

(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
2022 年 5 月 12 日 (12.05.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/095360 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 77/06 (2006.01) *C08K 13/04* (2006.01)
C08L 33/26 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C08L 39/00 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/090741

(22) 国际申请日: 2021 年 4 月 28 日 (28.04.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202011225211.7 2020 年 11 月 5 日 (05.11.2020) 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: 郭唐华 (GUO, Tanghua); 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)。钱志军 (QIAN, Zhijun); 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)。唐宇航 (TANG, Yuhang); 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: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT AND TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦 B 塔 4416 室, Guangdong 510620 (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, IT, 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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) Title: SELF-ASSEMBLED NETWORK POLYAMIDE COMPOSITION AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种自组装网络聚酰胺组合物及其制备方法和应用

(57) Abstract: Provided are a self-assembled network polyamide composition and a preparation method therefor and an application thereof. The composition comprises the following components in parts by weight: 30-90 parts of a polyamide resin, 5-20 parts of a cationic polymer, 1-5 parts of montmorillonite, 0-40 parts of a reinforcing material, and 0.1-1 part of a processing aid. The polyamide composition has an ultralow water absorption rate and a high performance retention rate after water absorption, and can be applied to preparation of part products of electronics, electrical appliances, or electrical products.

(57) 摘要: 提供了一种自组装网络聚酰胺组合物及其制备方法和应用, 所述组合物包括如下按重量份计算的组分: 聚酰胺树脂 30~90 份; 阳离子聚合物 5~20 份; 蒙脱土 1~5 份; 增强材料 0~40 份; 加工助剂 0.1~1 份。上述聚酰胺组合物具有超低吸水率以及吸水后性能保持率高, 可以应用在制备电子、电器或电工产品的零部件制品中。



WO 2022/095360 A1

一种自组装网络聚酰胺组合物及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及工程塑料技术领域，更具体地，涉及一种自组装网络聚酰胺组合物及其制备方法和应用。

背景技术

聚酰胺（PA）是一种综合性能优良的工程塑料，半透明或不透明乳白色结晶形聚合物，具有可塑性。能耐酸、碱、大多数无机盐水溶液、卤代烷、烃类、酯类、酮类等腐蚀，易溶于苯酚、甲酸等极性溶剂。具有优良的耐磨性、自润滑性，耐热性，耐油性、机械强度较高，广泛应用于汽车、建筑、电子电器和家电等行业。

但是聚酰胺中含有极性的-NH-CO-键，容易与水分子形成氢键，这就导致了PA吸水率较大，导致制品的尺寸稳定性较差。

中国专利（CN107474529A）公开了一种吸水率低、尺寸稳定性高的玻纤增强蒙脱土改性尼龙复合材料及其制备方法，具体公开了蒙脱土改性尼龙复合物、玻璃纤维、抗氧剂和润滑剂，其中蒙脱土是降低复合物的吸水率，但是单一使用蒙脱土的吸水率还是比较高，不能应用于对吸水率和尺寸稳定性要求更高的产品。

因此，目前聚酰胺吸水率高的问题依然没有得到很好的解决，急需开发一种吸水率低的聚酰胺组合物尤为迫切。

发明内容

本发明的目的在于克服上述现有技术吸水率低、吸水后性能保持率低的缺陷，提供一种自组装网络聚酰胺组合物。

本发明的另一目的在于提供所述自组装网络聚酰胺组合物的制备方法。

本发明的另一目的在于提供所述自组装网络聚酰胺组合物的应用。

本发明的上述目的通过以下技术方案实现：

一种自组装网络聚酰胺组合物，包括如下按重量份计算的组分：

聚酰胺树脂 30~90 份；

阳离子聚合物 5~20 份；

蒙脱土 1~5 份；
增强材料 0~40 份；
加工助剂 0.1~1 份。

本发明利用蒙脱土表面带负电的硅酸盐片层与阳离子聚合物能够通过电荷静电力相互作用自组装形成三维网络结构；其中蒙脱土的硅酸盐片层结构提供了超大表面积能够与阳离子聚合物形成的超大薄膜结构有效阻止水汽渗透，降低了聚酰胺的吸水率，从而提高了尺寸稳定性，初始机械性能影响小，吸水后性能保持率提高。

优选地，所述阳离子聚合物与所述蒙脱土的质量比优选为 (1~10):1，如果两者质量比低于 1:1，蒙脱土的比例太高，虽然吸水率能够降低，但是其组合物的韧性会下降；如果两者质量比高于 10:1，蒙脱土的含量变少，导致形成三维网络结构的表面积小，影响吸水率，但是其吸水率依然保持在 2% 以内，当两者质量比高于 20:1，吸水率会明显下降。

优选地，所述阳离子聚合物与所述蒙脱土的质量比优选为 (2~6):1。

所述阳离子聚合物是指主链上有阳离子基团的聚合物，包括但不限于聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚脒，聚乙烯胺、阳离子聚丙烯酰胺。阳离子聚丙烯酰胺是丙烯酰胺均聚物或与其他单体共聚而得聚合物的统称。由于阳离子聚丙烯酰胺结构单元中含有酰胺键易形成氢键、使其具有良好的水溶性和很高的化学活性，易通过接枝或交联得到支链或网状结构的多种改性物。

