(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
2014 年 7 月 17 日 (17.07.2014)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2014/108091 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 69/36 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2014/070447

(22) 国际申请日: 2014 年 1 月 10 日 (10.01.2014)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201310013794.0 2013 年 1 月 14 日 (14.01.2013) 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 510520 (CN)。 **珠海万通化工有限公司 (ZHUHAI WANGO CHEMICAL CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国广东省珠海市高栏港经济区石油化工区碧阳路, Guangdong 519050 (CN)。

(72) 发明人: **张传辉 (ZHANG, Chuanhui)**; 中国广东省广州市天河区柯木塱高唐工业区高普路 38 号, Guangdong 510520 (CN)。 **蔡彤旻 (CAI, Tongmin)**; 中国广东省广州市天河区柯木塱高唐工业区高普路 38 号, Guangdong 510520 (CN)。 **曾祥斌 (ZENG, Xiangbin)**; 中国广东省广州市天河区柯木塱高唐工业区高普路 38 号, Guangdong 510520 (CN)。 **曹民 (CAO, Min)**; 中国广东省广州市天河区柯木塱高唐工业区高普路 38 号, Guangdong 510520 (CN)。 **夏世勇 (XIA, Shiyong)**; 中国广东省广州市天河区柯木塱高唐工业区高普路 38 号, Guangdong 510520 (CN)。 **叶南飚 (YE, Nanbiao)**; 中国广东省广州市天河区柯木塱高唐工业区高普路 38 号, Guangdong 510520 (CN)。 **陈大华 (CHEN, Dahua)**; 中国广东省广州市天河区柯木塱高唐工业区高普路 38 号, Guangdong 510520 (CN)。 **袁绍彦 (YUAN, Shaoyan)**; 中国广东省广州市天河区柯木塱高唐工业区高普路 38 号, Guangdong 510520 (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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。

[见续页]

(54) **Title**: POLYAMIDE RESIN AND USE THEREOF AND POLYAMIDE COMPOSITION CONSISTING OF SAME

(54) **发明名称** : 一种聚酰胺树脂和其应用以及由其组成的聚酰胺组合物

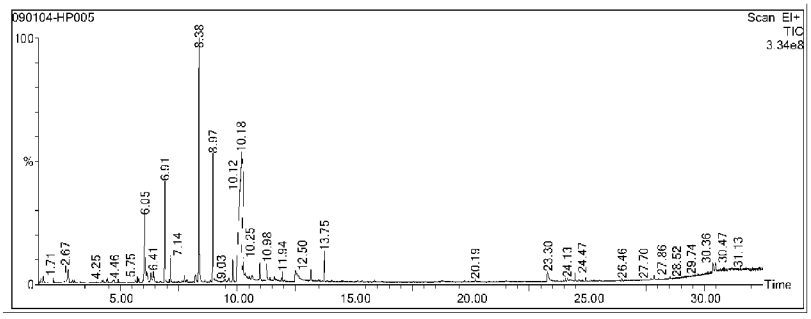


图 1 / **Fig. 1**

(57) **Abstract**: Disclosed is a polyamide resin and the use thereof and a polyamide composition consisting of same. The repeating unit of the polyamide resin consists of the following components: 80-100 mol% of the polyamide resin being a dicarboxylic acid unit; 80-100 mol% of the polyamide resin being an aliphatic diamine unit with 2-14 carbon atoms; 0-20 mol% of the polyamide resin being a lactam or amino carboxylic acid unit with 6-14 carbon atoms; in the polyamide resin, the content of a bio-based carbon being more than 45%; wherein the molar content of the bio-based carbon is calculated according to the following equation: the content of the bio-based carbon = (the molar amount of the bio-based carbon/the sum of the molar amounts of organic carbons) *100%. The polyamide resin of the invention has a low amount of volatile gaseous substances and thus the polyamide composition prepared therefrom also has a low amount of volatile gaseous substances and can be used in the field of food contact materials. Furthermore, the surface state of the polyamide composition prepared after reflow soldering is relatively better.

