二胺的缩聚物、间苯二甲酸/对苯二甲酸/其它二胺成分的缩聚物。通过添加非晶性聚酰胺，可以是表面光泽性等提高。

作为上述(共)聚合物，可举出乙烯系共聚物、共轭二烯系聚合物和共轭二烯-芳香族乙烯基烃系共聚物等。这里，所谓乙烯系共聚物，是指乙烯与其它单体的共聚物和多元共聚物。与乙烯进行共聚的其它单体可以从碳原子数 3 以上的 α -烯烃、非共轭二烯、乙酸乙烯酯、乙烯醇、 α, β -不饱和羧酸及其衍生物等中选择。

作为碳原子数 3 以上的 α -烯烃，可举出丙烯、丁烯-1、戊烯-1、3-甲基戊烯-1 和辛烯-1 等，可以优选使用丙烯和丁烯-1。作为非共轭系二烯，可举出 5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异丙烯基-2-降冰片烯、5-巴豆基-2-降冰片烯、5-(2-甲基-2-丁烯基)-2-降冰片烯、5-(2-乙基-2-丁烯基)-2-降冰片烯和 5-甲基-5-乙烯基降冰片烯等降冰片烯化合物；二环戊二烯、甲基四氢茚、4,7,8,9-四氢茚、1,5-环辛二烯、1,4-己二烯、异戊二烯、6-甲基-1,5-庚二烯和 11-十三碳二烯等。优选为 5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、二环戊二烯和 1,4-己二烯等。作为 α, β -不饱和羧酸，可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸和丁烯二甲酸等，作为其衍生物，可举出烷基酯、芳基酯、缩水甘油基酯、酸酐和酰亚胺作为例子。

此外，所谓共轭二烯系聚合物，为将至少 1 种以上的共轭二烯作为构成成分的聚合物，可举出例如，如 1,3-丁二烯那样的均聚物、从 1,3-丁二烯、异戊二

烯(2-甲基-1,3-丁二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯和 1,3-戊二烯中选择的 1 种以上的单体的共聚物等。还可以优选使用这些聚合物的不饱和键的一部分或全部通过氢化而被还原的物质。

所谓共轭二烯-芳香族乙烯基烃系共聚物,为包含共轭二烯和芳香族乙烯基烃的嵌段共聚物或无规共聚物。作为构成共轭二烯-芳香族乙烯基烃系共聚物的共轭二烯的例子,可举出上述单体,特别优选为 1,3-丁二烯和异戊二烯。作为芳香族乙烯基烃的例子,可举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、1,3-二甲基苯乙烯和乙烯基萘等,其中可以优选使用苯乙烯。此外,作为共轭二烯-芳香族乙烯基烃系共聚物,还可以优选使用共轭二烯-芳香族乙烯基烃系共聚物的芳香环的双键以外的不饱和键的一部分或全部通过氢化而被还原的物质。

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,特别优选其他聚合物包括乙烯-丙烯橡胶、LLDPE、VLDPE 的一种或几种。

作为替代的或附加的(例如在混合物中),所述其他聚合物还可以包含基于乙烯、C3-C12- α -烯烃(含有 3 个碳原子至含有 12 个碳原子的- α -烯烃)和非共轭二烯的三元共聚物,此处优选的是其含有 25wt%-85wt% 乙烯和最大含量为 10wt% 的非共轭二烯,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;优选二环[2.2.1]庚二烯、1,4-己二烯、双环戊二烯和/或 5-亚乙基降冰片烯。

所述其他聚合物的其他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(共混物)。

优选地,所述其他聚合物包含具有酸酐基团的成分,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抗冲击组分上,或者不饱和二酸酐或其前体通过与其他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%。其他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%。

用于该其他聚合物的上述可能体系还可以通过与具有官能团的组分以混合物的形式使用。

此外,所述具有官能团的组分,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获得。

具体的，其他聚合物可以选自聚丁烯-1。

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、其他各种用途。

本发明与现有技术相比，含有如下有益效果：

本发明，通过合成有机小分子，再与其他单体进行共聚反应，合成了一种半芳香族聚酰胺，其含有.....10TXY10TXY10TXY10TXY.....的重复单元结构。该半芳香族聚酰胺与现有的无规共聚半芳香族聚酰胺 10TXY 相比，含有更高的结晶度和更高的熔点，并且吸水率低。

具体实施方式

本发明通过以下实施例进一步对本发明进行说明，但是不应理解为对本发明的保护范围进行限制。

各项测试方法：

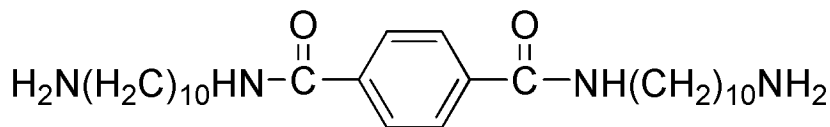
（1）半芳香族聚酰胺的熔点、熔融焓的测试方法：参照 ISO11357（2009），具体测试方法是：采用 Perkin Elmer Diamond DSC 分析仪测试样品的熔点和熔融焓；升温速率 10℃/min。

（2）半芳香族聚酰胺的相对粘度的测试方法：参照 GB12006.1-89，聚酰胺粘数测定方法；具体测试方法为：在 25℃±0.01℃ 的 98% 的浓硫酸中测量浓度为 10mg/ml 的聚酰胺的相对粘度 η_r 。

