

(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11月12日(12.11.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/224376 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 69/42 (2006.01) C08K 5/5313 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/084263

(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:
201910383955.2 2019年5月9日(09.05.2019) 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)。

(72) 发明人: 常欢(CHANG, Huan); 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)。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)。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)。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)。解明晨(XIE, Mingchen); 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)。

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, 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)。

(54) Title: IN SITU POLYMERIZED FLAME RETARDANT AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND MOLDING COMPOSITION CONSISTING THEREOF

(54) 发明名称: 一种原位聚合阻燃剂及其制备方法和由其组成的模塑组合物

(57) Abstract: Disclosed is an in situ polymerized flame retardant, derived from the following monomers: diacid monomer A: where A1 is terephthalic acid, and A2 is a phosphorus reactive flame-retardant diacid monomer containing an aromatic ring, A1 + A2 = 100 mol%, A1 = 50-90 mol%, and A2 = 10-50 mol%; and diamine monomer B: where one or more diamine monomers contain 4-36 carbon atoms. A new flame retardant is obtained by means of the in situ polymerization of the phosphorus reactive flame-retardant diacid monomer containing an aromatic ring in a semi-aromatic polyamide oligomer. The flame retardant has the advantages of not precipitating in the semi-aromatic polyamide and not affecting the other properties of the semi-aromatic polyamide, and has an excellent flame retardant property.

(57) 摘要: 公开了一种原位聚合阻燃剂, 衍生自以下单体: 二酸单体A: A1为对苯二甲酸, A2为磷系含芳香环的反应型阻燃二酸单体, A1+A2=100mol%, A1=50-90mol%, A2=10-50mol%; 二胺单体B: 含有4-36个碳原子的二胺单体中的一种或多种。通过在半芳香族聚酰胺低聚物中原位聚合磷系含芳香环的反应型阻燃二酸单体, 得到一种新型阻燃剂, 其具有在半芳香族聚酰胺中不析出、不影响半芳香族聚酰胺其他性能的优点, 并具有优异的阻燃性能。

WO 2020/224376 A1

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种原位聚合阻燃剂及其制备方法和由其组成的模塑组合物

技术领域

本发明涉及新型高分子材料技术领域，特别是涉及一种原位聚合阻燃剂及其制备方法和由其组成的模塑组合物。

背景技术

聚酰胺是应用最为广泛的工程塑料，在电子电器、家电等领域有重要应用，但聚酰胺本身易燃性质极大限制了聚酰胺的应用推广，因此聚酰胺的阻燃改性具有非常重要的意义。

目前，聚酰胺阻燃改性剂分为含卤阻燃改性剂和无卤阻燃改性剂，但是含卤阻燃材料在燃烧时会产生大量含卤有毒腐蚀性气体，造成二次危害。随着环保要求日益严格，人们对于无卤阻燃材料的需求越来越迫切。无卤阻燃改性剂主要包括磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、硅系阻燃剂等，其中又以磷系阻燃剂的阻燃效果为最佳。

通常，磷系阻燃剂中使用的多为含磷无机盐，如专利 CN100564454C 公开了一种次磷酸盐阻燃改性聚酰胺；但是，该类型阻燃剂为小分子无机盐，与高分子树脂基体的相容性较差，容易产生团聚、析出或迁移到材料表面等分布不均的问题，影响材料的性能。US5859147A 合成了一种含有磷酸酯结构的烷基化合物，可以一定程度解决阻燃剂表面析出的问题，但是该化合物的结构决定了它仅对无定型聚酰胺有更好的相容性，它仅解决了阻燃剂在无定型聚酰胺中的表面迁移问题，但对于结晶、半结晶类型的半芳香族聚酰胺则没有效果。

发明内容

本发明的目的在于，克服以上技术缺陷，提供一种原位聚合阻燃剂，为原位聚合半芳香族聚酰胺低聚物，其具有在半芳香族聚酰胺中不析出、不影响半芳香族聚酰胺其他性能的优点。本发明也提供了上述原位聚合阻燃剂的制备方法。

本发明的另一目的在于，提供一种聚酰胺模塑组合物，添加了本发明的原位聚合阻燃剂，具有阻燃效果好、力学性能好的优点。

本发明是通过以下技术方案实现的：

一种原位聚合阻燃剂，衍生自以下单体：

二酸单体 A：A1 为对苯二甲酸，A2 为磷系含芳香环的反应型阻燃二酸单体，

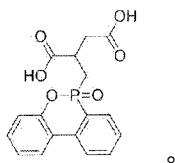
A1+A2=100mol%，A1=50-90mol%，A2=10-50mol%；