(57) **摘要**:

[见续页]

WO 2014/108091 A1

(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, 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))。

本发明公开了一种聚酰胺树脂和其应用以及由其组成的聚酰胺组合物。所述聚酰胺树脂所述聚酰胺树脂的重复单元由如下组分构成：占聚酰胺树脂 80~100mol%的二羧酸单元；占聚酰胺树脂 80~100mol%的碳原子数为 2~14 的脂肪族二胺单元；占聚酰胺树脂 0~20mol%的碳原子数为 6~14 的内酰胺或氨基羧酸单元；所述聚酰胺树脂中，生物基碳的含量在 45%以上；所述生物基碳的摩尔含量按下式进行计算：生物基碳的含量=（生物基碳摩尔量/总有机碳摩尔量）*100%。本发明所述聚酰胺树脂，具有低的气体挥发物，因而其制备所得的聚酰胺组合物也具有低的气体挥发物，可以应用于食品接触的领域。并且制备成的聚酰胺组合物的回流焊接后的表面状态较好。

一种聚酰胺树脂和其应用以及由其组成的聚酰胺组合物

技术领域

本发明涉及高分子材料领域，特别涉及一种聚酰胺树脂和其应用以及由其组成的聚酰胺组合物。

背景技术

聚酰胺因具有良好的综合性能，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。

然而现有的聚酰胺树脂在合成过程中主要采用的来自石油裂解产物的原料。石油具有不可再生性，并且这些原料炼需要制经历复杂的化学过程，消耗大量能量并产生很多造成环境污染的副产物，这种聚酰胺中含有一些气体挥发物，在使用过程中会逐渐散发出来，影响用者健康。如聚酰胺应用于食品接触的领域，聚酰胺组合物中气体挥发物的含量更是需要得到合理的控制。另外，气体挥发物少同时还意味着在高温处理情况下（如回流焊接过程中），聚酰胺制品的表面不容易起泡，这对目前高温尼龙的主要应用——LED 支架等需要高温处理的领域具有重要的意义。

发明内容

本发明的发明目的在于克服现有技术的不足，提供一种气体挥发物含量低的聚酰胺树脂。

本发明的另一目的在于提供一种由所述气体挥发物含量低的聚酰胺树脂组成的聚酰胺组合物。

一种聚酰胺树脂，所述聚酰胺树脂的重复单元由如下组分构成：

组分 A:占聚酰胺树脂的重复单元 40~50mol%的二羧酸单元；

组分 B:占聚酰胺树脂的重复单元 40~50mol%的碳原子数为 2~14 的脂肪族二胺单元；

组分 C:占聚酰胺树脂的重复单元 0~10mol%的碳原子数为 6~14 的内酰胺或氨基羧酸单元；

其中，所述组分 A 由占其 70~100mol%的苯二甲酸单元 A1 和占其 0~30mol%的脂肪族二羧酸单元 A2 组成；

其中，所述组分 B 由占其 70~100mol%的 1,10-癸二胺单元 B1、占其 0~30mol%的碳原子数

为2~9的脂肪族二胺单元B2和占其0~10mol%的碳原子数为11~14的脂肪族二胺单元B3组成；

且满足组分A或组分B至少任意一个组分中，包含两种以上不同的单元；

所述聚酰胺树脂中，生物基碳的含量在45%以上；所述生物基碳的摩尔含量按下式进行计算：

生物基碳的含量=(生物基碳摩尔量/总有机碳摩尔量)*100%。

这里所述的“满足组分A或组分B至少任意一个组分中，包含两种以上不同的单元”，包括下列三种情况：

组分A中仅含有一种二羧酸单元，且组分B中包含两种以上不同的脂肪族二胺单元；

组分B中仅含有一种脂肪族二胺单元时，且组分A中包含两种以上不同的二羧酸单元单元；

以及组分A中包含两种以上不同的二羧酸单元单元且组分B中包含两种以上不同的脂肪族二胺单元。

其中，所述组分A占聚酰胺树脂45~50mol%。

其中，所述组分A由占其80~95mol%的苯二甲酸单元A1和占其5~20mol%的脂肪族二羧酸单元A2组成。

其中，所述聚酰胺树脂中，生物基碳的摩尔含量在50%以上。

其中，所述聚酰胺树脂中，生物基碳的摩尔含量大于55.6%。

其中，所述苯二甲酸单元A1由80~100mol%的对苯二甲酸单元、0~20mol%的间苯二甲酸单元及0~10mol%的邻苯二甲酸单元组成；所述脂肪族二羧酸单元为碳原子数为2~14的脂肪族二羧酸单元。

其中，所述苯二甲酸单元A1由85~100mol%的对苯二甲酸单元、0~15mol%的间苯二甲酸单元及0~5mol%的邻苯二甲酸单元组成。

其中，所述脂肪族二羧酸为乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、2-甲基辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一二酸、十二二酸、十三二酸或十四二酸中的至少一种。

