(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
2019 年 7 月 18 日 (18.07.2019)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2019/137302 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 77/06 (2006.01) *C08K 3/16* (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01) *C08K 5/098* (2006.01)
C08K 13/04 (2006.01) *C08K 5/053* (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/070354

(22) 国际申请日: 2019 年 1 月 4 日 (04.01.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810030291.7 2018年1月12日 (12.01.2018) 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 510663 (CN)。

(72) 发明人: 罗忠富 (LUO, Zhongfu); 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)。 叶南飚 (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)。 王大中 (WANG, Dazhong); 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)。 杨波 (YANG, Bo); 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)。 丁正亚 (DING, Zhengya); 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)。 林洁龙 (LIN, Jielong); 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 (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, 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:** POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种聚酰胺树脂组合物及其制备方法

(57) **Abstract:** Disclosed are a polyamide resin composition and a preparation method therefor. The polyamide resin composition comprises the following components in parts by weight: 15-60 parts of a polyamide resin; 0.1-5 parts of a metal salt compound; 35-80 parts of a ketone carbonyl polymer. The present invention is selected from a compound containing ketone units having an alternating structure of olefin-derived comonomer repeating units and carbon monoxide-derived repeating units, the ketone carbonyl content of the ketone carbonyl polymer being 15wt%-80wt%, preferably 30wt%-80wt%, the number average molecular weight being greater than or equal to 1×10^4 and less than or equal to 3×10^5. The metal element of the metal salt compound is selected from at least one in groups IA-IIA and groups IB-IIB, and the anions paired with the metal ions are selected from at least one of halogen ions and acetate ions. The polyamide resin composition has advantages such as excellent long-term thermo-oxidative aging resistance, excellent hydro-thermal aging resistance under conditions of 85°C and 90% relative humidity, and low costs.

(57) 摘要: 本发明公开了一种聚酰胺树脂组合物及其制备方法。聚酰胺树脂组合物，按重量份计，包括以下组分：15-60份聚酰胺树脂；0.1-5份金属盐化合物；35-80份酮羰基聚合物。本发明选自含有衍生自烯属共聚单体重复单元和衍生自一氧化碳重复单元交替结构的酮单元的化合物，酮羰基聚合物的酮羰基含量为15wt%-80wt%，优选为30wt%-80wt%，数均分子量大于等于1×10^4，小于等于3×10^5。金属盐化合物的金属元素选自第I-II主族，第I-II副族中的至少一种，其中与金属离子配对的阴离子选自卤素离子、醋酸根离子中的至少一种。本发明制备得到的聚酰胺树脂组合物具有优良的耐长期热氧老化性能、85℃和90%相对湿度条件下优良的耐湿热老化性能以及成本低廉等优点。

WO 2019/137302 A1

[见续页]

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, 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))。

一种聚酰胺树脂组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子化学技术领域，尤其是涉及一种聚酰胺树脂组合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚酰胺由于具有优异的机械性能、耐化学品性、可加工性、耐热氧老化性能，使它们常用于对工作环境要求比较苛刻的电子电器、机动车行业，其中以机动车发动机周边的应用尤为常见。在机动车领域出现的对材料的耐高温需求越来越明显，这是基于汽车发动机周边区域的温度通常高于 150℃，尤其是涡轮增压进气方式的发动机，温度甚至高于 180℃乃至 200℃以上的高温。由于聚酰胺组合物常用于该使用温度下，在长时间暴露之后的机械性能通常会降低，该现象称为热老化。为业内所共知的，通过添加热稳定剂也称为抗氧剂可提高聚酰胺组合物的耐热氧老化性能，包括单独添加或复配添加铜盐、受阻酚、多芳香胺、受阻胺、亚磷酸酯、硫酯等提高聚酰胺组合物的热氧老化性能。

[0003] 中国专利 CN105440646 A 公开了一种耐热氧老化的聚酰胺树脂组合物，其使用了酮羰基聚合物和多元醇为主要功能性成分，具有良好的热稳定性能，经 85℃和 85%相对湿度的条件下处理 7 天，没有出现析出泛白现象。但是多元醇添加量大，成本高。并且，其在更严苛的测试条件（85℃和 90%相对湿度）下处理 14 天，其耐热氧老化性能就会逐渐下降，延长至 21 天，发现其耐热氧老化性能会大幅下降，是因为其在该条件下的长期耐湿热老化性能较差。因此，限制了其应用范围。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术缺陷，本发明的首要目的是提供一种具有优良的耐长期热氧老化性能、优良的 85℃和 90%相对湿度条件下的长期耐湿热老化性能以及成本低廉的聚酰胺树脂组合物及其制备方法。