二胺单体 B：含有 4-36 个碳原子的二胺单体中的一种或多种。

磷系含芳香环的反应型阻燃二酸单体选自 3-羟基苯基磷酰丙酸（CEPPA）、双(对-羧苯基)苯基氧化膦(BCPPO)、双(对-羧苯基)甲基氧化膦(BCMPO)、双(对-羧苯基)乙基氧化膦(BCEPO)、[(6-氧-6H-二苯并-(c,e)(1,2)-氧磷杂己环-6-酮)-甲基]-丁二酸（DDP）中的至少一种；

本发明优选的磷系含芳香环的反应型阻燃二酸单体不含氮元素。

优选的，磷系含芳香环的反应型阻燃二酸单体选自[(6-氧-6H-二苯并-(c,e)(1,2)-氧磷杂己环-6-酮)-甲基]-丁二酸，其结构式如下：



原位聚合阻燃剂的相对粘度为 1.2-1.5，测试条件为 25℃±0.01℃下，在 98% 的浓硫酸中，原位聚合阻燃剂浓度为 10mg/mL。本发明使用相对粘度来表征原位聚合阻燃剂的分子量大小，原位聚合阻燃剂达到一定的相对粘度的范围内则具有良好抗析出效果，体现在由其组成的聚酰胺模塑组合物的力学性能更好。

优选的，二酸单体 A 中，A2 的含量为 15-40mol%。在优选的 A2 含量下，制备难度、阻燃性能、抗析出能力都得到良好的平衡，更有应用价值。A2 的含量可以是 15mol%-40mol%中的任意含量，具体可以是 15mol%、17mol%、19mol%、21mol%、23mol%、25mol%、27mol%、29mol%、31mol%、33mol%、35mol%、37mol%、39mol%、40mol%。

所述的二胺单体 B 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-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-壬二胺中的一种或几种；

优选的，选自 1,10-癸二胺、1,6-己二胺中的至少一种。

上述的原位聚合阻燃剂的制备方法，包括以下步骤：称量二酸单体 A、二胺单体 B、催化剂（可以是次亚磷酸钠）、去离子水加入高温高压反应釜中，充换气使釜内气氛为氮气后，升温到 160-180°C，恒温反应 0.5 小时，继续升温到 200-210°C，并恒温反应 0.5 小时，继续升温至 240-250°C，恒温反应 1 小时，排水约 0.5 小时，出料得到原位聚合阻燃剂。

由上述的原位聚合阻燃剂组成的聚酰胺模塑组合物，按重量份计，包括以下组分：

半芳香族聚酰胺	40-100 份；
原位聚合阻燃剂	5-45 份。

所述半芳香族聚酰胺的二酸单体中，对苯二甲酸的含量为 50-100mol%；所述半芳香族聚酰胺的二胺单体，选自具有 4-36 个碳原子的二胺中的一种或几种；所述具有 4-36 个碳原子的二胺选自 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, 36-三十六烷二胺等直链状脂肪族二胺；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-壬二胺等支链状脂肪族二胺；环己二胺、甲基环己二胺、异佛尔酮二胺、降冰片烷二甲胺、三环癸烷二甲胺等脂环式二胺中的至少一种；优选的，选自 1,10-癸二胺、1,6-己二胺中的至少一种。

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 的半芳香聚酰胺树脂的相对粘度为 1.7-2.8，优选 2.0-2.3。

按重量份计，还包括增强纤维、填料、添加剂、加工助剂中的至少一种。

所述增强纤维的平均长度为 0.01mm-20mm，优选为 0.1mm-6mm；其长径比为 5:1-3500:1，优选为 30:1-600:1；基于聚酰胺模塑组合物的总重量百分比计，所述增强纤维的含量为 10wt%-50wt%，更优选为 15wt%-40wt%；所述增强纤维为无机增强纤维或有机增强纤维，所述无机增强纤维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。

填料其平均粒径为 $0.001\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ ，优选为 $0.01\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$ ，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、高岭土、云母、滑石、粘土、叶腊石、膨润土、蒙脱土、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。云母可以是普通云母，也可以是绢云母、氟金云母（合成云母）等；蒙脱土可以是普通蒙脱土，也可以是锂蒙脱土，或者使用其他方式改性的蒙脱土。