其中，所述脂肪族二羧酸单元A2由80~100mol%的己二酸单元及0~20mol%的碳原子数为7~14的脂肪族二羧酸单元组成。

其中，所述脂肪族二羧酸单元中A2由90~100mol%的己二酸单元及0~10mol%的碳原子数为7~14的脂肪族二羧酸单元组成。

其中，所述组分B占聚酰胺树脂45~50mol%。

其中，所述组分B由占其80~100mol%的1,10-癸二胺单元、占其0~20mol%的碳原子数为

2~9 的脂肪族二胺单元和占其 0~5mol%的碳原子数为 11~14 的脂肪族二胺单元组成。

其中，所述碳原子数为 2~9 的脂肪族二胺为乙二胺、丙二胺、腐肉胺、尸胺、2-甲基戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺、2-甲基辛二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、5-甲基-壬二胺或壬二胺中的任意一种或多种。

其中，所述碳原子数为 11~14 的脂肪族二胺为十一二胺、十二二胺、十三二胺或十四二胺中的任意一种或多种。

其中，所述碳原子数为 6~14 的内酰胺或氨基羧酸为 6-氨基己酸、己内酰胺、10-氨基癸酸、11-氨基十一酸、十一内酰胺、12-氨基十二酸或十二内酰胺中的任意一种或多种。

本发明中，生物基碳的二羧酸可以是草酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸；生物基碳的二胺是丁二胺、戊二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺；还可以包含其它生物基的单体，如 11-氨基十一酸等。

所述聚酰胺树脂在制备聚酰胺组合物中的应用。

一种聚酰胺组合物，所述聚酰胺组合物包括如下按重量百分数计算的组分：

上述聚酰胺树脂	30~99.7%；
增强填料	0~60%；
阻燃剂	0~50%；
其他助剂	0~10%；

所述阻燃剂为阻燃剂或阻燃剂与阻燃协助剂的组合物；

且增强填料、阻燃剂、其他助剂中至少一个组分不为 0。

其中，所述聚酰胺组合物中，聚酰胺树脂的熔点高于 270℃。

其中，所述聚酰胺组合物中，聚酰胺树脂的熔点高于 280℃。

所述聚酰胺组合物中，所述增强填料的含量为 10~50wt%。

所述增强填料为无机增强填料或有机增强填料。

所述增强填料的形状包括但不仅限于纤维状、粉末状、颗粒状、板状、针状和织物。

其中，所述增强填料的形状优选纤维状。

其中，纤维状的无机增强填料，包括但不仅限于玻璃纤维、 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、石膏纤维和硼纤维。

其中，纤维状的有机增强填料，包括但不仅限于芳族聚酰胺纤维和碳纤维。

其中，所述纤维状的增强填料，优选玻璃纤维。使用玻璃纤维不仅可提高聚酰胺组合物的可模塑性，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。

其中，所述纤维状增强填料的平均长度为0.01-20mm，优选为0.1~6mm。

其中，所述纤维状增强填料的长径比为5~2000，优选为30~600。当纤维状增强填料含量在上述范围内时，聚酰胺组合物就会表现出高热变形温度和增高的高温刚性。上述尺寸可通过千分尺对纤维测量得到。

其中，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、织物或毡状时，包括但不仅限于钛酸钾晶须、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。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。

其中，所述增强填料的形状为非纤维状时，增强填料的平均粒径为 0.001～10μm，优选为 0.01～5μm。当增强材料的平均粒径小于 0.001μm 将导致聚酰胺树脂差的熔融加工性；当增强材料的平均粒径大于 10μm，将导致不良的注塑成型品表面外观。上述增强材料的平均粒径通过吸附法来测定。

为了使聚酰胺模塑组合物获得更为优良的机械性能，优选采用异氰酸酯系化合物、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、环氧化合物等偶联剂对无机填充材料进行功能化处理。特别优选有机硅烷系化合物，包括但不仅限于 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)乙基三甲氧基硅烷等含有环氧基的烷氧基硅烷化合物，γ-巯基丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三乙氧基硅烷等含有巯基的烷氧基硅烷化合物，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)氨基丙基三甲氧基硅烷等含有脲基的烷氧基硅烷化合物，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等含有异氰酸酯基的烷氧基硅烷化合物，γ-(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三甲氧基硅烷等含有氨基的烷氧基硅烷化合物，γ-羟基丙基三甲氧基硅烷、γ-羟基丙基三乙氧基硅烷等含有羟基的烷氧基硅烷化合物，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-乙烯基苄基氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷• 盐酸盐等含有碳-碳不饱和基的烷氧基硅烷化合物，3-三甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐等含有酸酐

