

(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 12 月 24 日 (24.12.2014)



WIPO | PCT



(10) 国际公布号
WO 2014/201859 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 69/26 (2006.01) C08K 13/02 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/070036
- (22) 国际申请日: 2014 年 1 月 2 日 (02.01.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310249753.1 2013 年 6 月 21 日 (21.06.2013) 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)。
- (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)。袁志敏 (YUAN, Zhimin); 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)。吉继亮 (JI, Jiliang); 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)。叶南彪 (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)。殷年伟 (YIN, Nianwei); 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 (WISON I.P. LAW FIRM); 中国广东省广州市东风东路 767 号东宝大厦 1501-1502, 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。

(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))。

(54) Title: HIGH-FLUIDITY PA10T POLYAMIDE RESIN, AND POLYAMIDE COMPOSITION CONSISTING OF SAME

(54) 发明名称: 一种高流动性 PA10T 聚酰胺树脂及由其组成的聚酰胺组合物

(57) Abstract: Disclosed is a high-fluidity PA10T polyamide resin A. The relative viscosity of the PA10T polyamide resin A is 1.2-1.8 in 98% concentrated sulfuric acid at 25°C; the amino end group value of the PA10T polyamide resin A is 20-60 mol/t, and the carboxyl end group value is 70-130 mol/t; and benzoic acid accounts for 2-20 mol% of the repetitive units in the PA10T polyamide resin A. A polyamide composition comprises the following components: 5-29.8 wt% of the PA10T polyamide resin A, 50-94 wt% of a PA10T polyamide resin B, 0.8-40 wt% of a mineral filler and 0.2-1 wt% of other auxiliaries. The PA10T polyamide resin A disclosed in the present invention has a low apparent viscosity and high fluidity under melting conditions; and when a certain proportion of the PA10T polyamide resin A is added into semi-aromatic polyamide, the polyamide composition prepared therefrom has high fluidity and basically equivalent mechanical properties, and can be applied in situations with high dimensional requirements of injection moulded products.

(57) 摘要: 本发明公开了一种高流动性 PA10T 聚酰胺树脂 A, 所述 PA10T 聚酰胺树脂 A 在 25°C, 98% 浓硫酸中的相对粘度为 1.2-1.8; 所述 PA10T 聚酰胺树脂 A 的端氨基值为 20-60mol/t, 端羧基值为 70-130mol/t; 所述 PA10T 聚酰胺树脂 A 中, 苯甲酸占重复单元的比例为 2-20mol%; 一种聚酰胺组合物, 包括如下组分: 5-29.8wt%PA10T 聚酰胺树脂 A; 50-94wt%PA10T 聚酰胺树脂 B; 0.8-40wt%矿物填料; 0.2-1wt%其他助剂; 本发明的 PA10T 聚酰胺树脂 A, 在熔融条件下的表观粘度较低, 具有较高的流动性, 当在半芳香族聚酰胺中添加一定比例的 PA10T 聚酰胺树脂 A, 制备所得的聚酰胺组合物具有高的流动性和基本相当的力学性能, 可用于对注塑制品尺寸要求较高的场合。



WO 2014/201859 A1

一种高流动性 PA10T 聚酰胺树脂及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，特别涉及一种高流动性 PA10T 聚酰胺树脂及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，其被广泛适用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。

由癸二胺和对苯二甲酸聚合而成的 PA10T 聚酰胺树脂，吸水率低，熔点高，目前发展迅速。然而，相对于 PA6T 聚酰胺树脂，PA10T 聚酰胺树脂的熔体粘度较高。当需要注塑大件或复杂制品的时候，高的熔体粘度是很不利的，需要提高模温或背压来实现。上述操作手段不可避免的带来树脂降解的问题，限制了 PA10T 聚酰胺树脂在很多领域的应用。因此，业界亟需一种高流动性的 PA10T 聚酰胺树脂和由其组成的聚酰胺组合物。

发明内容

为了克服现有技术的缺点与不足，本发明的首要目的在于提供一种具有高流动性的 PA10T 聚酰胺树脂。

本发明是通过以下技术方案实现的：

一种高流动性 PA10T 聚酰胺树脂 A，在 25°C，98%浓硫酸中的相对粘度为 1.2-1.8；所述 PA10T 聚酰胺树脂 A 的端氨基值为 20-60mol/t，端羧基值为 70-130mol/t；所述 PA10T 聚酰胺树脂 A 中，苯甲酸占重复单元的比例为 2-20mol%。