本发明对聚酰胺模塑组合物的添加剂和加工助剂没有特别的要求，添加剂可以色粉、抗紫外线剂或者其他耐候剂等；加工助剂可以是润滑剂、抗氧剂等，可以根据聚酰胺模塑组合物的加工情况以及所需要具有的其他性质选择。

本发明与现有技术相比，具有如下有益效果：

本发明通过在半芳香族聚酰胺低聚物中原位共聚磷系含芳香环的反应型阻燃二酸单体，得到一种原位聚合阻燃剂，由其构成的半芳香族聚酰胺模塑组合物

具有阻燃性能好、力学性能好。避免了无机小分子磷系阻燃剂进行阻燃改性在组合物中团聚、析出或迁移到材料表面等分布不均的问题，以及含有磷酸酯结构的烷基化合物仅对于无定型聚酰胺具有良好相容性的技术问题。

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。

本发明实施例和对比例所用原料来源于市售产品。

PA10T: Vicnyl 700;

PA6T66: Vicnyl 400;

抗氧化剂: 抗氧化剂 1098;

润滑剂: 聚乙烯蜡;

OP935: 二乙基次磷酸盐;

CEMPO: 双(2-羧乙基)甲基氧化磷;

玻璃纤维: 568H, 平均长度 4 毫米, 直径 13 微米。

原位共聚阻燃剂的制备方法: 根据表 1 原位共聚阻燃剂的单体及其摩尔含量, 称量二酸单体 A、二胺单体 B、次亚磷酸钠、去离子水加入高温高压反应釜中, 充换气使釜内气氛为氮气后, 升温到 160-180°C, 恒温反应 0.5 小时, 继续升温到 200-210°C, 并恒温反应 0.5 小时, 继续升温至 240-250°C, 恒温反应 1 小时, 排水约 0.5 小时, 出料得到原位聚合阻燃剂。

实施例和对比例聚酰胺模塑组合物的制备方法: 按照配方将半芳香族聚酰胺树脂、阻燃剂(原位共聚阻燃剂或 OP935)、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, 得到所述的聚酰胺模塑组合物。

各项性能测试方法:

(1) 相对粘度: 参照标准 GB/T 12006.1-1989, 采用乌氏粘度计在 (25±0.01) °C 的 98%浓硫酸中测量浓度为 0.25g/dL 产物的相对粘度。

(2) 拉伸强度: 参考标准 ISO 527, 检测树脂材料的拉伸强度。

(3) 弯曲强度: 参考标准 ISO 178, 检测树脂材料的弯曲强度。

(4) 缺口冲击强度/无缺口冲击强度: 参考标准 ISO 180, 检测树脂材料的冲击

强度。

(5) UL94 阻燃等级：参照 GB/T2408-1996 进行测定，试样尺寸为 13cm×1.3cm×0.3cm。

(6) 极限氧指数 (LOI)：参照标准 GB/T5454-1997 进行测定，试样尺寸为 12cm×1cm×0.4cm。

表 1：原位共聚阻燃剂

原位共聚阻燃剂编号	A	B	C	D	E
原位共聚阻燃剂	10T10D DP	10T10D DP	10T10D DP	10T10 DDP	6T6D DP
A2 占二酸单体 mol%	10	15	40	50	25
相对粘度	1.35	1.37	1.35	1.36	1.40

续表 1：

原位共聚阻燃剂编号	F	G	H	I	J
原位共聚阻燃剂	10T10C EPPA	10T10B CPPO	10T10 DDP	10T10 DDP	10T10CE MPO
A2 占二酸单体 mol%	15	15	15	15	15
相对粘度	1.42	1.41	1.13	1.56	1.41

表 2：实施例和对比例聚酰胺模塑组合物的配方及各项性能测试结果

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
半芳香聚酰胺	PA10T			
树脂含量，份	55	55	55	55
阻燃剂	A	B	C	D
阻燃剂含量，份	15	15	15	15
玻璃纤维，份	29	29	29	29
抗氧剂，份	0.5	0.5	0.5	0.5
润滑剂，份	0.5	0.5	0.5	0.5
拉伸强度 MPa	155	167	165	157

弯曲强度 MPa	245	265	263	250
缺口冲击强度 kJ/m ²	11	12	12	11
无缺口冲击强度 kJ/m ²	36	41	40	35
UL 阻燃等级	V0	V0	V0	V0
LOI	34	36	36	34

续表 2:

