

(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 11 月 27 日 (27.11.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/187153 A1

(51) 国际专利分类号:

C08G 69/26 (2006.01) C08K 7/04 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01) C08K 7/00 (2006.01)
C08L 77/10 (2006.01) C08K 5/521 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2014/070041

(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:

201310186248.7 2013 年 5 月 20 日 (20.05.2013) CN
201310721601.7 2013 年 12 月 24 日 (24.12.2013) 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)。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)。

(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:

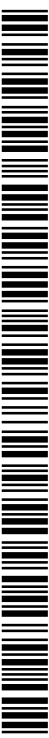
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: POLYAMIDE RESIN AND POLYAMIDE COMBINATION FORMED OF SAME

(54) 发明名称: 一种聚酰胺树脂和由其组成的聚酰胺组合物

(57) Abstract: Disclosed is polyamide resin, formed of the following components: component A: 40 mol% to 48 mol% of 1,10-diaminodecane and 2 mol% to 10 mol% of 1,6-diaminohexane; and component B: 40 mol% to 48 mol% of a terephthalic acid and 2 mol% to 10 mol% of an adipic acid. A polyamide combination containing the polyamide resin comprises, by weight percent, the following components: 30% to 99.9% of polyamide resin; 0% to 60% of a reinforcing filler; 0% to 50% of a fire retardant; and 0.1% to 10% of other additives. The polyamide resin and a polyamide combination formed of same according to the present invention have relatively high brightness, and therefore are applicable to scenarios where product color requirement is relatively high; and have high thermal resistance, and therefore are applicable to scenarios where reflow soldering temperature exceeds 270°C.

(57) 摘要: 本发明公开了一种聚酰胺树脂, 由如下组分组成: 组分 A: 40-48mol% 的癸二胺和 2-10mol% 的己二胺; 组分 B: 40-48mol% 的对苯二甲酸和 2-10mol% 的己二酸; 一种包含所述的聚酰胺树脂的聚酰胺组合物, 按重量百分比计, 包括如下组分: 聚酰胺树脂 30~99.9%; 增强填料 0~60%; 阻燃剂 0~50%; 其他助剂 0.1~10%; 本发明所述聚酰胺树脂及由其组成的聚酰胺组合物, 具有较高的亮度, 能应用于对产品色泽要求较高的场合; 耐热性强, 能应用于如回流焊接温度超过 270°C 的场合。



WO 2014/187153 A1

一种聚酰胺树脂和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等方面。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。

一个众所周知的事实是，聚酰胺很容易被氧化或高温下产生分解，导致树脂颜色发暗，严重影响其品质。因此聚酰胺亮度的改善成为一个重要的研究课题。

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高亮度和高耐热性的聚酰胺树脂。

一种聚酰胺树脂，按摩尔百分比计，由如下组分组成：

组分 A：40-48mol%的癸二胺和 2-10mol%的己二胺；

组分 B：40-48mol%的对苯二甲酸和 2-10mol%的己二酸。

所述聚酰胺树脂的熔点高于 270°C，优选为 280°C~320°C；树脂熔点太低，在回流焊接的高温处理下制品容易变形；树脂熔点太高，导致其加工性能下降；并且，熔点过高接近分解温度，容易使制品各方面性能都下降。

所述聚酰胺树脂的注塑后得到色板的亮度值 L 大于 75.0，优选为大于 76.0；树脂亮度值太低，导致其制品发暗，影响最终使用。

一种包含所述的聚酰胺树脂的聚酰胺组合物，按重量百分比计，包括如下组分：

聚酰胺树脂 30~99.9%；

增强填料 0~60%；

阻燃剂 0~50%;

其他助剂 0~10%;

所述增强填料的含量优选为 15-50%; 填料含量过低, 导致聚酰胺组合物力学性能较差; 填料含量过高, 聚酰胺组合物制品表面浮纤严重, 影响产品外观。

所述增强填料的形状为纤维状, 其平均长度为 0.01~20mm, 优选为 0.1~6mm; 其长径比为 5~2000:1, 优选为 30~600:1, 当纤维状的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。