[0005] 本发明是通过以下技术方案实现的：

所述的聚酰胺树脂组合物，按重量份计，包括以下组分：

聚酰胺树脂 15-60 份；

金属盐化合物 0.1-5 份；

酮羰基聚合物 35-80 份。

[0006] 优选的，按重量份计，包括以下组分：

聚酰胺树脂 15-60 份；

金属盐化合物 0.5-5 份；

酮羰基聚合物 35-80 份。

[0007] 所述的酮羰基聚合物选自含有衍生自烯属共聚单体重复单元和衍生自一氧化碳重复单元交替结构的酮单元的化合物；所述烯属共聚单体选自乙烯、丙烯、丁烯、己烯、辛烯、癸烯、十二烯、十四烯、十六烯、十八烯中的一种或几种；优选为乙烯和/或丙烯。

[0008] 基于酮羰基聚合物的总重量，根据元素分析法测得酮羰基聚合物的酮羰基含量为15wt%-80wt%，优选为 30wt%-80wt%。

[0009] 所述的元素分析法测得酮羰基聚合物的酮羰基含量的测试方法：

使用合适的溶剂将酮羰基聚合物从聚酰胺树脂组合物中分离提取，合适的溶剂选自甲苯、二甲苯、甲酸、乙酸、甲醇、正丁醇、氯仿、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜中的一种或多种，将聚酰胺树脂组合物溶解或溶胀，得到酮羰基聚合物的溶液或沉淀物，将得到的溶液或沉淀物进行多次溶解并选择减压旋转蒸馏，获得酮羰基聚合物精提物；

酮羰基聚合物精提物，使用选自甲苯、二甲苯、甲酸、乙酸、甲醇、正丁醇、氯仿、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜中的一种或多种的色谱级溶剂，配置 2mg/ml-10mg/ml 的酮羰基聚合物溶液，待充分溶解后过滤，超声波对溶液及流动相脱除气泡；再将配置好的溶液进行元素分析法测试；

通过元素分析法可以测得碳元素、氧元素和氢元素所占比例，其中氧元素来源于羰基氧，其测得比例为 ω_{oxygen}，酮羰基聚合物的酮羰基含量根据式 I 计算可得：

$$\omega = \omega_{oxygen} \times M_{CO} / M_{O} \qquad \text{式 I}$$

其中，M_{CO} 为酮羰基的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）[M_{CO}=28.01]；

M_{O} 为氧原子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）[M_{O}=15.99]。

[0010] 其中，酮羰基聚合物具有大于等于 1×10^4 的数均分子量，具有小于等于 3×10^5 的数均分子量。当酮羰基聚合物的数均分子量小于 1×10^4，会影响组合物的机械性能，尤其是拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度、弯曲模量等。当酮羰基聚合物的数均分子量大于 3×10^5，超高的分子量使加工过程粘度过高，不利于改善混合效果。

[0011] 所述的金属盐化合物的金属元素选自第 I-II 主族，第 I-II 副族中的至少一种，与金属离子配对的阴离子选自卤素离子、氢氧根离子、碳酸根离子、硝酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、醋酸根离子中的至少一种；优选的，所述的金属离子选自锂离子、钠离子、钾离子、钙离子、锌离子、铜离子中的至少一种，所述的阴离子选自卤素离子、醋酸根离子中

的至少一种；更优选的，金属离子选自锂离子、锌离子中的至少一种，阴离子选自氯离子、醋酸根离子中的至少一种。

[0012] 所述聚酰胺树脂由二元胺和二元酸逐步缩聚而成，或由内酰胺开环聚合而成，或由氨基酸逐步缩聚而成，或由二元胺、二元酸、内酰胺、氨基酸中的组分共聚而成；选自PA46、PA66、PA6、PA11、PA12、PA610、PA612、PA1010、PA1012、PA1212、PA4T、PA6T、PA9T、PA10T、PA6I、PAMXD6、PA6I、PA66/6、PA6/66、PA6T/6I、PA6T/66 中的一种或几种；优选为 PA66、PA6、PA610、PA612、PA1010、PA11、PA12、PA66/6 中的一种或几种；更优选为PA66、PA6、PA610、PA612、PA1010。