优选地，所述 PA10T 聚酰胺树脂 A 在 25°C，98%浓硫酸中的相对粘度为 1.4-1.6；所述 PA10T 聚酰胺树脂 A 的端氨基值为 30-50mol/t，端羧基值为 80-110mol/t；所述 PA10T 聚酰胺树脂 A 中，苯甲酸占重复单元的比例为 4-20mol%。

一种包含所述的高流动性 PA10T 聚酰胺树脂 A 的聚酰胺组合物，按重量百

分数计，包括如下组分：

PA10T 聚酰胺树脂 A	5~29.8%;
PA10T 聚酰胺树脂 B	50~94%;
矿物填料	0.8~40%;
其他助剂	0.2~1%;

其中，所述 PA10T 聚酰胺树脂 B 在 25°C，98%浓硫酸中的相对粘度为 2.0-2.4；所述 PA10T 聚酰胺树脂 B 的端氨基值为 20-60mol/t，端羧基值为 70-130mol/t；所述 PA10T 聚酰胺树脂 B 中，苯甲酸占重复单元的比例为 0.5-4mol%。

优选地，所述 PA10T 聚酰胺树脂 B 在 25°C，98%浓硫酸中的相对粘度为 2.1-2.3；所述 PA10T 聚酰胺树脂 B 的端氨基值为 30-50mol/t，端羧基值为 80-110mol/t；所述 PA10T 聚酰胺树脂 B 中，苯甲酸占重复单元的比例为 1-3.5mol%。

当 PA10T 聚酰胺树脂用量小于 5wt%时，难以起到流动性改善的效果；而由于 PA10T 聚酰胺树脂 A 分子量较低，当其用量大于 29.8wt%时，必然引起树脂性能的下降。

所述矿物填料选自二氧化钛、纳米氧化锌、滑石粉的一种或几种混合物。

所述二氧化钛的粒径选自 0.2-0.3um；所述纳米氧化锌的纯度≥98%，粒径选自 20-80 nm；所述滑石粉的粒径选自 500-2000 目。

所述其它助剂选自抗氧化剂、光稳定剂、流动改性剂的一种或几种混合物；

所述抗氧化剂选自受阻酚类抗氧剂和/或亚磷酸酯类抗氧剂；

优选地，所述受阻酚类抗氧剂选自 1，3-苯二酰胺-N，N'-双(2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基)、β-(3，5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸季戊四醇酯、β-(3，5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基醇酯、N，N'-双[β-(3，5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰]-1，6-己二胺、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)2,4,6-三甲基苯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2，6-二甲基苯基)1,3,5-三嗪-2，4，6-(1H,3H,5H)三酮的一种或几种混合物；所述亚磷酸酯类抗氧剂选自三(2,4-二叔丁基苯酚)亚磷酸酯、双(3，5-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯的一种或几种混合物。

所述光稳定剂选自二苯甲酮化合物、水杨酸酯化合物、苯丙三唑化合物的一种或几种混合物；所述流动改性剂选自 E 蜡、EBS、褐煤酸钠盐、超支化聚合物的一种或几种混合物。

一种上述聚酰胺组合物的制备方法，包括如下步骤：将 PA10T 聚酰胺树脂 A、PA10T 聚酰胺树脂 B、矿物填料、其他助剂置于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，在 310°C~330°C 下，挤出，过水冷却，造粒并干燥后得到产品。

本发明与现有技术相比，具有如下有益效果：

本发明的 PA10T 聚酰胺树脂 A，在熔融条件下的表观粘度较低，具有较高的流动性，当在半芳香族聚酰胺中添加一定比例的 PA10T 聚酰胺树脂 A，制备所得的聚酰胺组合物具有高的流动性和基本相当的力学性能，可用于对注塑制品尺寸要求较高的场合。

具体实施方式

现对实施例及对比例所用的原材料做如下说明，但不限于这些材料：

所用钛白粉是杜邦公司的粒径 0.2-0.3 μm 的金红石型二氧化钛 R103；

所用抗氧剂是双键化工公司的胺类尼龙高效耐黄变剂抗氧剂 1098；

所用流动改性剂是科莱恩公司的部分取代的褐煤酸钠盐 Licowax OP。

实施例及对比例的性能测试按如下标准或方法进行：

所得聚酰胺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 $\pm$ 0.01°C 的 98% 的浓硫酸中测量浓度为 0.25g/dl 的聚酰胺的相对粘度 η_r ；