所述增强填料为无机增强填料或有机增强填料;

所述无机增强填料选自玻璃纤维、钛酸钾纤维、金属包层的玻璃纤维、陶瓷纤维、硅灰石纤维、金属碳化物纤维、金属固化纤维、石棉纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维、石膏纤维或硼纤维的一种或几种, 优选为玻璃纤维; 使用玻璃纤维不仅可提高聚酰胺组合物的可模塑性, 而且可提高力学性能例如拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量, 及提高耐热性例如热塑性树脂组合物进行模塑时的热变形温度。

所述有机增强填料选自芳族聚酰胺纤维和/或碳纤维。

所述增强填料的形状为非纤维状, 例如粉末状、颗粒状、板状、针状、织物或毡状, 其平均粒径为 0.001~10 μ m, 优选为 0.01~5 μ m, 当增强填料的平均粒径小于 0.001 μ m 将导致聚酰胺树脂差的熔融加工性; 当增强填料的平均粒径大于 10 μ m, 将导致不良的注塑成型品表面外观。上述增强填料的平均粒径通过吸附法来测定, 其可选自钛酸钾晶须、氧化锌晶须、硼酸铝晶须、硅灰石、沸石、绢云母、高岭土、云母、滑石、粘土、叶腊石、膨润土、蒙脱土、锂蒙脱土、合成云母、石棉、硅铝酸盐、氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化锆、氧化钛、氧化铁、碳酸钙、碳酸镁、白云石、硫酸钙、硫酸钡、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝、玻璃珠、陶瓷珠、氮化硼、碳化硅或二氧化硅的一种或几种。这些增强填料可以是中空的; 此外, 对于膨润土、蒙脱土、锂蒙脱土、合成云母等溶胀性层状硅酸盐, 可以使用采用有机铵盐将层间离子进行阳离子交换后的有机化蒙脱土。

为了使聚酰胺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、含有氨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)氨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;

所述含有氨基的烷氧基硅烷化合物选自 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-乙烯基苄基氨基乙基)- γ -氨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-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 0.05~10wt%,优选为 0.1~5wt%;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。

所述阻燃剂为阻燃剂或阻燃剂与阻燃协助剂的组合物,其含量优选为 10~40wt%;阻燃剂含量过低导致阻燃效果变差,阻燃剂含量过高导致材料性能下降。

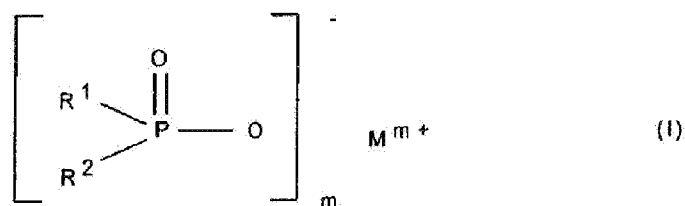
所述阻燃剂为卤系阻燃剂或无卤阻燃剂;

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

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

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

所述次磷酸盐具有如下结构式 (I) 的次磷酸盐:



式中, R^1 , R^2 相同或不同,表示为直链或含支链的 1~6 个碳原子的烷基和/或芳基或苯基; M 为 Mg、Ca、Al、Zn、Bi、Mn、Na、K 或被质子化了的含氮碱;

m 为 1~3。

所述其他助剂选自增塑剂、增稠剂、防静电剂、脱模剂、色粉、染色剂或成核剂的一种或几种。

本发明与现有技术相比，具有如下有益效果：

1) 本发明的聚酰胺树脂是通过特定重复单元制备得到的，注塑后得到色板的亮度值 L 大于 75.0，具有较高的亮度，能应用于对产品色泽要求较高的场合；

2) 本发明的聚酰胺树脂的熔点高于 270°C，耐热性强，能应用于如同流焊接温度超过 270°C 的场合；

3) 由本发明的聚酰胺树脂制备所得的聚酰胺组合物也具有高亮度和强耐热性，可以应用于对产品色泽、耐热性要求较高的场合。

具体实施方式

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

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 ± 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 ；