（3）聚酰胺模塑组合物的热变形温度的测试方法：参照 ISO 75-2（1.8MPa）。

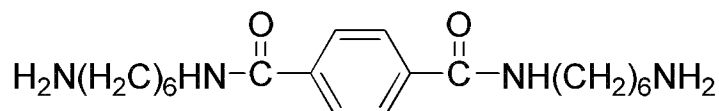
（4）吸水率测试：在 95℃ 下将 ISO 拉伸样条浸于去离子水中 336 小时。在用吸水纸擦干表面后，测定相对于起始重量（干燥的 ISO 拉伸样条）增加的重量百分比。

有机小分子 10T10 合成：



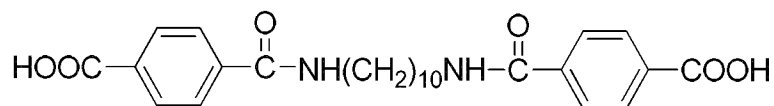
将 0.2mol 对苯二甲酸二甲酯和 1mol 1,10-癸二胺在氮气氛下加热至 160℃ 搅拌 12 小时。趁热将反应物倾入 0℃ 的 1000mL 乙醇中，然后加热至乙醇沸腾回流 3 小时，趁热过滤。将滤出物置入 500mL 乙醚中，搅拌 1 小时后过滤。取固体溶于苯甲醇中，重结晶，得到白色结晶粉末形式的有机小分子 10T10，42% 产率。

有机小分子 6T6 合成：



将 1mol 1, 6-六亚甲基二胺和 0.2mol 对苯二甲酸二甲酯在氮气氛下加热至 80℃ 并在 80℃ 下搅拌 6 小时。将悬浮物冷却至室温并加入 1L THF。将混合物搅拌 30 分钟并过滤。从乙酸正丁酯中重结晶产物，产生了白色结晶粉末形式的有机小分子 6T6 二胺，41% 产率。

有机小分子 T10T 合成：



将 0.2mol 1,10-癸二胺和 1mol 对苯二甲酸二甲酯在氮气氛下加热至 160℃ 搅拌 12 小时。趁热将反应物倾入 0℃ 的 1000mL 乙醇中，然后加热至乙醇沸腾回流 3h，趁热过滤。将滤出物置入 500mL 乙醚中，搅拌 1h 后过滤。取固体溶于苯甲醇中，重结晶，得到白色结晶粉末形式的有机小分子 T10T，48% 产率。

实施例 1-5 及对比例 1-5：半芳香族聚酰胺树脂的制备

实施例 1

在压力釜中投入 474 g 的 10T10、146 g 的己二酸、0.62 g 的次磷酸钠和 265 ml 去离子水，抽真空充入高纯氩气作为保护气，开始反应。将反应混合物升温至 220℃-230℃ 搅拌 3-5 小时，然后打开阀门慢慢泄压排水，同时保持温度和压力不变。一直排水至排水量达到 110 ml。此时开始升温至 250℃-270℃，恒温 2 小时。反应完成后打开阀门出料，得到预聚物。预聚物于 80℃ 下真空干燥 24 小时后，预聚物在 235℃、50Pa 下进行固相增粘，得到半芳香族聚酰胺树脂 10T106-A。

实施例 2

在压力釜中投入 474 g 的有机小分子 10T10、158 g 的己二酸、0.62 g 的次磷酸钠和 265 mL 去离子水，其余操作同实施例 1，得到半芳香族聚酰胺树脂 10T106-B。

实施例 3

在压力釜中投入 474 g 的有机小分子 10T10、171 g 的己二酸、0.62 g 的次磷酸钠和 265 mL 去离子水，其余操作同实施例 1，得到半芳香族聚酰胺树脂 10T106-C。

实施例 4

在压力釜中投入 468 g 的 T10T、116 g 的己二胺、0.58 g 的次磷酸钠和 250 ml 去离子水，抽真空充入高纯氩气作为保护气，开始反应。将反应混合物升温至 220℃-230℃搅拌 3-5 小时，然后打开阀门慢慢泄压排水，同时保持温度和压力不变。一直排水至排水量达到 104 ml。此时开始升温至 250℃-270℃，恒温 2 小时。反应完成后打开阀门出料，得到预聚物。预聚物于 80℃下真空干燥 24 小时后，预聚物在 245℃、50Pa 下进行固相增粘，得到半芳香族聚酰胺树脂 10T6T-A。

实施例 5

在压力釜中投入 468 g 的 T10T、200 g 的十二烷二胺、0.67 g 的次磷酸钠和 286 ml 去离子水，抽真空充入高纯氩气作为保护气，开始反应。将反应混合物升温至 220℃-230℃搅拌 3-5 小时，然后打开阀门慢慢泄压排水，同时保持温度和压力不变。一直排水至排水量达到 119 ml。此时开始升温至 235℃-250℃，恒温 2 小时。反应完成后打开阀门出料，得到预聚物。预聚物于 80℃下真空干燥 24 小时后，预聚物在 225℃、50Pa 下进行固相增粘，得到半芳香族聚酰胺树脂 10T12T-A。

对比例 1

在压力釜中投入 173 g 癸二胺、116 g 己二胺、321 g 对苯二甲酸、9 g 苯甲酸和 0.62 g 次磷酸钠和 265 ml 去离子水，抽真空充入高纯氩气作为保护气，开始反应。将反应混合物升温至 220℃-230℃搅拌 3-5 小时，然后打开阀门慢慢泄压排水，同时保持温度和压力不变。一直排水至排水量达到 104 ml。此时开始升温至 250℃-270℃，恒温 2 小时。反应完成后打开阀门出料，得到预聚物。预聚物于 80℃下真空干燥 24 小时后，预聚物在 245℃、50Pa 下进行固相增粘，得到半芳香族聚酰胺树脂 10T6T-R。