基的烷氧基硅烷化合物。优选 γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、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，以制备所述聚酰胺组合物。也可以直接在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 0.05~10%。优选 0.1~5%。当偶联剂的用量小于 0.05%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 10%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。

其中，所述阻燃剂或阻燃剂与阻燃协效剂的组合占聚酰胺组合物重量的 10~40%。

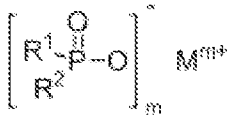
其中，所述阻燃剂为卤系阻燃剂或无卤阻燃剂。

所述卤系阻燃剂可以是溴化聚合物，包括但不仅限于溴化聚苯乙烯、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，溴化芳香族交联聚合物。

其中，所述卤系阻燃剂优选溴化聚苯乙烯。

所述无卤阻燃剂包括但不仅限于含氮阻燃剂、含磷阻燃剂和/或含氮和磷的阻燃剂，优选含磷阻燃剂。所述含磷阻燃剂，包括但不仅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、次磷酸盐。

其中，所述无卤阻燃剂优选次磷酸盐。所述次磷酸盐具有如下式所示的结构。



式中，R^1和 R^2可以相同或不同，R^1和 R^2可以由直链或含有支链的含 1~6 个碳原子的烷基和/或芳基或苯基组成；M 是选自钙离子、镁离子、铝离子、锌离子、铋离子、锰离子、钠离子、钾离子和被质子化了的含氮碱中的一种和/或一种以上；m 为 2 或 3。

其中，所述其他助剂包括但不仅限于增塑剂、增稠剂、防静电剂、脱模剂、色粉、染色剂、成核剂。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

本发明所述的聚酰胺树脂，具有低的气体挥发物，因而其制备所得的聚酰胺组合物也具

有低的气体挥发物，可以应用于食品接触的领域；同时由于所述聚酰胺树脂具有低的气体挥发物，其在回流焊接后的表面状态较好，可用于需要高温处理聚酰胺制品的领域。

附图说明

图 1 为 PA10T 树脂的 GC-MS 离子流图。

具体实施方式

下面结合一些具体实施方式对本发明聚酰胺树脂的组成、制备方法做进一步描述。具体实施例为进一步详细说明本发明，非限定本发明的保护范围。

所述生物基碳的摩尔含量按下式进行计算：

生物基碳的含量=(生物基碳摩尔量/总有机碳摩尔量)*100%。

分别测试所得预聚产物和聚酰胺的相对粘度，其测试方法参照中华人民共和国家标准 GB12006.1-89，聚酰胺粘数测定方法。

具体的测试方法为在 25±0.01 ℃℃的 98%的浓硫酸中测量浓度为 0.25g/dl 的聚酰胺的相对粘度 ηr。采用上海思尔达科学仪器有限公司生产的 NCY-2 自动粘度计测量。

测试聚酰胺的熔点，其测试方法参照 ASTM D3418-2003，Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers By Differential Scanning Calorimetry。

具体方法是采用 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 ℃ /min 升温至 340 ℃，在 340℃保持 2min，然后以 10 ℃ /min 冷却到 50 ℃，再以 10℃/min 升温至 340 ℃，将此时的吸热峰温度设为熔点 Tm。

测试所得聚酰胺端氨基含量，用 Metrohm 848 Titrino plus 全自动电位滴定仪滴定样品端氨基含量。取 0.5g 聚合物，加苯酚 45mL 及无水甲醇 3mL，加热回流，观察试样完全溶解后，冷至室温，用已标定的盐酸标准溶液滴定端氨基含量。

测试所得聚酰胺端羧基含量，用 Metrohm 848 Titrino plus 全自动电位滴定仪滴定样品端羧基含量。取 0.5g 聚合物，加邻甲酚 50mL，回流溶解，放冷后迅速加入 400μL 甲醛溶液，用已标定的 KOH-乙醇溶液滴定端羧基含量。

吸水率测试具体为将样品注塑成 20mm×20 mm×2mm 的制件，其重量记为 a_0。然后将其置于 35 ℃、湿度 85%的环境中 168h 后，称量其重量记为 a1。则吸水率=（a_1- a_0）/ a_0*100%。