聚酰胺的熔点的测试方法：参照 ASTM D3418-2003, Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers By Differential Scanning Calorimetry；具体测试方法是：采用 Perkin Elmer Dimond DSC 分析仪测试样品的熔点；氮气气氛，流速为 40mL/min；测试时先以 10°C /min 升温至 340°C，在 340 °C 保持 2min，然后以 10°C /min 冷却到 50°C，再以 10°C /min 升温至 340°C，将此时的吸热峰温度设为熔点 T_m ；

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 μ L 甲醛溶液，用已标定的 KOH-乙醇溶液滴定端羧基含量；

所得聚酰胺树脂亮度 L 值的测试方法：使用标准色板模具，取 3000g 聚合物粒子进行注塑后，得到一面光滑的色板。将该色板置于理宝 Color-Eye7000A 电脑测色仪上得到亮度值 L 值；

实施例 1~4 及对比例 1~13

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、二酸、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 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，得到聚酰胺。聚酰胺的相对粘度、熔点和亮度 L 值列于表 1 中。

表 1

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	对比 例 5	对比 例 6
对苯二甲酸/mol	18	19	16	24	9	11	14	10	24.5	25
己二酸/mol	2	1	4	1	11	9	6	10	0.5	0
1,10-癸二胺/mol	18	19	16	24	0	0	14	10	24.5	25
己二胺/mol	2	1	4	1	20	20	6	10	0.5	0
端氨基/mol/t	38	44	40	45	40	38	41	48	39	45
端羧基/mol/t	92	89	78	88	82	71	95	101	98	88
相对粘度	2.220	2.231	2.244	2.263	2.233	2.228	2.238	2.201	2.232	2.271
熔点/°C	292	304	276	310	292	311	251	240	311	316
树脂亮度(L)	78.1	79.3	78.6	79.6	70.2	71.1	69.3	70.2	66.7	68.2

续表 1

	对比 例 7	对比 例 8	对比 例 9	对比 例 10	对比 例 11	对比 例 12	对比 例 13
对苯二甲酸/mol	18	19	24.5	18	19	11	9
己二酸/mol	7	6	0.5	2	1	9	11
1,10-癸二胺/mol	24.5	25	18	14	10	16	19
己二胺/mol	0.5	0	7	6	10	4	1

端氨基/mol/t	40	32	38	42	37	34	46
端羧基/mol/t	101	95	97	91	85	96	89
相对粘度	2.223	2.263	2.259	2.260	2.280	2.246	2.215
熔点/°C	275	277	301	289	304	269	255
树脂亮度(L)	67.5	66.9	67.9	70.3	68.5	67.6	69.0

从实施例 1~4 及对比例 1~13 的比较可以看出, 本发明所述的实施例所得 10T 树脂的亮度 L 值都在 78 以上, 而对比例 6T 类树脂的亮度 L 值都在 70 左右, 其亮度 L 值远低于实施例树脂。而对比例 10T/66 中, 66 含量在 30mol% 以上时, 聚酰胺树脂的熔点降低到 250°C 以下, 这就意味着其耐热性的下降, 无法用于耐热要求较高的地方, 如同流焊接温度超过 270°C 的场合。