所得聚酰胺端氨基含量的测试方法：用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；

所得聚酰胺端羧基含量的测试方法：用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 400 μL 甲醛溶液，用已标定的 KOH-乙醇溶液滴定端羧基含量；

所得聚酰胺表观粘度的测试方法：用 Dynisco 公司 LCR-7000 型毛细管流变仪进行，采用 CZ394-20 型口模，剪切速率为 1000s⁻¹，测试温度为 330°C，熔融时间为 5min。

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

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

弯曲强度和弯曲模量：根据 ISO 178 测定，测试条件为 23°C 和 2mm/min；

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

无缺口冲击强度：根据 ISO 180/1A 测定，测试条件为 23°C。

螺旋流动线长度：采用自制阿基米德螺旋流动线模具，流动槽宽 5mm，高 2.5mm。

挠度：参照 GB9341-2000 塑料弯曲性能试验方法。

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

实施例 A1~A4：PA10T 聚酰胺树脂 A 的制备

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 1 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；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 小时内升温到 220°C，将反应混合物在 220°C 搅拌 1 小时，然后在搅拌下使反应物的温度升高到 230°C；反应在 230°C 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°C 下真空干燥 24 小时，得到预聚产物，所述预聚产物在 250°C、50Pa 真空条件下固相增粘 10 小时，得到 PA10T 聚酰胺树脂 A；性能测试见表 1。

表 1

	实施例 A1	实施例 A2	实施例 A3	实施例 A4
对苯二甲酸/mol	20	20	20	20
癸二胺/mol	20	20	20	20
苯甲酸/mol	1	2	3	4
端氨基/mol/t	39	41	36	31
端羧基/mol/t	88	87	84	89
相对粘度	1.786	1.593	1.412	1.255
表观粘度/Pa•s	35	28	19	15
树脂编号	A1	A2	A3	A4

实施例 B1~B4：PA10T 聚酰胺树脂 B 的制备

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 2 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; 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 小时内升温到 220°C, 将反应混合物在 220°C 搅拌 1 小时, 然后在搅拌下使反应物的温度升高到 230°C。反应在 230°C 的恒温 and 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°C 下真空干燥 24 小时, 得到预聚产物, 所述预聚产物在 250°C、50Pa 真空条件下固相增粘 10 小时, 得到 PA10T 聚酰胺树脂 B; 性能测试见表 2。

表 2

	实施例 B1	实施例 B2	实施例 B3	实施例 B4
对苯二甲酸/mol	20	20	20	20
癸二胺/mol	20	20	20	20
苯甲酸/mol	0.1	0.2	0.4	0.7
端氨基/mol/t	42	43	38	33
端羧基/mol/t	90	89	86	91
相对粘度	2.386	2.293	2.112	2.055
表观粘度/Pa•s	145	122	105	91
树脂编号	B1	B2	B3	B4

实施例 C1~C8 和对比例 1~3: 聚酰胺组合物的制备

按表 3-4 的配方将 PA10T 聚酰胺树脂 A、B、钛白粉、滑石粉、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°C。

表 3

	实施例 C1	实施例 C2	实施例 C3	实施例 C4	实施例 C5	实施例 C6	实施例 C7	实施例 C8
PA10T 聚酰胺 A/wt%	A1	A1	A1	A1	A3	A4	A1	A1

	5	15	29.8	10	10	9.8	15	15
PA10T 聚酰胺 B/wt%	B1	B2	B4	B3	B2	B1	B3	B1
	94	80	50	50	50	50	72.8	69.8
钛白粉/wt%	0.7	4.3	10	30	30	30.2	10	10
滑石粉/wt%	0.1	0.5	9.8	9.8	9.8	9.8	2	5
抗氧剂 1098/wt%	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Licowax OP/wt%	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
表观粘度/ Pa•s	90	81	48	107	84	53	79	75
螺旋流动线长度/mm	500	556	938	421	536	849	570	600
拉伸强度/MPa	43	46	29	52.2	50	46	52	55
断裂伸长率/%	2.67	2.82	1.69	2.96	2.35	2.00	2.87	2.69
弯曲强度/MPa	79.1	82.6	53.7	105.3	95.3	80.7	110	103
弯曲模量/MPa	4650	4479	3842	4927	4836	4568	5012	4896
缺口冲击强度/kJ/m ²	4.1	3.7	2.6	4.8	4.3	3.5	4.9	4.6
无缺口冲击强度/kJ/m ²	18	11	8	25	21	12	28	24
挠度/mm	4.8	3.9	2.6	5.7	5.1	3.8	6.1	5.6