拉伸强度：根据 ISO 527-2 测定，测试条件为 23℃和 10mm/min。

断裂伸长率：根据 ISO 527-2 测定，测试条件为 23℃和 10mm/min。

弯曲强度：根据 ISO 178 测定，测试条件为 23℃和 2mm/min。

弯曲模量：根据 ISO 178 测定，测试条件为 23℃和 2mm/min。

IZOD 缺口冲击强度：根据 ISO 180/1A 测定，测试条件为 23℃，缺口类型为 A 型。

回流焊接实验是将注塑后得到的 64mm×64 mm×1mm 试片经过红外波峰焊（SMT），SMT 峰值温度为 260 ℃。过完 SMT 后的试片肉眼观察表面状态。

动态顶空气相色谱-质谱测试挥发物相对含量：

将高温尼龙树脂粉碎，过 25 目和 50 目筛，取 0.5g 材料，置于大体积动态顶空进样装置中，进行挥发性物质的吸附萃取。动态顶空进样设备： 美国 CDS 8000 型大体积动态顶空进样浓缩器，内附填充 Tenax-GC 有机吸附填料的吸附阱；动态顶空条件：320℃下恒温 15min，吹扫气为高纯 N_2，流量为 20mL/min；

气相色谱-质谱条件：美国 PerkinElmer Clarus 500 型气相色谱质谱联用仪。毛细管柱为 DB-5MS（30m × 250μm，0.25μm）；升温程序：40℃恒温 5min，10℃/min 升到 300℃，恒温 5 min。进样口温度为 280 ℃，载气为 He 气，流速为 0.8 mL/min，分流比：50：1；

挥发物相对含量采用如下方法计算：

设定 PA10T 树脂的气体挥发物含量为 100，其余树脂气体挥发物含量可通过 GC-MS 离子流图积分面积之和同 PA10T 的 GC-MS 离子流图积分面积之和的比例计算得到。PA10T 树脂的 GC-MS 离子流图分析结果如图 1 所示。其余树脂气体挥发物含量用相同的测试方法得到。

实施例 1~16 及对比例 1~10

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按表格中的比例加入反应原料。再加入苯甲酸、次磷酸钠和去离子水。苯甲酸物质的量为二胺、尼龙盐、内酰胺和氨基酸总物质的量的 2.5%，次磷酸钠重量为除去离子水外其他投料重量的 0.1%，去离子水重量为总投料重量的 30%。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 230℃。反应在 230℃的恒温和 2.2MPa 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 250℃、50Pa 真空条件下固相增粘 10 小时，得到聚酰胺。聚酰胺的相对粘度、熔点、饱和吸水率、生物基碳含量和气体挥发物含量列于表 1~5 中。

表 1

	PA10T	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
对苯二甲酸/mol	20	20	20	17	18.5	18
间苯二甲酸/mol	0	0	0	3	1.5	0
1,10-癸二胺/mol	20	20	20	20	20	20
尼龙 66 盐/mol	0	2.2	1.1	0	0	0
癸二酸/mol	0	0	0	0	0	2
端氨基/mol/t	42	38	44	50	51	43
端羧基/mol/t	80	82	79	68	77	90
相对粘度	2.242	2.238	2.251	2.264	2.239	2.240
熔点/℃	316	292	303	292	305	304
饱和吸水率/%	0.21	0.32	0.28	0.25	0.23	0.2
生物基碳含量/%	55.6	51.7	53.5	55.6	55.6	60.4
气体挥发物含量	100	122	113	101	98	82

表 2

	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
对苯二甲酸/mol	16	18.5	17	20	20	20
1,10-癸二胺/mol	20	20	20	20	20	20
尼龙 66 盐/mol	0	0	0	0	0	0
癸二酸/mol	4	0	0	0	0	0
十二二酸/mol	0	1.5	3	0	0	0
己内酰胺/mol	0	0	0	2	6	0
11-氨基十一酸/mol	0	0	0	0	0	2
端氨基/mol/t	47	52	50	39	36	40
端羧基/mol/t	72	93	69	88	84	92
相对粘度	2.240	2.239	2.246	2.268	2.251	2.278

熔点/℃	290	304	291	310	296	303
饱和吸水率/%	0.19	0.19	0.18	0.25	0.29	0.19
生物基碳含量/%	65.2	54.6	53.8	53.8	50.5	58.1
气体挥发物含量	76	89	111	110	133	91

表 3

	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16
对苯二甲酸/mol	20	20	20	20	20
1,10-癸二胺/mol	20	20	20	16.6	16.6
1,6-己二胺/mol	0	0	0	4.2	2.1
11-氨基十一酸/mol	4	0	0	0	0
十二内酰胺/mol	0	2	4	0	0
端氨基/mol/t	39	38	44	46	50
端羧基/mol/t	89	91	84	87	86
相对粘度	2.219	2.320	2.299	2.321	2.292
熔点/℃	288	302	289	293	309
饱和吸水率/%	0.18	0.18	0.16	0.28	0.24
生物基碳含量/%	60.4	52.1	49.0	47.3	49.0
气体挥发物含量	81	119	138	145	139