实施例 5~8 及对比例 14~20

按表 2 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°C。

表 2 下表中配方均为重量份

	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	对比 例 14	对比 例 15	对比 例 16	对比 例 17	对比 例 18	对比 例 19	对比 例 20
聚酰胺树脂	实施 例 1	实施 例 1	实施 例 4	实施 例 4	对比 例 1	对比 例 3	对比 例 5	对比 例 7	对比 例 9	对比 例 11	对比 例 13
树脂含量	70	50	30	99.9	70	50	70	50	99.9	70	30
玻璃纤维	29	30	60	0	29	30	29	30	0	29	60
次磷酸盐阻燃剂	0	15	5	0	0	15	0	15	0	0	5
聚丁烯	0	2	2	0	0	2	0	2	0	0	2
双季戊四醇	0	1	1	0	0	1	0	1	0	0	1
硼酸锌	0	1	1	0	0	1	0	1	0	0	1
酚类抗氧剂	0.5	0.5	0.5	0.05	0.5	0.5	0.5	0.5	0.05	0.5	0.5
聚乙烯蜡	0.5	0.5	0.5	0.05	0.5	0.5	0.5	0.5	0.05	0.5	0.5
树脂亮度 (L)	77.5	76.2	80.3	78.8	65.1	61.1	64.3	61.1	67.3	62.2	63.4

从表 2 的实施例 5~8 及对比例 14~20 的比较可以看出, 本申请实施例制备得

到的组合物比对比比例制备得到的组合物具有更优秀的亮度 L 值，其亮度值比对比比例更好，能应用于对产品色泽要求较高的场合。

权 利 要 求 书

1、一种聚酰胺树脂，其特征在于，按摩尔百分比计，由如下组分组成：

组分 A：40-48mol%的癸二胺和 2-10mol%的己二胺；

组分 B：40-48mol%的对苯二甲酸和 2-10mol%的己二酸。

2、根据权利要求 1 所述的聚酰胺树脂，其特征在于，所述聚酰胺树脂的熔点高于 270°C，优选为 280~330°C。

3、根据权利要求 1 所述的聚酰胺树脂，其特征在于，所述聚酰胺树脂的注塑后得到色板的亮度值 L 大于 75.0，优选为大于 76.0。

4、一种包含权利要求 1~3 任一项所述的聚酰胺树脂的聚酰胺组合物，按重量百分比计，包括如下组分：

聚酰胺树脂	30~99.9%；
增强填料	0~60%；
阻燃剂	0~50%；
其他助剂	0.1~10%；

5、根据权利要求 4 所述的聚酰胺组合物，其特征在于，所述增强填料的形状为纤维状，其平均长度为 0.01-20mm，优选为 0.1~6mm；其长径比为 5~2000:1，优选为 30~600:1；所述增强填料的含量为 10~50wt%。

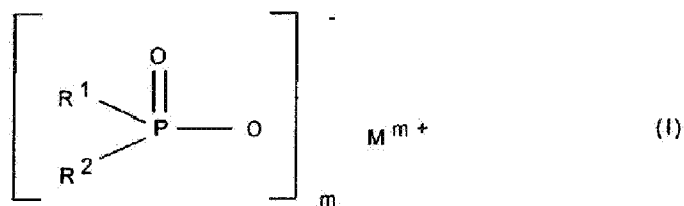
6、根据权利要求 5 所述的聚酰胺组合物，其特征在于，所述增强填料为无机增强填料或有机增强填料，所述无机增强填料选自玻璃纤维、钛酸钾纤维、金属包层的玻璃纤维、陶瓷纤维、硅灰石纤维、金属碳化物纤维、金属固化纤维、石棉纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维、石膏纤维或硼纤维的一种或几种，优选为玻璃纤维；所述有机增强填料选自芳族聚酰胺纤维和/或碳纤维。

7、根据权利要求 4 所述的聚酰胺组合物，其特征在于，所述增强填料的形状为非纤维状，其平均粒径为 0.001~10 μ m，优选为 0.01~5 μ m，选自钛酸钾晶须、氧化锌晶须、硼酸铝晶须、硅灰石、沸石、绢云母、高岭土、云母、滑石、粘土、叶腊石、膨润土、蒙脱土、锂蒙脱土、合成云母、石棉、硅铝酸盐、氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化锆、氧化钛、氧化铁、碳酸钙、碳酸镁、白云石、硫酸钙、硫酸钡、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝、玻璃珠、陶瓷珠、氮化硼、碳化硅或