对比例 2

在压力釜中投入 173 g 癸二胺、200 g 十二烷二胺、321 g 对苯二甲酸、9 g 苯甲酸和 0.7 g 次磷酸钠和 302 ml 去离子水，抽真空充入高纯氩气作为保护气，开始反应。将反应混合物升温至 220℃-230℃搅拌 3-5 小时，然后打开阀门慢慢泄压排水，同时保持温度和压力不变。一直排水至排水量达到 223 ml。此时开始升温至 235℃-250℃，恒温 2 小时。反应完成后打开阀门出料，得到预聚物。预聚物于 80℃下真空干燥 24 小时后，预聚物在 225℃、50Pa 下进行固相增粘，得到半芳香族聚酰胺树脂 10T12T-R。

对比例 3

在压力釜中投入 315 g 癸二胺、128 g 己二酸、146 g 对苯二甲酸、4 g 苯甲酸和 0.59 g 次磷酸钠和 255 ml 去离子水，抽真空充入高纯氩气作为保护气，开始反应。将反应混合物升温至 220℃-230℃搅拌 3-5 小时，然后打开阀门慢慢泄压排水，同时保持温度和压力不变。一直排水至排水量达到 188 ml。此时开始升温至 250℃-270℃，恒温 2 小时。反应完成后打开阀门出料，得到预聚物。预聚物于 80℃下真空干燥 24 小时后，预聚物在 225℃、50Pa 下进行固相增粘，得到半芳香族聚酰胺树脂 10T106-R。

对比例 4

在压力釜中投入 362 g 的有机小分子 6T6、146 g 的己二酸、0.51 g 的次磷酸

钠和 217 ml 去离子水，抽真空充入高纯氩气作为保护气，开始反应。将反应混合物升温至 220℃-230℃搅拌 3-5 小时，然后打开阀门慢慢泄压排水，同时保持温度和压力不变。一直排水至排水量达到 91 ml。此时开始升温至 250℃-270℃，恒温 2 小时。反应完成后打开阀门出料，得到预聚物。预聚物于 80℃下真空干燥 24 小时后，预聚物在 245℃、50Pa 下进行固相增粘，得到半芳香族聚酰胺树脂 6T66。

对比例 5

在压力釜中投入 362 g 的有机小分子 10T10、118 g 的草酸二甲酯、0.59 g 的次磷酸钠和 253ml 去离子水，抽真空充入高纯氩气作为保护气，开始反应。将反应混合物升温至 220℃-230℃搅拌 3-5 小时，然后打开阀门慢慢泄压排水，同时保持温度和压力不变。一直排液体至其体积达到 106 ml。此时开始升温至 250℃-270℃，恒温 2 小时。反应完成后打开阀门出料，得到预聚物。预聚物于 80℃下真空干燥 24 小时后，预聚物在 245℃、50Pa 下进行固相增粘，得到半芳香族聚酰胺树脂 10T102。

表 1：实施例 1-5 和对比例 1-5 半芳香族聚酰胺测试结果

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
树脂	10T106-A	10T106-B	10T106-C	10T6T-A	10T12T-A
相对粘度	2.2	1.9	1.6	2.1	2.2
熔点/℃	284	283	283	311	305
熔融焓/J/g	133	129	125	120	133
吸水率/%	1.4	1.5	1.6	1.6	1.2

续表 1

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
树脂	10T6T-R	10T12T-R	10T106-R	6T66	10T102
相对粘度	2.1	2.3	2.3	2.2	1.6
熔点/℃	295	293	255	322	305
熔融焓/J/g	39	41	34	131	111
吸水率/%	3.4	2.7	2.9	4.9	3.7

从上表可以看出，由于对比例 1 的半芳香族聚酰胺 10T6T-R 采用传统的无规共聚方法，只能得到无规共聚物，其熔点、熔融焓、吸水率差于通过本发明方法得到的半芳香族聚酰胺。尤其值得指出的是，对比例 1 的熔融焓大大低于实施例，这反映了实施例树脂的高结晶度。

对比例 4 的半芳香族聚酰胺 6T66 尽管采用类似的本发明的聚合方法合成得到 6T66 的交替共聚物，虽然熔点很高并且结晶度高，但是吸水率非常高，不利于在高温潮湿环境下的使用。这说明本发明的方法需要应用在 PA10T 单元的基础上。

对比例 5 半芳香族聚酰胺的 10Y 单元由于采用了仅有两个碳原子的草酸，在所述合成条件下难以实现高相对粘度树脂的合成，并且吸水率高。

从实施例 1-3 可以看出，不同的聚酰胺树脂中各单体的含量，熔点、吸水率、

结晶度都不同, 优选的聚酰胺树脂中 10T 单元的摩尔含量等于 10Y 单元的摩尔含量, 得到的聚酰胺树脂最好, 并且合成得到的聚酰胺树脂分子量高。

聚酰胺模塑组合物的制备方法: 按照表 2 的配比, 将聚酰胺树脂、次磷酸盐、聚丁烯-1 高速混合均匀, 主喂入双螺杆挤出机中, 玻璃纤维和硅灰石通过侧喂加入双螺杆挤出机, 挤出造粒, 得到聚酰胺模塑组合物。