[0013] 所述的聚酰胺树脂组合物还包括 0-60 重量份的填充剂；所述填充剂选自纤维状填充剂、非纤维状填充剂中的至少一种；所述纤维状填充剂选自玻璃纤维、碳纤维、有机纤维、玄武岩纤维、竹纤维、麻纤维、纤维素纤维、芳纶纤维中的至少一种；所述非纤维状填充剂选自氧化铝、炭黑、粘土、磷酸锆、高岭土、碳酸钙、铜、硅藻土、石墨、云母、硅石、二氧化钛、沸石、滑石、硅灰石、玻璃珠、玻璃粉末中的至少一种。所述填充剂选自直径为 7μm-20μm 的玻璃短切纤维、直径为 7μm-20μm 玻璃长纤维中的至少一种。

[0014] 所述的聚酰胺树脂组合物还包括 0-10 重量份的添加剂；所述添加剂选自热稳定剂、抗氧剂、成核剂、抗静电剂、发泡剂、润滑剂、增塑剂、颜料中的至少一种。

[0015] 所述热稳定剂为含铜复合物，更优选地，含铜复合物为一价和/或二价铜的卤化物和/或有机螯合物与卤化钾的复合物，最优选地，含铜复合物为一价铜碘化物和碘化钾的复合物。

[0016] 所述抗氧剂包括仲芳胺、受阻胺、受阻酚、亚磷酸酯、硫酯化合物及它们的混合物。

[0017] 更优选地，所述仲芳胺为4,4'-二(苯基异丙基)二苯胺（CAS：10081-67-1）。

[0018] 更优选地，所述的受阻胺为聚｛[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]]-1,3,5-三嗪-2,4-双[(2,2,6,6,-四甲基-哌啶基)亚氨基]-1,6-己二撑[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]｝（CAS：70624-18-9）。

[0019] 更优选地，所述受阻酚为 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷（CAS：1843-03-4），1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰尿酸（CAS：27676-62-6），4,4'-亚丁基双(6-叔丁基间甲酚)（CAS：85-60-9），β-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯（CAS：2082-79-3），四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯（CAS：6683-19-8），3,9-双[1,1-二甲基-2-[(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷

（CAS：90498-90-1）和 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯（CAS：1709-70-2）中的至少一种；

更优选地，所述亚磷酸酯为双十八烷基季戊四醇双亚磷酸酯（CAS：3806-34-6），双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二磷酸酯（CAS：80693-00-1），2-2’-亚甲基双（4，6-二丁基-苄基）-2-乙基已基亚磷酸酯（CAS：126050-54-2），亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯（CAS：31570-04-4），亚磷酸三壬基苯酯（CAS：26523-78-4）和 4,4'-对开异丙基二苯基 C12-15-醇亚磷酸酯（CAS：96152-48-6）中的至少一种；

更优选地，所述硫酯化合物为季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)（CAS：29598-76-3）。

[0020] 所述聚酰胺树脂组合物的制备方法，包括以下步骤：

1）将聚酰胺树脂干燥至水分含量低于 1500ppm；

2）按照配比将干燥后的聚酰胺树脂、金属盐化合物、酮羰基聚合物、填充剂、添加剂共混，然后经过双螺杆挤出机在 220℃-280℃的温度挤出、冷却、造粒即得。

[0021] 上述聚酰胺树脂组合物在发动机引擎罩以下部件、增压空气冷却器、油底壳、节温器、汽缸盖、谐振器、消声器、进气歧管、触媒转换器外壳、中冷器进气端、发动机冷却系统、水室端槽、中冷器、风扇、护风圈等汽车零部件中的应用。

[0022] 本发明的有益效果是：

本发明通过添加含有特定酮羰基含量的酮羰基聚合物以及金属盐化合物制备得到的聚酰胺树脂组合物，该制备得到的聚酰胺树脂组合物具有优良的耐长期热氧老化性能、85℃和 90%相对湿度条件下优良的长期耐湿热老化性能以及成本低廉等优点，能适应更多的严苛环境。