二氧化硅的一种或几种。

8、根据权利要求 4 所述的聚酰胺组合物，其特征在于，所述阻燃剂为卤系阻燃剂或无卤阻燃剂，所述卤系阻燃剂选自溴化聚苯乙烯、溴化聚苯醚、溴化双酚 A 型环氧树脂、溴化苯乙烯-马来酸酐共聚物、溴化环氧树脂、溴化苯氧基树脂、十溴二苯醚、十溴代联苯、溴化聚碳酸酯、全溴三环十五烷或溴化芳香族交联聚合物的一种或几种，优选为优选溴化聚苯乙烯；所述无卤阻燃剂选自含氮阻燃剂、含磷阻燃剂或含氮和磷的阻燃剂的一种或几种；优选为含磷阻燃剂；所述阻燃剂的含量为 10~40wt%。

9、根据权利要求 8 所述的聚酰胺组合物，其特征在于，所述含磷阻燃剂选自单磷酸芳基磷酸酯、双磷酸芳基磷酸酯、烷基膦酸二甲酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯)酯、丙苯系磷酸酯、丁苯系磷酸酯、次磷酸盐的一种或几种；优选为具有如下结构式 (I) 的次磷酸盐：



式中， R^1 ， R^2 相同或不同，表示为直链或含支链的 1~6 个碳原子的烷基和/或芳基或苯基；M 为 Mg、Ca、Al、Zn、Bi、Mn、Na、K 或被质子化了的含氮碱；m 为 1~3。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/070041

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: C08F 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)

CNABS, CNKI, DWPI, SIPOABS: KINGFA SCI.&TECH.; ZHANG, Chuanhui; YUAN, Zhimin; CAI, Tongman; ZENG, Xiangbin; CAO, Ming; XIA, Shiyong; YE, Nanbiao; CHEN, Tianhua; polyamide, terephthalic, terephthalate, adipic, hexanedioic, hexane diacid, adipate, hexanediamine, hexmethylenediamine, hexamethylenediamine, hexamethylene diamine, HMD, HMDA, decamethylene diamine, decamethylenediamine, diaminodecane, decanediamine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 103254424 A (KINGFA SCI.&TECH. CO., LTD.), 21 August 2013 (21.08.2013), claims 1-9	1-9
PX	CN 103265695 A (KINGFA SCI.&TECH. CO., LTD.), 28 August 2013 (28.08.2013), claims 1-11	1-9
PX	CN 103360599 A (KINGFA SCI.&TECH. CO., LTD.), 23 October 2013 (23.10.2013), embodiment 13	1-9
X	CN 103087310 A (KINGFA SCI.&TECH. CO., LTD.), 08 May 2013 (08.05.2013), embodiments 1 and 17, and description, paragraphs 51-54 and 59-65	1-9

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 March 2014 (18.03.2014)	Date of mailing of the international search report 27 March 2014 (27.03.2014)
Name and mailing address of the ISA/CN: 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, Jinfeng Telephone No.: (86-10) 62084498

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/070041**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102964590 A (KINGFA SCI.&TECH. CO., LTD.), 13 March 2013 (13.03.2013), embodiments 6-10	1-9
X	CN 101298517 A (EMS-PATENT AG), 05 November 2008 (05.11.2013), description, pages 3-4	1-9
X	CN 102911499 A (SHANGHAI GENIUS ADVANCED MATERIAL (GROUP) CO., LTD.), 06 February 2013 (06.02.2013), claims 1-7	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/070041