	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	对比 例 1	对比例 2
半芳香聚酰胺	PA10T					
树脂含量, 份	55	55	55	55	55	55
阻燃剂	F	G	H	I	J	OP935
阻燃剂含量, 份	15	15	15	15	15	15
玻璃纤维, 份	29	29	29	29	29	29
抗氧剂, 份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
润滑剂, 份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
拉伸强度 MPa	162	164	133	142	125	110
弯曲强度 MPa	261	263	212	220	197	180
缺口冲击强度 kJ/m ²	12	12	10	10	9	8
无缺口冲击强度 kJ/m ²	38	39	31	33	27	25
UL 阻燃等级	V0	V0	V0	V0	V1	V2
LOI	35	35	33	33	31	30

续表 2:

	实施例 9	对比例 3
半芳香聚酰胺	PA6T66	
树脂含量, 份	55	55
阻燃剂	E	OP935
阻燃剂含量, 份	15	15
玻璃纤维, 份	29	29
抗氧剂, 份	0.5	0.5

润滑剂, 份	0.5	0.5
拉伸强度 MPa	190	119
弯曲强度 MPa	270	194
缺口冲击强度 kJ/m ²	11	7
无缺口冲击强度 kJ/m ²	65	38
UL 阻燃等级	V0	V2
LOI	36	30

从实施例 1-4 可以看出, 优选的 A2 含量下, 聚酰胺模塑组合物的力学性能与阻燃性能都较好。

从实施例 2/5/6 可以看出, 优选阻燃剂单体 DDP。

从实施例 2/7/8 可以看出, 优选的相对粘度范围是 1.2-1.5。

从对比例 1/2/3 可以看出, 本发明合成的含有磷系含芳香环的反应型阻燃二酸单体的原位共聚阻燃剂相比于常规的(2-羧乙基)甲基氧化膦无机磷系阻燃剂, 其相容性更好、抗析出能力强, 对于半芳香族聚酰胺树脂本身的性能影响较小, 并且阻燃效果更好。

权利要求书

1. 一种原位聚合阻燃剂，其特征在于，衍生自以下单体：
二酸单体 A：A1 为对苯二甲酸，A2 为磷系含芳香环的反应型阻燃二酸单体，
A1+A2=100mol%，A1=50-90mol%，A2=10-50mol%；
二胺单体 B：含有 4-36 个碳原子的二胺单体中的一种或多种。
2. 根据权利要求 1 所述的原位聚合阻燃剂，其特征在于，磷系含芳香环的反应型阻燃二酸单体选自 3-羟基苯基磷酰丙酸、双(对-羧苯基)苯基氧化膦、双(对-羧苯基)甲基氧化膦、双(对-羧苯基)乙基氧化膦、[(6-氧-6H-二苯并-(c,e)(1,2)-氧磷杂己环-6-酮)-甲基]-丁二酸中的至少一种；优选的，磷系含芳香环的反应型阻燃二酸单体选自[(6-氧-6H-二苯并-(c,e)(1,2)-氧磷杂己环-6-酮)-甲基]-丁二酸。
3. 根据权利要求 1 所述的原位聚合阻燃剂，其特征在于，原位聚合阻燃剂的相对粘度为 1.2-1.5，测试条件为 25℃±0.01℃下，在 98%的浓硫酸中，原位聚合阻燃剂浓度为 10mg/mL。
4. 根据权利要求 1 所述的原位聚合阻燃剂，其特征在于，二酸单体 A 中，A2 的含量为 15-40mol%。
5. 根据权利要求 1 所述的原位聚合阻燃剂，其特征在于，所述的二胺单体 B 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-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-壬二胺中的一种或几种；优选的，选自 1,10-癸二胺、1,6-己二胺。
6. 权利要求 1-5 任一项所述的原位聚合阻燃剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：称量二酸单体 A、二胺单体 B、催化剂、去离子水加入高温高压反应釜

中，充换气使釜内气氛为氮气后，升温到 160-180°C，恒温反应 0.5 小时，继续升温到 200-210°C，并恒温反应 0.5 小时，继续升温至 240-250°C，恒温反应 1 小时，排水约 0.5 小时，出料得到原位聚合阻燃剂。