具体实施方式

[0023] 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。

[0024] 实施例与对比例实验所用的原料为以下原料，但不限于以下原料：

聚酰胺树脂：PA66：商品名为 PA66 27AEXX，熔点为 263℃，购自罗地亚；

酮羰基聚合物：自制，共聚单体选自乙烯:丙烯=1:1，制备方法参照专利公开号 CN1035120A；

氯化锂，购自 Sigma-Aldrich；

醋酸锂，购自 Sigma-Aldrich；

醋酸锌，购自 Sigma-Aldrich；

玻璃纤维：EC11-3.0，直径 10um，产自台湾必成公司；

Cu Complex：含铜复合物，8 份碘化钾和 1 份碘化铜的混合物； 黑颜料 A：炭黑，HIBLACK 600L，购自 Orion； 黑颜料 B：苯胺黑，L0080，购自巴斯夫；

二（三羟甲基）丙烷：购自 Sigma-Aldrich；

二季戊四醇：购自 Sigma-Aldrich；

实施例 1-20 及对比例 1-6：

聚酰胺树脂组合物的制备：

根据表 1 将干燥后的聚酰胺树脂、金属盐化合物、酮羰基聚合物、填充剂及添加剂共混，然后经过双螺杆挤出机在 220℃-280℃的温度挤出、冷却、造粒即得聚酰胺树脂组合物。

[0025] 各性能测试方法：

（1）酮羰基聚合物的数均分子量测试方法：酮羰基聚合物，使用选自甲苯、二甲苯、甲酸、乙酸、甲醇、正丁醇、氯仿、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜中的一种或多种的色谱级溶剂，配置 2mg/ml-10mg/ml 的酮羰基聚合物溶液，待充分溶解后过滤，超声波对溶液及流动相脱除气泡，并确保注射器及冲洗阀等仪器构造不含气泡，将该溶液进样，并通过凝胶渗透色谱可以测得酮羰基聚合物的数均分子量。

[0026] （2）拉伸强度测试方法：根据 ISO 527-2/1A，通过将树脂组合物模制成型，制备的 4mm 厚、10mm 宽的测试棒，测试速度为 5mm/min，测试 23℃在空气中的拉伸强度（TS）（至少 5 个相同组成和形状样品测试结果的平均值）。

[0027] （3）拉伸强度保持率测试方法 1（TS 保持率 1）：根据 ISO 527-2/1A，通过模制成型制备的厚度 4mm、宽度 10mm 测试棒，测试速度 5mm/min，测试 23℃在空气中的老化前及老化后拉伸强度（TS）（至少 5 个相同组成和形状样品测试结果的平均值），得到老化前的拉伸强度 $T_{initial}$。热空气老化使用热老化箱，调节温度为 150℃进行，在达到老化时间 1000h 后样品从老化箱取出，冷却至室温后用铝箔袋热密封，防止在评价力学性能之前吸收任何湿气，测试速度 5mm/min，测试温度 23℃的拉伸强度（TS）（至少 5 个相同组成和形状样品测试结果的平均值），得到老化后的拉伸强度 T_{aging}。与老化前的对应力学性能比较，计算出拉伸强度的保持率，并以百分比表示，记为老化后 TS 保持率 R1，R1 的计算如下：

$$R1 = \frac{T_{aging}}{T_{initial}} \times 100\%$$

式中 T_{aging} 及 $T_{initial}$ 分别是老化后及老化前拉伸强度。

[0028] （4）拉伸强度保持率测试方法 2（TS 保持率 2）：根据 ISO 527-2/1A，通过模制成型制备的厚度 4mm、宽度 10mm 测试棒，测试速度 5mm/min，测试 23℃在空气中的老化前的拉伸强度（TS）（至少 5 个相同组成和形状样品测试结果的平均值），得到老化前的拉伸强

度 $T_{initial}$。将测试棒放置于 85%相对湿度和 90℃条件下的环境舱中，21 天后，将测试棒从舱中取出，再使用热老化箱，调节温度为 150℃进行，在达到老化时间 1000h 后样品从老化箱取出，冷却至室温后用铝箔袋热密封，防止在评价力学性能之前吸收任何湿气，测试速度 5mm/min，测试温度 23℃的拉伸强度（TS）（至少 5 个相同组成和形状样品测试结果的平均值），得到老化后的拉伸强度 T_{aging}。与老化前的对应力学性能比较，计算出拉伸强度的保持率，并以百分比表示，记为老化后 TS 保持率 R2，R2 的计算如下：

$$R2 = \frac{T_{aging}}{T_{initial}} \times 100\%$$

式中 T_{aging} 及 $T_{initial}$ 分别是老化后及老化前拉伸强度。

[0029] （5）酮羰基聚合物酮羰基含量的测试方法：酮羰基聚合物，使用选自甲苯、二甲苯、甲酸、乙酸、甲醇、正丁醇、氯仿、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜中的一种或多种的色谱级溶剂，配置 2mg/ml-10mg/ml 的酮羰基聚合物溶液，待充分溶解后过滤，超声波对溶液及流动相脱除气泡；再将配置好的溶液进行元素分析法测试；