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103254424 A	21.08.2013	None	
CN 103265695 A	28.08.2013	None	
CN 103360599 A	23.10.2013	None	
CN 103087310 A	08.05.2013	None	
CN 102964590 A	13.03.2013	None	
CN 101298517 A	05.11.2008	US 2008274355 A1	06.11.2008
		CA 2630702 A1	03.11.2008
		SG 147407 A1	28.11.2008
		TW 200911921 A	16.03.2009
		SG 147407 B	30.04.2012
		JP 2008274288 A	13.11.2008
		KR 100981404 B1	10.09.2010
		JP 5165466 B2	21.03.2013
		KR 20080097955 A	06.11.2008
		DE 502008000140 D1	26.11.2009
		EP 1988113 B1	14.10.2009
		MX 275731 B	06.05.2010
		CN 102816429 A	12.12.2012
		MX 2008005724 A	31.03.2009
		US 7927710 B2	19.04.2011
		BRPI 0804185 A2	12.05.2009
		EP 1988113 A1	05.11.2008
		IN 200800802 I2	24.04.2009
		IN 254299 B	19.10.2012
CN 102911499 A	06.02.2013	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/070041

CONTINUATION OF SECOND SHEET: CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 69/26 (2006.01) i

C08L 77/06 (2006.01) i

C08L 77/10 (2006.01) i

C08K 7/04 (2006.01) i

C08K 7/00 (2006.01) i

C08K 5/521 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

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: C08F69/-; C08L77/-;		
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))		
CNABS,CNKI,DWPI,SIPOABS: 金发科技, 张传辉, 袁志敏, 蔡彤旻, 曾祥斌, 曹民, 夏世勇, 叶南飏, 陈大华, 癸二胺, 己二胺, 对苯二甲酸, 己二酸, 聚酰胺, terephthalic, terephthalate, adipic, hexanedioic, hexane diacid, adipate, hexanediamine, hexmethylenediamine, hexamethylenediamine, hexamethylene diamine, HMD, HMDA, decamethylene diamine, decamethylenediamine, diaminodecane, decanediamine		
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	CN103254424 A(金发科技股份有限公司)21.8 月 2013(21.08.2013), 权利要求 1-9	1-9
PX	CN103265695 A(金发科技股份有限公司)28.8 月 2013(28.8.2013), 权利要求 1-11	1-9
PX	CN103360599 A(金发科技股份有限公司)23.10 月 2013(23.10.2013), 实施例 13	1-9
X	CN103087310 A(金发科技股份有限公司)8.5 月 2013(08.05.2013), 实施例 1 和 17, 说明书第 51-54、59-65 段	1-9
☒ 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 18.3 月 2014 (18.03.2014)		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		授权官员 王进锋 电话号码: (86-10) 62084498

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
X	CN102964590 A(金发科技股份有限公司)13.3 月 2013(13.03.2013), 实施例 6-10	1-9
X	CN101298517 A(EMS 专利股份公司)5.11 月 2008(05.11.2013), 说明书第 3-4 页	1-9
X	CN102911499 A(上海杰事杰新材料(基团)股份有限公司)6.2 月.2013(06.02.2013), 权利要求 1-7	1-9

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/070041

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN103254424 A	21.08.2013	无	
CN103265695 A	28.08.2013	无	
CN103360599 A	23.10.2013	无	
CN103087310 A	08.05.2013	无	
CN102964590 A	13.03.2013	无	
CN101298517 A	05.11.2008	US2008274355 A1	06.11.2008
		CA2630702 A1	03.11.2008
		SG147407 A1	28.11.2008
		TW200911921 A	16.03.2009
		SG147407 B	30.04.2012
		JP2008274288 A	13.11.2008
		KR100981404 B1	10.09.2010
		JP5165466 B2	21.03.2013
		KR20080097955 A	06.11.2008
		DE502008000140 D1	26.11.2009
		EP1988113 B1	14.10.2009
		MX275731 B	06.05.2010
		CN102816429 A	12.12.2012
		MX2008005724 A	31.03.2009
		US7927710 B2	19.04.2011
		BRPI0804185 A2	12.05.2009
		EP1988113 A1	05.11.2008
		IN200800802 I2	24.04.2009
		IN254299 B	19.10.2012
CN102911499 A	06.02.2013	无	

续第 2 页

主题的分类

C08G 69/26(2006.01) i

C08L 77/06(2006.01) i

C08L 77/10(2006.01) i

C08K 7/04(2006.01) i

C08K 7/00(2006.01) i

C08K 5/521(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