玻璃纤维: 568H, 平均长度 4 毫米, 直径 13 微米。

硅灰石: 平均粒径约 6 微米。

表 2: 实施例 6-13 和对比例 6-13 各聚酰胺模塑组合物配比及各项测试结果

	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
聚酰胺树脂	10T106-A	10T106-A	10T106-B	10T106-C	10T6T-A
重量, wt%	50	60	50	50	50
玻璃纤维, wt%	30	40	30	30	30
次磷酸盐 OP 1230, wt%	15	-	15	15	15
硅灰石, wt%	3	-	3	3	3
聚丁烯-1, wt%	2	-	2	2	2
热变形温度, °C	261	272	259	257	290
吸水率, %	0.8	0.9	0.8	0.9	0.9

续表 2:

	实施例 11	实施例 12	实施例 13
聚酰胺树脂	10T6T-A	10T12T-A	10T12T-A
重量, wt%	60	50	60
玻璃纤维, wt%	40	30	40
次磷酸盐 OP 1230, wt%		15	-
硅灰石, wt%		3	-
聚丁烯-1, wt%		2	-
热变形温度, °C	297	282	289
吸水率, %	1.0	0.7	0.8

续表 2

	对比例 6	对比例 7	对比例 8	对比例 9
聚酰胺树脂	10T6T-R	10T6T-R	10T12T-R	10T12T-R
重量, wt%	60	50	60	50
玻璃纤维, wt%	40	30	40	30
次磷酸盐 OP 1230, wt%		15		15
硅灰石, wt%		3		3
聚丁烯-1, wt%		2		2
热变形温度, °C	275	271	268	262

吸水率, %	2.1	2.0	1.7	1.6
--------	-----	-----	-----	-----

续表 2

	对比例 10	对比例 11	对比例 12	对比例 13
聚酰胺树脂	10T106-R	10T106-R	6T66	6T66
重量, wt%	60	50	60	50
玻璃纤维, wt%	40	30	40	30
次膦酸盐 OP 1230, wt%		15		15
硅灰石, wt%		3		3
聚丁烯-1, wt%		2		2
热变形温度, °C	241	235	299	293
吸水率, %	1.8	1.7	2.9	2.7

从表 2 可以看出, 通过本发明的方法制备得到的半芳香族聚酰胺树脂, 其制备得到的聚酰胺模塑组合物的热变形温度和吸水率都具有较大的优势。从对比例 12/13 可以看出, 虽然 6T66 制备得到的聚酰胺模塑组合物其热变形温度良好, 但是其吸水率太高不适合应用。

权利要求书

1. 一种半芳香族聚酰胺，其特征在于，基于全部重复单元的摩尔含量，包括以下重复单元：46-54mol%的衍生自1,10-癸二胺和对苯二甲酸的10T单元，46-54mol%的衍生自含有4-36个碳原子的二酸Y中的一种或多种单体和含有4-36个碳原子的二胺X中的一种或多种单体组成的XY单元；

其中，半芳香族聚酰胺链段中10T单元和XY单元按照交替顺序排列.....10TXY10TXY10TXY10TXY10TXY.....；

所述的半芳香族聚酰胺至少含有3种单体。

2. 根据权利要求1所述的半芳香族聚酰胺，其特征在于，基于全部重复单元的摩尔总含量，10T单元的摩尔含量为48-52mol%，XY单元的摩尔含量为48-52mol%。

3. 根据权利要求2所述的半芳香族聚酰胺，其特征在于，基于全部重复单元的摩尔总含量，10T单元的摩尔含量等于XY单元的摩尔含量。

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，所述的含有4-36个碳原子的二胺X选自直链状脂肪族二胺、支链状脂肪族二胺、脂环式二胺中的至少一种；所述的直链状脂肪族二胺选自1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、1,14-十四烷二胺、1,16-十六烷二胺、1,18-十八烷二胺、1,36-三十六烷二胺中的至少一种；所述的支链状脂肪族二胺选自1-丁基-1,2-乙二胺、1,1-二甲基-1,4-丁二胺、1-乙基-1,4-丁二胺、1,2-二甲基-1,4-丁二胺、1,3-二甲基-1,4-丁二胺、1,4-二甲基-1,4-丁二胺、2,3-二甲基-1,4-丁二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、3-甲基-1,5-戊二胺、2,5-二甲基-1,6-己二胺、2,4-二甲基-1,6-己二胺、3,3-二甲基-1,6-己二胺、2,2-二甲基-1,6-己二胺、2,2,4-三甲基-1,6-己二胺、2,4,4-三甲基-1,6-己二胺、2,4-二乙基-1,6-己二胺、2,2-二甲基-1,7-庚二胺、2,3-二甲基-1,7-庚二胺、2,4-二甲基-1,7-庚二胺、2,5-二甲基-1,7-庚二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、3-甲基-1,8-辛二胺、4-甲基-1,8-辛二胺、1,3-二甲基-1,8-辛二胺、1,4-二甲基-1,8-辛二胺、2,4-二甲基-1,8-辛二胺、3,4-二甲基-1,8-辛二胺、4,5-二甲基-1,8-辛二胺、2,2-二甲基-1,8-辛二胺、3,3-二甲基-1,8-辛二胺、4,4-二甲基-1,8-辛二胺、5-甲基-1,9-壬二胺中的至少一种；所述的脂环式二胺选自环己二胺、甲基环己二胺、异佛尔酮二胺、降冰片烷二甲胺、三环癸烷二甲胺中的至少一种。