表 4

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
对苯二甲酸/mol	9	11	11	13
间苯二甲酸/mol	0	0	9	7
1,6-己二胺/mol	20	20	20	20
1,6-己二酸/mol	11	9	0	0
端氨基/mol/t	40	38	45	44

端羧基/mol/t	82	71	88	80
相对粘度	2.233	2.228	2.263	2.279
熔点/℃	292	311	294	315
饱和吸水率/%	1.02	0.92	0.88	0.83
生物基碳含量/%	0	0	0	0
气体挥发物含量	210	212	220	218

表 5

	对比例 5	对比例 6	对比例 7	对比例 8	对比例 9	对比例 10
对苯二甲酸/mol	20	20	20	20	20	20
1,6-己二胺/mol	20	20	20	20	20	20
己内酰胺/mol	21.6	10.3	0	0	0	0
11-氨基十一酸/mol	0	0	16.4	10.8	0	0
十二内酰胺/mol	0	0	0	0	16.4	10.8
端氨基/mol/t	35	42	40	28	33	30
端羧基/mol/t	79	85	91	88	90	88
相对粘度	2.246	2.239	2.220	2.234	2.246	2.238
熔点/℃	292	311	290	314	292	313
饱和吸水率/%	1.33	1.01	0.93	0.80	0.90	0.79
生物基碳含量/%	0	0	39.2	29.8	0	0
气体挥发物含量	215	213	175	183	210	218

从实施例 1~16 及对比例 1~10 的比较可以看出，本发明所述的实施例，其生物基碳的含量在 45%以上，制备所得的聚酰胺的气体挥发物含量较低。

实施例 17~22 及对比例 11~12

按表 6~7 的配方将聚酰胺树脂、阻燃剂、其他助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。其中，挤出温度为 330℃。

表 6　下表中配方均为重量份

	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22
聚酰胺树脂	实施例 1	实施例 1	实施例 7	实施例 7	实施例 10	实施例 10
树脂含量	70	50	70	50	70	50
玻璃纤维	29	30	29	30	29	30
次磷酸盐阻燃剂	0	15	0	15	0	15
聚丁烯	0	2	0	2	0	2
双季戊四醇	0	1	0	1	0	1
硼酸锌	0	1	0	1	0	1
酚类抗氧剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
聚乙烯蜡	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
干态拉伸强度/MPa	115	85	195	140	142	110
湿态拉伸强度/MPa	114	82	189	136	122	88
干态断裂伸长率/%	2.2	2.0	3.2	2.7	2.8	2.6
湿态断裂伸长率/%	2.3	2.0	3.1	2.7	2.9	2.7
弯曲强度/MPa	159	120	275	205	188	163
弯曲模量/MPa	8500	8100	9500	8500	9400	8600
缺口冲击强度/kJ/m^2(23 ℃℃)	5.5	4.0	12	9.5	8.3	6.2
回流焊接后表面状态	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
气体挥发物含量	322	543	420	689	540	805

其中，⊙表示不起泡；〇表示起泡。

表 7

	对比例 11	对比例 12	对比例 13	对比例 14	对比例 15	对比例 16
聚酰胺树脂	对比例 1	对比例 1	对比例7	对比例 7	对比例 10	对比例 10
树脂含量	70	50	70	50	70	50
玻璃纤维	29	30	29	30	29	30
次磷酸盐阻燃剂	0	15	0	15	0	15
聚丁烯	0	2	0	2	0	2
双季戊四醇	0	1	0	1	0	1
硼酸锌	0	1	0	1	0	1
酚类抗氧剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
聚乙烯蜡	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
干态拉伸强度/MPa	115	85	195	140	142	110
湿态拉伸强度/MPa	114	82	189	136	122	88
干态断裂伸长率/%	2.2	2.0	3.2	2.7	2.8	2.6
湿态断裂伸长率/%	2.3	2.0	3.1	2.7	2.9	2.7
弯曲强度/MPa	159	120	275	205	188	163
弯曲模量/MPa	8500	8100	9500	8500	9400	8600
缺口冲击强度/kJ/m^2(23℃)	5.5	4.0	12	9.5	8.3	6.2
回流焊接后表面状态	☒	☒	☒	☒	☒	☒
气体挥发物含量	1800	2600	1500	2100	2100	2900