通过元素分析法可以测得碳元素、氧元素和氢元素所占比例，其中氧元素来源于羰基氧，其测得比例为 ω_{oxygen}，酮羰基聚合物的酮羰基含量根据式 I 计算可得：

$$\omega = \omega_{oxygen} \times M_{CO} / M_{O} \qquad \text{式 I}$$

其中，M_{CO} 为酮羰基的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）[M_{CO}=28.01]；

M_{O} 为氧原子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）[M_{O}=15.99]。

[0030] 表 1: 实施例 1-20 聚酰胺树脂组合物配方及性能测试结果（重量份）

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	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		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
酰胺基聚合物	酰胺基聚合物	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	酰胺基含量（wt%）	50	50	50	50	50	50	50	50	15	30
	数均分子量（×10⁴）	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8
玻璃纤维		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
金属盐化合物	醋酸锌	0.1	0.3	1.5	2.5	5.0	-	-	0.5	1.5	1.5
	醋酸锂	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-
	氯化锂	-	-	-	-	-	-	1.5	1.0	-	-
添加剂	润滑剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Cu Complex	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	黑颜料 A	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	黑颜料 B	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
初始拉伸强度(MPa)		123	124	125	128	130	124	124	124	120	122
TS 保持率 1(%)		81	83	87	87	88	86	87	89	79	84
TS 保持率 2(%)		80	82	86	87	87	85	86	88	78	84

续表 1

		实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
聚酰胺树脂		40	40	40	40	40	40	40	40	15	60
酮羰基聚合物	酮羰基聚合物	60	60	60	60	60	35	50	80	60	60
	酮羰基含量（wt%）	45	80	50	50	50	50	50	50	50	50
	数均分子量（$\times 10^4$）	9.8	9.8	1	17	30	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8
玻璃纤维		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
金属盐化合物	醋酸锌	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	醋酸锂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	氯化锂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剂	润滑剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Cu Complex	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	黑颜料 A	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	黑颜料 B	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
初始拉伸强度(MPa)		123	125	119	124	126	143	130	115	131	122
TS 保持率 1(%)		85	88	81	86	85	88	86	89	87	87
TS 保持率 2(%)		84	87	79	85	85	87	85	88	87	87

表 2：对比例 1-6 聚酰胺树脂组合物配方及性能测试结果（重量份）

		对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6
聚酰胺树脂		40	40	40	8	40	40
酮羰基聚合物	酮羰基聚合物	60	-	-	55	60	60
	酮羰基含量（wt%）	50	-	-	70	5	50
	数均分子量（$\times 10^4$）	9.8	-	-	10.5	9.8	0.5
玻璃纤维		30	30	30	35	30	30
醋酸锌		-	1.5	-	-	1.5	1.5
二（三羟甲基）丙烷		-	-	-	2	-	-
二季戊四醇		-	-	-	4	-	-
添加剂	润滑剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Cu Complex	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	黑颜料 A	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	黑颜料 B	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
初始拉伸强度 (MPa)		120	193	200	134	118	116
TS 保持率 1 (%)		72	75	70	95	74	74
TS 保持率 2 (%)		72	74	69	69	73	74

从表 1、表 2 的数据可以看出：在 15-60 份聚酰胺树脂；0.1-5 份金属盐化合物；35-80 份酮羰基聚合物的范围内，聚酰胺树脂组合物的 TS 保持率 1 达到 79-89%；而且，TS 保持率 2 相对于 TS 保持率 1 最多下降 2%。相比之下，对比例 4 的 TS 保持率 2 相对于 TS 保持率 1 下降了 26%。因此，酮羰基聚合物配合金属盐化合物的耐热氧老化和 85℃和 90%相对湿度条件下长期耐湿热老化性能强，可以在更多复杂、严苛的环境下使用。