7. 由权利要求 1-5 任一项所述的原位聚合阻燃剂组成的聚酰胺模塑组合物，其特征在于，按重量份计，包括以下组分：

半芳香族聚酰胺 40-100 份；

原位聚合阻燃剂 5-45 份。

8. 根据权利要求 7 所述的聚酰胺模塑组合物，其特征在于，所述半芳香族聚酰胺的二酸单体中，对苯二甲酸的含量为 50-100mol%；所述半芳香族聚酰胺的二胺单体，选自具有 4-36 个碳原子的二胺中的一种或几种；所述具有 4-36 个碳原子的二胺选自 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, 36-三十六烷二胺等直链状脂肪族二胺；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-壬二胺等支链状脂肪族二胺；环己二胺、甲基环己二胺、异佛尔酮二胺、降冰片烷二甲胺、三环癸烷二甲胺等脂环式二胺中的至少一种，优选的，选自 1,10-癸二胺、1,6-己二胺中的至少一种。

9. 根据权利要求 7 所述的聚酰胺模塑组合物，其特征在于，所述半芳香族聚酰胺，在 25°C ± 0.01°C 的 98% 的浓硫酸中测量浓度为 10mg/ml 的半芳香聚酰胺树脂的相对粘度为 1.7-2.8，优选 2.0-2.3。

10. 根据权利要求 7 所述的聚酰胺模塑组合物，其特征在于，按重量份计，还包括增强纤维、填料、添加剂、加工助剂中的至少一种。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/084263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08G 69/42(2006.01)i; C08L 77/06(2006.01)i; C08K 5/5313(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, C08K 5		
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) CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, 对苯二甲酸, 磷, 腈, 胺, 聚酰胺, DOPO, 阻燃, terephthalic, phosph+, amine, polyamide, retard+, flame		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104231262 A (JIANGSU RUIMEIFU INDUSTRY CO., LTD.) 24 December 2014 (2014-12-24) description, paragraphs 0048-0110	1-6
X	CN 106496551 A (CHENGDU TALY TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 15 March 2017 (2017-03-15) description, paragraphs 0013-0049	1-6
X	CN 106496548 A (CHENGDU TALY TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 15 March 2017 (2017-03-15) description, paragraphs 0013-0051	1-6
Y	CN 101735609 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD. et al.) 16 June 2010 (2010-06-16) claims 1-10	7-10
Y	CN 104231262 A (JIANGSU RUIMEIFU INDUSTRY CO., LTD.) 24 December 2014 (2014-12-24) description, paragraphs 0048-0110	7-10
Y	CN 106496551 A (CHENGDU TALY TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 15 March 2017 (2017-03-15) description, paragraphs 0013-0049	7-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 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/CN2020/084263

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 106496548 A (CHENGDU TALY TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 15 March 2017 (2017-03-15) description, paragraphs 0013-0051	7-10
PX	CN 110204708 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 06 September 2019 (2019-09-06) claims 1-10	1-10
A	US 2013123402 A1 (FRX POLYMERS INC et al.) 16 May 2013 (2013-05-16) claims 1-24	1-10
A	JP 10131056 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 19 May 1998 (1998-05-19) claims 1-5	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/084263

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104231262	A	24 December 2014	CN	104231262	B	24 August 2016
CN	106496551	A	15 March 2017	None			
CN	106496548	A	15 March 2017	None			
CN	101735609	A	16 June 2010	CN	101735609	B	27 June 2012
CN	110204708	A	06 September 2019	None			
US	2013123402	A1	16 May 2013	WO	2013071230	A1	16 May 2013
				CN	103930488	B	10 November 2017
				EP	2776508	A4	10 June 2015
				TW	1534207	B	21 May 2016
				CN	103930488	A	16 July 2014
				US	2016017100	A1	21 January 2016
				EP	2776508	B1	27 June 2018
				TW	201323528	A	16 June 2013
				JP	2018028085	A	22 February 2018
				JP	2014533321	A	11 December 2014
				KR	20150032514	A	26 March 2015
				US	9150711	B2	06 October 2015
				EP	2776508	A1	17 September 2014
				US	9938381	B2	10 April 2018
JP	10131056	A	19 May 1998	JP	3571153	B2	29 September 2004
				JP	H10131056	A	19 May 1998