其中，⊙表示不起泡；☒表示起泡。

从表 6 和表 7 可以看出，本申请实施例制备得到的聚酰胺树脂制备得到的聚酰胺组合物的气体挥发物含量更低，且回流焊接表面性能更佳，可用于制品需要经受高温处理的领域。

以上所述仅为本发明的实施例，并非因此限制本发明的专利范围，凡是利用本发明说明书内容所作的等效结构或等效流程变换，或直接或间接运用在其他相关的技术领域，均同理

包括在本发明的专利保护范围内。

权 利 要 求 书

1、一种聚酰胺树脂，其特征在于，所述聚酰胺树脂的重复单元由如下组分构成：

组分 A:占聚酰胺树脂的重复单元 40~50mol%的二羧酸单元；

组分 B:占聚酰胺树脂的重复单元 40~50mol%的碳原子数为 2~14 的脂肪族二胺单元；

组分 C:占聚酰胺树脂的重复单元 0~10mol%的碳原子数为 6~14 的内酰胺或氨基羧酸单元；

其中，所述组分 A 由占其 70~100mol%的苯二甲酸单元 A1 和占其 0~30mol%的脂肪族二羧酸单元 A2 组成；

其中，所述组分 B 由占其 70~100mol%的 1,10-癸二胺单元 B1、占其 0~30mol%的碳原子数为 2~9 的脂肪族二胺单元 B2 和占其 0~10mol%的碳原子数为 11~14 的脂肪族二胺单元 B3 组成；

且满足组分 A 或组分 B 至少任意一个组分中，包含两种以上不同的单元；

所述聚酰胺树脂中，生物基碳的含量在 45%以上；所述生物基碳的摩尔含量按下式进行计算：

生物基碳的含量=(生物基碳摩尔量/总有机碳摩尔量)*100%。

2、如权利要求 1 所述聚酰胺树脂，其特征在于，所述聚酰胺树脂中，生物基碳的摩尔含量在 50%以上。

3、如权利要求 1 所述聚酰胺树脂，其特征在于，所述聚酰胺树脂中，生物基碳的摩尔含量大于 55.6%。

4、如权利要求 1~3 中任意一项权利要求所述聚酰胺树脂，其特征在于，所述苯二甲酸单元 A1 由 80~100mol%的对苯二甲酸单元、0~20mol%的间苯二甲酸单元及 0~10mol%的邻苯二甲酸单元组成；所述脂肪族二羧酸单元为碳原子数为 2~14 的脂肪族二羧酸单元。

5、如权利要求 1~3 中任意一项权利要求所述聚酰胺树脂，其特征在于，所述脂肪族二羧酸为乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、2-甲基辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一二酸、十二二酸、十三二酸或十四二酸中的至少一种。

6、如权利要求 1~3 中任意一项权利要求所述聚酰胺树脂，其特征在于，所述含有 2~9 个碳原子的脂肪族二胺为乙二胺、丙二胺、腐肉胺、尸胺、2-甲基戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺、2-甲基辛二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、5-甲基-壬二胺或壬二胺中的任意一种或多种；

所述含有 11~14 个碳原子的脂肪族二胺为十一二胺、十二二胺、十三二胺或十四二胺中的任意一种或多种。

7、如权利要求 1~3 中任意一项权利要求所述聚酰胺树脂，其特征在于，所述含有 6~14 个碳原子的内酰胺或氨基羧酸为 6-氨基己酸、己内酰胺、10-氨基癸酸、11-氨基十一酸、十