表 4

	对比例 1	对比例 2	对比例 3
PA10T 聚酰胺 A2/wt%	0	40	0
PA10T 聚酰胺 B2/wt%	60	50	0
聚酰胺 6T/66/wt%	0	0	60
钛白粉/wt%	30	9	30
滑石粉/wt%	9.8	0.8	9.8
抗氧剂 1098/wt%	0.1	0.1	0.1
Licowax OP/wt%	0.1	0.1	0.1
表观粘度/ Pa•s	180	20	105
螺旋流动线长度/mm	250	2250	429
拉伸强度/MPa	57	10	68

断裂伸长率/%	3.03	0.59	3.52
弯曲强度/MPa	107.3	32.8	121.4
弯曲模量/MPa	4719	2210	5638
缺口冲击强度/kJ/m ²	4.8	1.1	6.8
无缺口冲击强度/kJ/m ²	20	3	28
挠度/mm	5.4	1.3	7.1

通过实施例和对比例的比较可以看出,单独使用 PA10T 聚酰胺树脂 B 的表观粘度为 180Pa•s,流动性不高;若在 PA10T 聚酰胺 B 中添加 40wt%PA10T 聚酰胺树脂 A,添加量过多,将导致树脂性能极大下降;当在 PA10T 聚酰胺 B 中加入 5~29.8wt%的 PA10T 聚酰胺树脂 A,表观粘度能够大幅度降低,流动性能得到大幅度提高,并且能基本保持与聚酰胺树脂 6T/66 相当的力学性能。

权 利 要 求 书

1、一种高流动性 PA10T 聚酰胺树脂 A，其特征在于：所述 PA10T 聚酰胺树脂 A 在 25°C，98%浓硫酸中的相对粘度为 1.2-1.8；所述 PA10T 聚酰胺树脂 A 的端氨基值为 20-60mol/t，端羧基值为 70-130mol/t；所述 PA10T 聚酰胺树脂 A 中，苯甲酸占重复单元的比例为 2-20mol%。

2、根据权利要求 1 所述的高流动性 PA10T 聚酰胺树脂 A，其特征在于，所述 PA10T 聚酰胺树脂 A 在 25°C，98%浓硫酸中的相对粘度为 1.4-1.6；所述 PA10T 聚酰胺树脂 A 的端氨基值为 30-50mol/t，端羧基值为 80-110mol/t；所述 PA10T 聚酰胺树脂 A 中，苯甲酸占重复单元的比例为 4-20mol%。

3、一种包含权利要求 1~2 任一项所述的高流动性 PA10T 聚酰胺树脂 A 的聚酰胺组合物，按重量百分数计，包括如下组分：

PA10T 聚酰胺树脂 A	5~29.8%；
PA10T 聚酰胺树脂 B	50~94%；
矿物填料	0.8~40%；
其他助剂	0.2~1%；

其中，所述 PA10T 聚酰胺树脂 B 在 25°C，98%浓硫酸中的相对粘度为 2.0-2.4；所述 PA10T 聚酰胺树脂 B 的端氨基值为 20-60mol/t，端羧基值为 70-130mol/t；所述 PA10T 聚酰胺树脂 B 中，苯甲酸占重复单元的比例为 0.5-4mol%。

4、根据权利要求 3 所述的聚酰胺组合物，其特征在于，所述 PA10T 聚酰胺树脂 B 在 25°C，98%浓硫酸中的相对粘度为 2.1-2.3；所述 PA10T 聚酰胺树脂 B 的端氨基值为 30-50mol/t，端羧基值为 80-110mol/t；所述 PA10T 聚酰胺树脂 B 中，苯甲酸占重复单元的比例为 1-3.5mol%。

5、根据权利要求 3 所述的聚酰胺组合物，其特征在于，所述矿物填料选自二氧化钛、纳米氧化锌、滑石粉的一种或几种混合物。

6、根据权利要求 5 所述的聚酰胺组合物，其特征在于，所述二氧化钛的粒径选自 0.2-0.3 μ m；所述纳米氧化锌的纯度 $\geq$ 98%，粒径选自 20-80 nm；所述滑石粉的粒径选自 500-2000 目。