5. 根据权利要求4所述的半芳香族聚酰胺，其特征在于，所述的含有4-36个碳原子的二胺X选自1,6-己二胺、1,10-癸二胺、1,12-十二烷二胺中的至少一种。

6. 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，所述的含有4-36个碳原子的二酸Y选自脂肪族二羧酸、脂环式二羧酸、芳香族二羧酸中的至少一种；所述的脂肪族二羧酸选自琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、二甲基丙二酸、3,3-二乙基琥珀酸、2,2-二甲基戊二酸、2-甲基己二酸、三甲基己二酸中的至少一种；所述的脂环式二羧酸选自1,3-环戊烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、环庚烷二甲酸、环辛烷二甲酸、环癸烷二甲酸中的至少一种；所述的芳香族二羧酸选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、1,4-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、联苯二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、二苯基甲烷-4,4'-二甲酸、二苯砜

-4, 4'-二甲酸等芳香族二羧酸中的至少一种。

7. 根据权利要求 6 所述的半芳香族聚酰胺, 其特征在于, 所述的含有 4-36 个碳原子的二酸 Y 选自己二酸、癸二酸、十二烷二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸中的至少一种。

8. 根据权利要求 7 所述的半芳香族聚酰胺, 其特征在于, 所述的含有 4-36 个碳原子的二酸 Y 选自己二酸、对苯二甲酸中的至少一种。

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, 所述半芳香族聚酰胺在 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.01^{\circ}\text{C}$ 的 98% 的浓硫酸中测量浓度为 10mg/ml 的半芳香族聚酰胺的相对粘度为 1.7-2.8; 优选的, 半芳香族聚酰胺的相对粘度为 1.85-2.45; 更优选的, 半芳香族聚酰胺的相对粘度为 2.0-2.3。

10. 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, 所述半芳香族聚酰胺的熔点为 250°C - 340°C ; 优选的, 半芳香族聚酰胺的熔点为 280°C - 330°C ; 更优选的, 半芳香族聚酰胺的熔点为 290°C - 320°C 。

11. 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, 根据 ISO11357 (2009), 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率测试 DSC, 所述半芳香族聚酰胺树脂的熔融焓为 80-200J/g; 优选的, 所述半芳香族聚酰胺树脂的熔融焓为 100-150J/g。

12. 权利要求 1-11 任一项所述的半芳香族聚酰胺的合成方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

当含有 4-36 个碳原子的二胺 X 为 1,10-癸二胺、含有 4-36 个碳原子的二酸 Y 不为对苯二甲酸时: 使 1,10-癸二胺 (或其衍生物) 与对苯二甲酸 (或其衍生物) 反应, 得到有机小分子 10T10 (或其衍生物); 再使有机小分子 10T10 (或其衍生物) 同含有 4-36 个碳原子的二酸 Y (或其衍生物) 进行聚合反应, 从而得到 10T10Y 交替的半芳香族聚酰胺;

或者

使 1,10-癸二胺 (或其衍生物) 与含有 4-36 个碳原子的二酸 Y (或其衍生物) 反应, 得到有机小分子 10Y10 (或其衍生物); 使有机小分子 10Y10 (或其衍生物) 同对苯二甲酸 (或其衍生物) 进行聚合反应, 从而得到 10T10Y 的交替的半芳香族聚酰胺。

13. 权利要求 1-11 任一项所述的半芳香族聚酰胺的合成方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

当含有 4-36 个碳原子的二胺 X 不为 1,10-癸二胺、含有 4-36 个碳原子的二酸 Y 为对苯二甲酸时: 使 1,10-癸二胺 (或其衍生物) 与对苯二甲酸 (或其衍生物) 反应, 得到有机小分子 T10T (或其衍生物); 再使有机小分子 T10T (或其衍生物) 同含有 4-36 个碳原子的二胺 X (或其衍生物) 进行聚合反应, 从而得到 10TXT 交替的半芳香族聚酰胺;

或者

使对苯二甲酸 (或其衍生物) 与含有 4-36 个碳原子的二胺 X (或其衍生物) 反应, 得到有机小分子 TXT (或其衍生物); 使有机小分子 TXT (或其衍生物) 同对 1,10-癸二胺 (或其衍生物) 进行聚合反应, 从而得到 10TXT 的交替的半芳香族聚酰胺。

14. 权利要求 1-11 任一项所述的半芳香族聚酰胺的合成方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

当含有 4-36 个碳原子的二胺 X 不为 1,10-癸二胺、含有 4-36 个碳原子的二酸 Y 不为对苯二甲酸时: 使癸二胺 (或其衍生物) 与对苯二甲酸 (或其衍生物) 反应, 得到有机小分子 10T (或其衍生物), 然后再跟含有 4-36 个碳原子的二胺 X (或其衍生物) 进行反应, 得到有机小分子 10TX (或其衍生物); 使有机小分子 10TX (或其衍生物) 同含有 4-36 个碳原子的二酸 Y (或其衍生物) 进行聚合反应, 从而得到 10TXY 交替的半芳香族聚酰胺;

或者

使 1,10-癸二胺外的含有 4-36 个碳原子的二胺 X (或其衍生物) 与对苯二甲酸 (或其衍生物) 反应, 得到有机小分子 XT (或其衍生物), 然后再跟含有 4-36 个碳原子的二酸 Y (或其衍生物) 进行反应, 得到有机小分子 TXY (或其衍生物); 使有机小分子 TXY (或其衍生物) 同 1,10-癸二胺 (或其衍生物) 进行聚合反应, 从而得到 10TXY 交替的半芳香族聚酰胺。