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/084263

<p>A. 主题的分类</p> <p>C08G 69/42(2006.01)i; C08L 77/06(2006.01)i; C08K 5/5313(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																													
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C08G 69, C08L 77, C08K 5</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNPAT, CNKI, WPI, EPDOC, 对苯二甲酸, 磷, 膦, 胺, 聚酰胺, DOP0, 阻燃, terephthalic, phosph+, amine, polyamide, retard+, flame</p>																													
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 104231262 A (江苏瑞美福实业有限公司) 2014年 12月 24日 (2014 - 12 - 24) 说明书0048-0110段</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 106496551 A (成都拓利科技股份有限公司等) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书0013-0049段</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 106496548 A (成都拓利科技股份有限公司等) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书0013-0051段</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101735609 A (金发科技股份有限公司等) 2010年 6月 16日 (2010 - 06 - 16) 权利要求1-10</td> <td>7-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104231262 A (江苏瑞美福实业有限公司) 2014年 12月 24日 (2014 - 12 - 24) 说明书0048-0110段</td> <td>7-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106496551 A (成都拓利科技股份有限公司等) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书0013-0049段</td> <td>7-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106496548 A (成都拓利科技股份有限公司等) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书0013-0051段</td> <td>7-10</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 110204708 A (金发科技股份有限公司) 2019年 9月 6日 (2019 - 09 - 06) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 104231262 A (江苏瑞美福实业有限公司) 2014年 12月 24日 (2014 - 12 - 24) 说明书0048-0110段	1-6	X	CN 106496551 A (成都拓利科技股份有限公司等) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书0013-0049段	1-6	X	CN 106496548 A (成都拓利科技股份有限公司等) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书0013-0051段	1-6	Y	CN 101735609 A (金发科技股份有限公司等) 2010年 6月 16日 (2010 - 06 - 16) 权利要求1-10	7-10	Y	CN 104231262 A (江苏瑞美福实业有限公司) 2014年 12月 24日 (2014 - 12 - 24) 说明书0048-0110段	7-10	Y	CN 106496551 A (成都拓利科技股份有限公司等) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书0013-0049段	7-10	Y	CN 106496548 A (成都拓利科技股份有限公司等) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书0013-0051段	7-10	PX	CN 110204708 A (金发科技股份有限公司) 2019年 9月 6日 (2019 - 09 - 06) 权利要求1-10	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																											
X	CN 104231262 A (江苏瑞美福实业有限公司) 2014年 12月 24日 (2014 - 12 - 24) 说明书0048-0110段	1-6																											
X	CN 106496551 A (成都拓利科技股份有限公司等) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书0013-0049段	1-6																											
X	CN 106496548 A (成都拓利科技股份有限公司等) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书0013-0051段	1-6																											
Y	CN 101735609 A (金发科技股份有限公司等) 2010年 6月 16日 (2010 - 06 - 16) 权利要求1-10	7-10																											
Y	CN 104231262 A (江苏瑞美福实业有限公司) 2014年 12月 24日 (2014 - 12 - 24) 说明书0048-0110段	7-10																											
Y	CN 106496551 A (成都拓利科技股份有限公司等) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书0013-0049段	7-10																											
Y	CN 106496548 A (成都拓利科技股份有限公司等) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书0013-0051段	7-10																											
PX	CN 110204708 A (金发科技股份有限公司) 2019年 9月 6日 (2019 - 09 - 06) 权利要求1-10	1-10																											
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>																													
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2020年 6月 18日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2020年 6月 30日</p>																											
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p>		<p>授权官员</p> <p>胡新亮</p> <p>电话号码 86-(10)-53962174</p>																											

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	US 2013123402 A1 (FRX POLYMERS INC等) 2013年 5月 16日 (2013 - 05 - 16) 权利要求1-24	1-10
A	JP 10131056 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 1998年 5月 19日 (1998 - 05 - 19) 权利要求1-5	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/084263

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	104231262	A	2014年 12月 24日	CN	104231262	B	2016年 8月 24日
CN	106496551	A	2017年 3月 15日	无			
CN	106496548	A	2017年 3月 15日	无			
CN	101735609	A	2010年 6月 16日	CN	101735609	B	2012年 6月 27日
CN	110204708	A	2019年 9月 6日	无			
US	2013123402	A1	2013年 5月 16日	WO	2013071230	A1	2013年 5月 16日
				CN	103930488	B	2017年 11月 10日
				EP	2776508	A4	2015年 6月 10日
				TW	1534207	B	2016年 5月 21日
				CN	103930488	A	2014年 7月 16日
				US	2016017100	A1	2016年 1月 21日
				EP	2776508	B1	2018年 6月 27日
				TW	201323528	A	2013年 6月 16日
				JP	2018028085	A	2018年 2月 22日
				JP	2014533321	A	2014年 12月 11日
				KR	20150032514	A	2015年 3月 26日
				US	9150711	B2	2015年 10月 6日
				EP	2776508	A1	2014年 9月 17日
				US	9938381	B2	2018年 4月 10日
JP	10131056	A	1998年 5月 19日	JP	3571153	B2	2004年 9月 29日
				JP	H10131056	A	1998年 5月 19日