一内酰胺、12-氨基十二酸或十二内酰胺中的任意一种或多种。

8、如权利要求 1~3 中任意一项权利要求所述聚酰胺树脂，其特征在于，所述聚酰胺树脂的熔点高于 270℃。

9、权利要求 1~8 任意一项权利要求所述聚酰胺树脂在制备聚酰胺组合物中的应用。

10、一种聚酰胺组合物，其特征在于，所述聚酰胺组合物包括如下按重量百分数计算的组分：

由权利要求 1~8 任意一项权利要求所述聚酰胺树脂	30~99.7%；
增强填料	0~60%；
阻燃剂	0~50%；
其他助剂	0~10%；

所述阻燃剂为阻燃剂或阻燃剂与阻燃协助剂的组合物；

且增强填料、阻燃剂、其他助剂中至少一个组分不为 0。

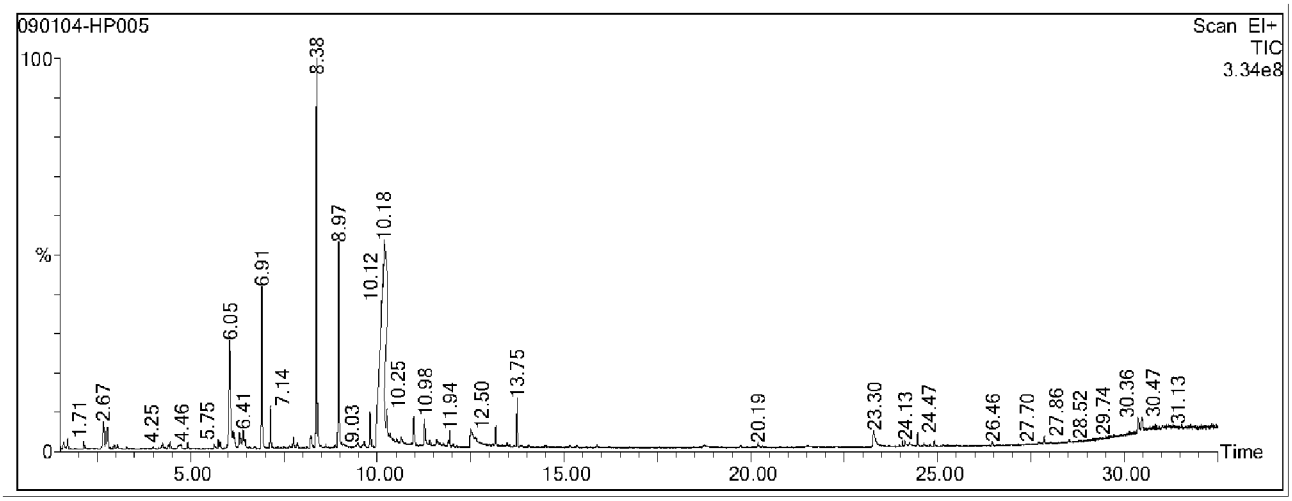

090104-HP005
Scan EI+
TIC
3.34e8
100
%
0
8.38
8.97
10.18
10.12
6.91
6.05
7.14
10.25
10.98
11.94
12.50
13.75
1.71
2.67
4.25
4.46
5.75
6.41
9.03
20.19
23.30
24.13
24.47
26.46
27.70
27.86
28.52
29.74
30.36
30.47
31.13
Time
5.00
10.00
15.00
20.00
25.00
30.00

图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/070447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 69/36 (2006.01) i; C08L 77/00 (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)

C08G 69; C08L 77

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, CNPAT, CNKI, EPODOC: nylon salt, amino acid, carbon based on biology, gas emission, polyamide?, terephthalic acid, decane diamine, amino carboxylic acid, lactam

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102153741 A (SHANGHAI GENIUS ADVANCED MATERIALS (GROUP) CO.,LTD. et al.) 17 August 2011 (17.08.2011) description, paragraphs [0009] to [0055] and [0083] to [0085]	1-10
PX	CN 103087310 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD. et al.) 08 May 2013 (08.05.2013) description, paragraphs [0004] to [0068]	1-10

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 March 2014 (05.03.2014)	16 April 2014 (16.04.2014)
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 LI, Yanfang Telephone No. (86-10) 82246929

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/070447

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102153741 A	17.08.2011	WO 2011097832 A1	18.08.2011
		CN 102153741 B	06.11.2013
CN 103087310 A	08.05.2013	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2014/070447

A. 主题的分类

C08G 69/36(2006.01)i；C08L 77/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08G 69，C08L 77

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,CNPAT,CNKI, EPODOC: 聚酰胺，苯二甲酸，癸二胺，尼龙盐，内酰胺，氨基羧酸，氨基酸，生物基碳，气体挥发，polyamide?, terephthalic acid, decane diamine, amino carboxylic acid, lactam

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	CN 102153741A（上海杰事杰新材料(集团)股份有限公司等）2011年 8月 17日 (2011－08－17) 说明书第9-55，83-85段	1-10
PX	CN 103087310A（金发科技股份有限公司等）2013年 5月 08日 (2013－05－08) 说明书第4-68段	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

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

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

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

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

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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2014年 3月 05日	2014年 4月 16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 中国 传真号 (86-10)62019451	受权官员 李燕芳 电话号码 (86-10)82246929

表 PCT/ISA/210（第2页）(2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2014/070447

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	102153741A	2011年 8月 17日	WO	2011097832A1	2011年 8月 18日
			CN	102153741B	2013年 11月 06日
CN	103087310A	2013年 5月 08日	无		