7、根据权利要求 5 所述的聚酰胺组合物，其特征在于，所述其它助剂选自抗氧

化剂、光稳定剂、流动改性剂的一种或几种混合物；所述抗氧化剂选自受阻酚类抗氧剂和/或亚磷酸酯类抗氧剂；所述光稳定剂选自二苯甲酮化合物、水杨酸酯化合物、苯丙三唑化合物的一种或几种混合物；所述流动改性剂选自 E 蜡、EBS、褐煤酸钠盐、超支化聚合物的一种或几种混合物。

8、一种如权利要求 3 所述的聚酰胺组合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：将 PA10T 聚酰胺树脂 A、PA10T 聚酰胺树脂 B、矿物填料、其他助剂置于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，在 310°C~330°C 下，挤出，过水冷却，造粒并干燥后得到产品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/070036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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)

IPC: C08G; C08L; C08K

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:

PA10T, polyamide, PA, fluidity, decamethylene, diamine, diaminodecane, decanediamine, terephthalic, semiaromatic, viscosity

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 103333335 A (KINGFA SCI & TECHNOLOGY CO LTD) 02 October 2013 (02.10.2013) the whole document	1-8
X	CN 101759852 A (KINGFA SCI & TECHNOLOGY CO LTD et al.) 30 June 2010 (30.06.2010) claims 1-10, description, paragraphs [0023] to [0057]	1, 2
Y		3-8
Y	CN 102115593 A (KINGFA SCI & TECHNOLOGY CO LTD et al.) 06 July 2011 (06.07.2011) claims 1-10, description, paragraphs [0007] to [0025]	3-8
X	CN 101759853 A (KINGFA SCI & TECHNOLOGY CO LTD et al.) 30 June 2010 (30.06.2010)	1, 2

☒ 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	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“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
“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	“&”document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 March 2014 (11.03.2014)

Date of mailing of the international search report
27 March 2014 (27.03.2014)

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
WANG, Xiaoyan
Telephone No. (86-10) 62084973

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/070036

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Claims 1-10, description, paragraphs [0022] to [0058]	3-8
Y	CN102040830A (KINGFA SCI & TECHNOLOGY CO LTD et al.), 04 May 2011 (04.05.2011), claims 1-9, description, paragraphs [0009] to [0049]	3-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/070036

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103333335 A	02.10.2013	None	
CN 101759852 A	30.06.2010	CN 101759852 B	30.05.2012
CN 102115593 A	06.07.2011	CN 102115593 B	22.08.2012
CN 101759853 A	30.06.2010	CN 101759853 B	18.04.2012
CN 102040830 A	04.05.2011	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/079815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 69/26 (2006.01) i

C08L 77/06 (2006.01) i

C08K 13/02 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2014/070036

A. 主题的分类

参见附加页

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)

IPC: C08G, C08L, C08K

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))

CNPAT,CNKI,WPI,EPODOC:

聚酰胺, 粘度, 流动性, 癸二胺, 对苯二甲酸, PA10T, polyamide, PA, fluidity, decamethylene, diamine, diaminodecane, decanediamine, terephthalic, semiaromatic

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
PX	CN103333335A (金发科技股份有限公司), 02.10 月 2013 (02.10.2013), 全文	1-8
X	CN101759852A (金发科技股份有限公司等), 30.06 月 2010 (30.06.2010) 权利要求 1-10、说明书第 23-57 段	1-2
Y		3-8
Y	CN102115593A (金发科技股份有限公司等), 06.07 月 2011 (06.07.2011), 权利要求 1-10、说明书第 7-25 段	3-8
X	CN101759853A (金发科技股份有限公司等), 30.6 月 2010 (30.06.2010)	1-2

☒ 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

11.03 月 2014(11.03.2014)

国际检索报告邮寄日期

27.3 月 2014 (27.03.2014)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

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

王晓燕

电话号码: (86-10) **62084973**

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2014/070036

C(续). 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	权利要求 1-10、说明书第 22-58 段	3-8
Y	CN102040830A(金发科技股份有限公司等), 04.05 月 2011 (04.05.2011), 权利要求 1-9、说明书第 9-49 段	3-8

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2014/070036

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN103333335A	02.10.2013	无	
CN101759852A	30.06.2010	CN101759852B	30.05.2012
CN102115593A	06.07.2011	CN102115593B	22.08.2012
CN101759853A	30.06.2010	CN101759853B	18.04.2012
CN102040830A	04.05.2011	无	

A. 主题的分类

C08G69/26(2006.01)i

C08L77/06(2006.01)i

C08K13/02(2006.01)i