15. 根据权利要求 12 所述的半芳香族聚酰胺的合成方法, 其特征在于, 有机小分子 10T10 的合成: 将 1 摩尔份的对苯二甲酸二甲酯和 5 摩尔份的 1,10-癸二胺在氮气氛下加热至 150-170°C 搅拌 10-14 小时; 趁热将反应物倾入 -10~5°C 的 500-1500mL/ (mol 1,10-癸二胺) 乙醇中, 然后加热至乙醇沸腾回流 2-4h, 趁热过滤; 将滤出物置入 300-1000mL/ (mol 1,10-癸二胺) 乙醚中, 搅拌、过滤; 取固体溶于苯甲醇中, 重结晶, 得到结晶粉末形式的有机小分子 10T10; 有机小分子 10Y10 的合成: 将 1 摩尔份的含有 4-36 个碳原子的二酸 Y 和 5 摩尔份的 1,10-癸二胺在氮气氛下加热至 150-170°C 搅拌 10-14 小时; 趁热将反应物倾入 -10~5°C 的 500-1500mL/ (mol 1,10-癸二胺) 乙醇中, 然后加热至乙醇沸腾回流 2-4h, 趁热过滤; 将滤出物置入 300-1000mL/ (mol 1,10-癸二胺) 乙醚中, 搅拌、过滤; 取固体溶于苯甲醇中, 重结晶, 得到结晶粉末形式的有机小分子 10Y10。

16. 根据权利要求 13 所述的半芳香族聚酰胺的合成方法, 其特征在于, 有机小分子 T10T 的合成: 将 1 摩尔份的 1,10-癸二胺和 5 摩尔份的对苯二甲酸二甲酯在氮气氛下加热至 150-170°C 搅拌 10-14 小时; 趁热将反应物倾入 -10~5°C 的 500-1500mL/ (mol 对苯二甲酸二甲酯) 乙醇中, 然后加热至乙醇沸腾回流 2-4h, 趁热过滤; 将滤出物置入 300-1000mL/ (mol 对苯二甲酸二甲酯) 乙醚中, 搅拌、过滤; 取固体溶于苯甲醇中, 重结晶, 得到结晶粉末形式的有机小分子 T10T; 有机小分子 TXT 的合成: 将 1 摩尔份的含有 4-36 个碳原子的二胺 X 和 5 摩尔份的对苯二甲酸二甲酯在氮气氛下加热至 150-170°C 搅拌 10-14 小时; 趁热将反应物倾入 -10~5°C 的 500-1500mL/ (mol 对苯二甲酸二甲酯) 乙醇中, 然后加热至乙醇沸腾回流 2-4h, 趁热过滤; 将滤出物置入 300-1000mL/ (mol 对苯二甲酸二甲酯) 乙醚中, 搅拌、过滤; 取固体溶于苯甲醇中, 重结晶, 得到结晶粉末形式的有机小分子 TXT。

17. 根据权利要求 12-14 任一项所述的半芳香族聚酰胺的合成方法, 其特征在于, 聚合方式可以是间歇式或者连续式。

18. 由权利要求 1-17 任一项所述的半芳香族聚酰胺组成的聚酰胺模塑组合物, 其

特征在于，按重量百分比计，包括以下组分：

- (a) 30wt%-99wt%的半芳香族聚酰胺；
- (b) 0-70wt%的增强填料；
- (c) 0-50wt%的阻燃剂和/或其它聚合物；
- (d) 0-50wt%的添加剂；

其中，组分(a) + (b) + (c) + (d) = 100wt%。

19. 根据权利要求18所述的聚酰胺模塑组合物，其特征在于，所述的增强填料选自纤维状增强填料、非纤维状增强填料中的至少一种；所述的纤维状增强填料的平均长度为0.01mm-20mm，优选为0.1mm-6mm；所述的纤维状增强填料的长径比为5:1-3500:1，优选为30:1-600:1；所述纤维状增强填料选自纤维状无机增强填料或纤维状有机增强填料；所述的纤维状无机增强填料包括但不限于玻璃纤维、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；所述的纤维状有机增强填料包括但不限于芳族聚酰胺纤维和/或碳纤维；所述的非纤维状增强填料的平均粒径为0.001微米-100微米，优选为0.01微米-50微米；所述的非纤维状增强填料包括但不限于钛酸钾晶须、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。

20. 根据权利要求18所述的聚酰胺模塑组合物，其特征在于，所述阻燃剂选自卤系阻燃剂或无卤阻燃剂；优选的，阻燃剂选自无卤阻燃剂；所述卤系阻燃剂包括但不限于六溴环十二烷、十溴二苯醚、八溴二苯醚、四溴双酚A、双(三溴苯氧基)乙烷、双(五溴苯氧基)乙烷、四溴双酚A环氧树脂、四溴双酚A碳酸酯、亚乙基双(四溴邻苯二甲酰)亚胺、亚乙基双五溴联苯、三(三溴苯氧基)三嗪、双(二溴丙基)四溴双酚A、双(二溴丙基)四溴双酚S、溴化聚苯醚(包括聚(二)溴苯醚等)、溴化聚苯乙烯(包括聚二溴苯乙烯、聚三溴苯乙烯、交联溴化聚苯乙烯等)、溴化交联芳香族聚合物、溴化环氧树脂、溴化苯氧基树脂、溴化苯乙烯-马来酸酐共聚物、四溴双酚S、三(三溴新戊基)磷酸酯、聚溴三甲基苯基茚满、三(二溴丙基)异氰脲酸酯；无卤阻燃剂包括但不限于含氮阻燃剂、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；所述含磷阻燃剂包括但不限于单磷酸芳基磷酸酯、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；优选的，含磷阻燃剂选自次膦酸盐。

21. 根据权利要求18所述的聚酰胺模塑组合物，其特征在于，所述添加剂选自冲击改性剂、稳定剂、柔软剂、自由基清除剂、成核剂、聚合佐剂、功能性物质、润滑剂、抗静电剂、或颜料或它们的组合物或混合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/084267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 69/26(2006.01)i; C08G 69/28(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i; C08L 77/06(2006.01)i; C08L 23/20(2006.01)i;
C08K 7/14(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08J 5/08(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)