权 利 要 求 书

1. 一种聚酰胺树脂组合物，其特征在于，按重量份计，包括以下组分：

聚酰胺树脂 15-60 份；

金属盐化合物 0.1-5 份；

酮羰基聚合物 35-80 份。

2. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺树脂组合物，其特征在于，按重量份计，包括以下组分：

聚酰胺树脂 15-60 份；

金属盐化合物 0.5-5 份；

酮羰基聚合物 35-80 份。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种聚酰胺树脂组合物，其特征在于，所述的酮羰基聚合物选自含有衍生自烯属共聚单体重复单元和衍生自一氧化碳重复单元交替结构的酮单元的化合物；所述烯属共聚单体选自乙烯、丙烯、丁烯、己烯、辛烯、癸烯、十二烯、十四烯、十六烯、十八烯中的一种或几种；优选为乙烯和/或丙烯。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的聚酰胺树脂组合物，其特征在于，所述的酮羰基聚合物，基于酮羰基聚合物的总重量，根据元素分析法测得酮羰基聚合物的酮羰基含量为 15wt%-80wt%，优选为 30wt%-80wt%。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的一种聚酰胺树脂组合物，其特征在于，所述的酮羰基聚合物的数均分子量大于等于 1×10^4，小于等于 3×10^5。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种聚酰胺树脂组合物，其特征在于，所述的金属盐化合物的金属元素选自第 I-II 主族，第 I-II 副族中的至少一种，与金属离子配对的阴离子选自卤素离子、氢氧根离子、碳酸根离子、硝酸根离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、醋酸根离子中的至少一种；优选的，所述的金属离子选自锂离子、钠离子、钾离子、钙离子、锌离子、铜离子中的至少一种，所述的阴离子选自卤素离子、醋酸根离子中的至少一种；更优选的，金属离子选自锂离子、锌离子中的至少一种，阴离子选自氯离子、醋酸根离子中的至少一种。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚酰胺树脂组合物，其特征在于，所述聚酰胺树脂由二元胺和二元酸逐步缩聚而成，或由内酰胺开环聚合而成，或由氨基酸逐步缩聚而成，或由二元胺、二元酸、内酰胺、氨基酸中的组分共聚而成；选自 PA46、PA66、PA6、PA11、PA12、PA610、PA612、PA1010、PA1012、PA1212、PA4T、PA6T、PA9T、PA10T、PA6I、PAMXD6、PA6I、PA66/6、PA6/66、PA6T/6I、PA6T/66 中的至少一种；优选为 PA66、PA6、PA610、PA612、PA1010、PA11、PA12、PA66/6 中的至少一种；更优选为 PA66、PA6、PA610、PA612、PA1010 中的至少一种。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚酰胺树脂组合物，其特征在于，所述的聚酰胺树脂组合物还包括 0-60 重量份的填充剂；所述填充剂选自纤维状填充剂、非纤维状填充剂中的至少一种；所述纤维状填充剂选自玻璃纤维、碳纤维、有机纤维、玄武岩纤维、竹纤维、麻纤维、纤维素纤维、芳纶纤维中的至少一种；所述非纤维状填充剂选自氧化铝、炭黑、粘土、磷酸锆、高岭土、碳酸钙、铜、硅藻土、石墨、云母、硅石、二氧化钛、沸石、滑石、硅灰石、玻璃珠、玻璃粉末中的至少一种。

9. 根据权利要求 8 所述的聚酰胺树脂组合物，其特征在于，所述填充剂选自直径为 7μm-20μm 的玻璃短切纤维、直径为 7μm-20μm 玻璃长纤维中的至少一种。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚酰胺树脂组合物，其特征在于，所述的聚酰胺树脂组合物还包括 0-10 重量份的添加剂；所述添加剂选自热稳定剂、抗氧剂、成核剂、抗静电剂、发泡剂、润滑剂、增塑剂、颜料中的至少一种。

11. 一种包含权利要求 1-10 任一项所述聚酰胺树脂组合物的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

1）将聚酰胺树脂干燥至水分含量低于 1500ppm；

2）按照配比将干燥后的聚酰胺树脂、金属盐化合物、酮羰基聚合物、填充剂、添加剂共混；

3）经过双螺杆挤出机在 220℃-280℃的温度挤出、冷却、造粒即得。

12. 权利要求 1-11 任一项所述的聚酰胺树脂组合物的应用，其特征在于，所述的聚酰胺树脂组合物在发动机引擎罩以下部件、增压空气冷却器、油底壳、节温器、汽缸盖、谐振器、消声器、进气歧管、触媒转换器外壳、中冷器进气端、发动机冷却系统、水室端槽、中冷器、风扇、护风圈等汽车零部件中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/070354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 77/06(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i; C08K 13/04(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i; C08K 3/16(2006.01)i; C08K 5/098(2006.01)i; C08K 5/053(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)

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, EPODOC, WPI: 聚酰胺, 尼龙, 金属, 酮, 热塑性树脂组合物, polyamide, PA, nylon, metal, ketone, thermoplastic resin composition

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 108329687 A (KINGFA SCIENCE AND TECH CO., LTD.) 27 July 2018 (2018-07-27) see claims 1-12	1-12
X	CN 105219070 A (KINGFA SCIENCE & TECHNOLOGY CO. ET AL.) 06 January 2016 (2016-01-06) see description, embodiment 14, and paragraphs [0014], [0016]-[0018], [0020] and [0021]	1-3, 6-9, 11 and 12
Y	CN 105219070 A (KINGFA SCIENCE & TECHNOLOGY CO. ET AL.) 06 January 2016 (2016-01-06) see description, embodiment 14, and paragraphs [0014], [0016]-[0018], [0020] and [0021]	4, 5, 10
Y	CN 105440646 A (TIANJIN KINGFA NEW MAT CO., LTD. ET AL.) 30 March 2016 (2016-03-30) see description, paragraphs [0007]-[0011] and [0018]	4, 5, 10
Y	JP 0873651 A (SUMITOMO BAKELITE CO.) 19 March 1996 (1996-03-19) see entire description	1-12
Y	JP 2006291117 A (KRATON JSR ELASTOMERS KK) 26 October 2006 (2006-10-26) see abstract	1-12

☐ 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
26 March 2019	**03 April 2019**
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 Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/070354

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108329687	A	27 July 2018	None			
CN	105219070	A	06 January 2016	None			
CN	105440646	A	30 March 2016	CN	105440646	B	11 August 2017
JP	0873651	A	19 March 1996	JP	H0873651	A	19 March 1996
JP	2006291117	A	26 October 2006	JP	5430817	B2	05 March 2014

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2019/070354

A. 主题的分类

C08L 77/06(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i; C08K 13/04(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i; C08K 3/16(2006.01)i; C08K 5/098(2006.01)i; C08K 5/053(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)

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、EPODOC、WPI:聚酰胺，尼龙，金属，酮，热塑性树脂组合物，polyamide, PA, nylon, metal, ketone, thermoplastic resin composition

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	CN 108329687 A (KINGFA SCIENCE AND TECH CO LTD) 2018年 7月 27日 (2018-07-27) 参见权利要求1-12	1-12
X	CN 105219070 A (KINGFA SCIENCE & TECHNOLOGY CO等) 2016年 1月 6日 (2016-01-06) 参见说明书实施例14、[0014]、[0016]至[0018]、[0020]和[0021]段	1-3、6-9、11和12
Y	CN 105219070 A (KINGFA SCIENCE & TECHNOLOGY CO等) 2016年 1月 6日 (2016-01-06) 参见说明书实施例14、[0014]、[0016]至[0018]、[0020]和[0021]段	4、5、10
Y	CN 105440646 A (TIANJIN KINGFA NEW MAT CO LTD等) 2016年 3月 30日 (2016-03-30) 参见说明书第[0007]-[0011]、[0018]段	4、5、10
Y	JP 0873651 A (SUMITOMO BAKELITE CO) 1996年 3月 19日 (1996-03-19) 参见说明书全文	1-12
Y	JP 2006291117 A (KRATON JSR ELASTOMERS KK) 2006年 10月 26日 (2006-10-26) 参见说明书摘要	1-12

☐ 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
2019年 3月 26日	2019年 4月 3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 刘晓静 电话号码 62084525

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/070354

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	108329687	A	2018年 7月 27日	无			
CN	105219070	A	2016年 1月 6日	无			
CN	105440646	A	2016年 3月 30日	CN	105440646	B	2017年 8月 11日
JP	0873651	A	1996年 3月 19日	JP	H0873651	A	1996年 3月 19日
JP	2006291117	A	2006年 10月 26日	JP	5430817	B2	2014年 3月 5日