C08G69/-; C08K3/-; C08L77/-; C08L23/-; C08K7/-; C08J5/-

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, CNPAT, WPI, EPODOC: 癸二胺, 对苯二甲酸, 半芳 2W 聚酰胺, 交替, semi aromatic polyamide, decanediamine, terephthalic acid, alternating sequence, alternating copolyamide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101298517 A (EMS-PATENT AG) 05 November 2008 (2008-11-05) description, page 3, line 19 to page 19, line 25, embodiments 2, 8, 11, 12, tables 1, 5-7	1-21
Y	CN 109161015 A (DONGHUA UNIVERSITY) 08 January 2019 (2019-01-08) description, paragraphs [0008]-[0021]	1-21
Y	CN 109180930 A (DONGHUA UNIVERSITY) 11 January 2019 (2019-01-11) description, paragraphs [0008]-[0021]	1-21
Y	JP 2002293926 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 09 October 2002 (2002-10-09) description, paragraphs [0008]-[0043]	1-21
PX	CN 110294842 A (KINGFA SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.; ZHUHAI WANTONG SPECIAL ENGINEERING PLASTIC CO., LTD.) 01 October 2019 (2019-10-01) claims 1-21	1-21
A	CN 106046365 A (ZHUHAI WANTONG SPECIAL ENGINEERING PLASTIC CO., LTD.) 26 October 2016 (2016-10-26) entire document	1-21
A	CN 105705565 A (EMS-PATENT AG) 22 June 2016 (2016-06-22) entire document	1-21



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

02 June 2020

Date of mailing of the international search report

30 June 2020

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/CN2020/084267

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102070902 A (EMS-PATENT AG) 25 May 2011 (2011-05-25) entire document	1-21
A	CN 106117549 A (ZHUHAI WANTONG SPECIAL ENGINEERING PLASTIC CO., LTD.) 16 November 2016 (2016-11-16) entire document	1-21
A	CN 104211953 A (KINGFA SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL CO., LTD.) 17 December 2014 (2014-12-17) entire document	1-21
A	WO 2010018220 A2 (BASF SE) 18 February 2010 (2010-02-18) entire document	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/084267

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101298517	A	05 November 2008	CN	106987119	A	28 July 2017
				DE	502008000140	D1	26 November 2009
				US	7927710	B2	19 April 2011
				JP	2008274288	A	13 November 2008
				BR	PI0804185	A2	12 May 2009
				AT	445660	T	15 October 2009
				US	2008274355	A1	06 November 2008
				MX	2008005724	A	02 March 2009
				EP	1988113	A1	05 November 2008
				MX	275731	B	06 May 2010
				AR	066426	A1	19 August 2009
				TW	200911921	A	16 March 2009
				SG	147407	A1	28 November 2008
				KR	100981404	B1	10 September 2010
				BR	PI0804185	B1	04 December 2018
				MY	144075	A	15 August 2011
				EP	1988113	B1	14 October 2009
				CA	2630702	C	08 December 2015
				CA	2630702	A1	03 November 2008
				JP	5165466	B2	21 March 2013
				CN	102816429	A	12 December 2012
				TW	1466948	B	01 January 2015
				KR	20080097955	A	06 November 2008
CN	109161015	A	08 January 2019	None			
CN	109180930	A	11 January 2019	None			
JP	2002293926	A	09 October 2002	None			
CN	110294842	A	01 October 2019	None			
CN	106046365	A	26 October 2016	None			
CN	105705565	A	22 June 2016	JP	2016538390	A	08 December 2016
				US	2016297120	A1	13 October 2016
				EP	3068832	A1	21 September 2016
				KR	20160086821	A	20 July 2016
				CN	105705565	B	01 June 2018
				WO	2015071281	A1	21 May 2015
				US	10507608	B2	17 December 2019
CN	102070902	A	25 May 2011	US	2011123749	A1	26 May 2011
				EP	2325260	A1	25 May 2011
				US	8420221	B2	16 April 2013
				KR	101565860	B1	04 November 2015
				JP	2011111624	A	09 June 2011
				KR	20110057071	A	31 May 2011
				JP	5722018	B2	20 May 2015
				EP	2325260	B1	27 April 2016
				CN	102070902	B	25 November 2015
CN	106117549	A	16 November 2016	CN	106117549	B	22 January 2019
CN	104211953	A	17 December 2014	None			
WO	2010018220	A2	18 February 2010	BR	PI0917984	B1	17 December 2019
				JP	6010153	B2	19 October 2016
				KR	101699558	B1	13 February 2017

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/084267

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		CN 102186903 A	14 September 2011
		WO 2010018220 A3	08 July 2010
		EP 2315794 B1	06 February 2019
		PL 2315794 T3	31 July 2019
		JP 2015129299 A	16 July 2015
		KR 20110055623 A	25 May 2011
		MY 159885 A	15 February 2017
		JP 2011530639 A	22 December 2011
		BR PI0917984 A2	17 November 2015
		ES 2724707 T3	13 September 2019
		EP 2315794 A2	04 May 2011
		US 2011144300 A1	16 June 2011
		US 10017609 B2	10 July 2018
		CN 102186903 B	27 March 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/084267

A. 主题的分类

C08G 69/26(2006.01)i; C08G 69/28(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i; C08L 77/06(2006.01)i; C08L 23/20(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08J 5/08(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)

C08G69/-; C08K3/-; C08L77/-; C08L23/-; C08K7/-; C08J5/-

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, CNPAT, WPI, EPDOC; 癸二胺, 对苯二甲酸, 半芳 2W 聚酰胺, 交替, semi aromatic polyamide, decanediamine, terephthalic acid, alternating sequence, alternating copolyamide

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
Y	CN 101298517 A (EMS专利股份公司) 2008年 11月 5日 (2008 - 11 - 05) 说明书第3页第19行至第19页第25行, 实施例2, 8, 11, 12, 表1, 5-7	1-21
Y	CN 109161015 A (东华大学) 2019年 1月 8日 (2019 - 01 - 08) 说明书第[0008]-[0021]段	1-21
Y	CN 109180930 A (东华大学) 2019年 1月 11日 (2019 - 01 - 11) 说明书第[0008]-[0021]段	1-21
Y	JP 2002293926 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 2002年 10月 9日 (2002 - 10 - 09) 说明书第[0008]-[0043]段	1-21
PX	CN 110294842 A (金发科技股份有限公司 珠海万通特种工程塑料有限公司) 2019年 10月 1日 (2019 - 10 - 01) 权利要求1-21	1-21
A	CN 106046365 A (珠海万通特种工程塑料有限公司) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 全文	1-21
A	CN 105705565 A (EMS 专利股份公司) 2016年 6月 22日 (2016 - 06 - 22) 全文	1-21

☒ 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

2020年 6月 2日

国际检索报告邮寄日期

2020年 6月 30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

裴少平

电话号码 86-(10)-53962191

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	CN 102070902 A (EMS专利股份公司) 2011年 5月 25日 (2011 - 05 - 25) 全文	1-21
A	CN 106117549 A (珠海万通特种工程塑料有限公司) 2016年 11月 16日 (2016 - 11 - 16) 全文	1-21
A	CN 104211953 A (金发科技股份有限公司) 2014年 12月 17日 (2014 - 12 - 17) 全文	1-21
A	W0 2010018220 A2 (BASF SE) 2010年 2月 18日 (2010 - 02 - 18) 全文	1-21

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/084267

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	101298517	A	2008年 11月 5日	CN 106987119 A	2017年 7月 28日
				DE 502008000140 D1	2009年 11月 26日
				US 7927710 B2	2011年 4月 19日
				JP 2008274288 A	2008年 11月 13日
				BR PI0804185 A2	2009年 5月 12日
				AT 445660 T	2009年 10月 15日
				US 2008274355 A1	2008年 11月 6日
				MX 2008005724 A	2009年 3月 2日
				EP 1988113 A1	2008年 11月 5日
				MX 275731 B	2010年 5月 6日
				AR 066426 A1	2009年 8月 19日
				TW 200911921 A	2009年 3月 16日
				SG 147407 A1	2008年 11月 28日
				KR 100981404 B1	2010年 9月 10日
				BR PI0804185 B1	2018年 12月 4日
				MY 144075 A	2011年 8月 15日
				EP 1988113 B1	2009年 10月 14日
				CA 2630702 C	2015年 12月 8日
				CA 2630702 A1	2008年 11月 3日
				JP 5165466 B2	2013年 3月 21日
				CN 102816429 A	2012年 12月 12日
				TW 1466948 B	2015年 1月 1日
				KR 20080097955 A	2008年 11月 6日
CN	109161015	A	2019年 1月 8日	无	
CN	109180930	A	2019年 1月 11日	无	
JP	2002293926	A	2002年 10月 9日	无	
CN	110294842	A	2019年 10月 1日	无	
CN	106046365	A	2016年 10月 26日	无	
CN	105705565	A	2016年 6月 22日	JP 2016538390 A	2016年 12月 8日
				US 2016297120 A1	2016年 10月 13日
				EP 3068832 A1	2016年 9月 21日
				KR 20160086821 A	2016年 7月 20日
				CN 105705565 B	2018年 6月 1日
				WO 2015071281 A1	2015年 5月 21日
				US 10507608 B2	2019年 12月 17日
CN	102070902	A	2011年 5月 25日	US 2011123749 A1	2011年 5月 26日
				EP 2325260 A1	2011年 5月 25日
				US 8420221 B2	2013年 4月 16日
				KR 101565860 B1	2015年 11月 4日
				JP 2011111624 A	2011年 6月 9日
				KR 20110057071 A	2011年 5月 31日
				JP 5722018 B2	2015年 5月 20日
				EP 2325260 B1	2016年 4月 27日
				CN 102070902 B	2015年 11月 25日
CN	106117549	A	2016年 11月 16日	CN 106117549 B	2019年 1月 22日
CN	104211953	A	2014年 12月 17日	无	
WO	2010018220	A2	2010年 2月 18日	BR PI0917984 B1	2019年 12月 17日
				JP 6010153 B2	2016年 10月 19日
				KR 101699558 B1	2017年 2月 13日

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/084267

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 102186903 A	2011年 9月 14日
		WO 2010018220 A3	2010年 7月 8日
		EP 2315794 B1	2019年 2月 6日
		PL 2315794 T3	2019年 7月 31日
		JP 2015129299 A	2015年 7月 16日
		KR 20110055623 A	2011年 5月 25日
		MY 159885 A	2017年 2月 15日
		JP 2011530639 A	2011年 12月 22日
		BR PI0917984 A2	2015年 11月 17日
		ES 2724707 T3	2019年 9月 13日
		EP 2315794 A2	2011年 5月 4日
		US 2011144300 A1	2011年 6月 16日
		US 10017609 B2	2018年 7月 10日
		CN 102186903 B	2013年 3月 27日