优选地，所述阳离子聚合物优选为阳离子聚丙烯酰胺。

所述聚酰胺树脂是指作为主链中具有酰胺键(—NHCO—)的聚合物。包括但不限于如下种类的聚酰胺树脂：通过至少一种脂肪族二元羧酸与脂肪族或环或脂环族或芳基脂肪族的二元胺缩聚作用获得的聚酰胺，例如 PA66、PA610、PA612、PA1010、PA106、PA1212、PA46、MXD6、PA92、PA102；至少一种芳香族的二元羧酸与脂肪族或芳香族的二元胺之间的缩聚作用获得的聚酰胺，例如以下类型的聚对苯二甲酰胺类，如 PA9T、PA10T、PA11T、PA12T、PA13T 或 PA6T/MT、PA6T/6I、PA6T/66、PA66/6T，以下类型的聚间苯二甲酰胺类，如 PA6I、PA6I/6T，以下类型的聚萘亚甲基酰胺类，如 PA10N、PA11N、PA12N。本发明的聚酰胺树脂还可以选自通过将至少一种氨基酸或内酰胺与其本身进行缩聚而获得的聚酰胺，对于这种氨基酸有可能的是通过内酰胺环的水解打开而产生，如 PA6、PA7、

PA11、PA12 或 PA13 或者其共混物以及其(共)聚酰胺树脂, 共聚酰胺树脂的类型包括聚酰胺 6/66、聚酰胺 6/11、聚酰胺 6/12 以及聚酰胺 11/12。

所述蒙脱土是一种硅酸盐的天然矿物, 为膨润土矿的主要矿物组分。蒙脱土一般含 Al_2O_3 16.54%; MgO 4.65%; SiO_2 50.95%, 结构式为 $(\text{Al}, \text{Mg})_2 (\text{SiO}_{10}) (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。单斜晶系, 多位微晶, 集合体呈土状、球粒等状。白色微带浅灰色, 含杂质时呈浅黄、浅绿、浅蓝色, 土状光泽或无光泽, 有滑感。加水后其体积可膨胀数倍, 并变成糊状物, 受热脱水后体积收缩。具有很强的吸附能力和阳离子交换性能, 主要产于火山凝灰岩的风化壳中。蒙脱土(包括钙基、钠基、钠-钙基、镁基蒙脱土)经剥片分散、提纯改型、超细分级、特殊有机复合得到平均晶片厚度小于 25 nm, 表面带负电的硅酸盐片层。

优选地, 所述蒙脱土为钙基蒙脱土、钠基蒙脱土、镁基蒙脱土或钠-钙基蒙脱土中一种。

优选地, 所述增强材料优选为纤维填充剂、纳米填充剂或微粒填充剂中一种。

所述纤维填充剂为玻璃纤维、碳纤维或有机纤维。

所述微粒填充剂: 粒径为 1000 nm 以上的填充剂, 如磷酸铁、高岭土、碳酸钙、硅藻、石墨、云母、碳黑、沸石、滑石、硅灰石。

所述纳米填充剂: 纳米氧化铜、银纳米颗粒、二氧化硅、二氧化钛、碳纳米管。

优选地, 所述增强材料为玻璃纤维; 包括短切原丝 A-、短切原丝 E-、短切原丝 C-、短切原丝 D-、短切原丝 S-或短切原丝 R-玻璃纤维。

优选地, 所述加工助剂还包括抗氧剂或润滑剂中至少一种。

所述抗氧剂是指能够提高聚酰胺热稳定性的一类助剂, 比较有代表性的是受阻酚化合物和亚磷酸酯化合物。术语“受阻酚化合物”根据其在领域中的惯用含义使用, 并且通常旨在表示本领域熟知的临位取代苯酚的衍生物, 尤其是(但不限于)二-叔丁基苯酚衍生物。“亚磷酸酯化合物”可以用式 $\text{P}(\text{OR})_3$ 表示, 而亚磷酸酯可以用式 $\text{P}(\text{OR})_2$ 表示, 其中每个 R 可以相同或不同并且典型地独立地选自下组, 该组由以下各项组成: C_{1-20} 烷基、 C_{3-22} 烯基、 C_{6-40} 环烷基、 C_{7-40} 亚环烷基、芳基、烷芳基或芳烷基部分。

所述润滑剂是一类高级脂肪酸酯。所述高级脂肪酸酯是指高级脂肪酸与醇的酯化物。其中, 从抑制熔融加工时的气体产生、抑制成型加工时在模具中的模垢

的观点考虑,优选碳原子数 8~40 的脂肪族羧酸与碳原子数 8~40 的脂肪族醇的酯。在此,作为高级脂肪酸,可以使用上述脂肪酸。作为脂肪族醇,不限于以下物质,例如:硬脂醇、山萘醇、月桂醇等。作为高级脂肪酸酯,不限于以下物质,例如:硬脂酸硬脂酯、山萘酸山萘酯等。

本发明还提供了所述自组装网络聚酰胺组合物的制备方法,包括如下步骤:

S1.称取聚酰胺树脂、阳离子聚合物、蒙脱土、增强材料、加工助剂,将上述材料投入混合机中混匀,得到预混物;

S2.将步骤 S1 中制备所得的预混物加入到挤出机中进行熔融挤出、后加工,最后得到组合物粒子。

所述熔融挤出过程包括组合物的熔融塑化、强烈的剪切分散、真空脱气、冷却定型。

所述自组装网络聚酰胺组合物在制备电子、电器、电工产品的零部件制品中的应用。

与现有技术相比,本发明的有益效果是:

本发明提供一种自组装网络聚酰胺组合物,蒙脱土与阳离子聚合物配伍降低了所述组合物的吸水率,提高了尺寸稳定性。其中蒙脱土表面带负电的硅酸盐片层与阳离子聚合物通过电荷静电力相互作用,自组装形成三维网络结构,阻止水汽渗透。所述组合物的吸水率不高于 2%,初始机械性能影响小,吸水后性能保持率不低于 80%,可以应用在制备电子、电器或电工产品的零部件制品中。

具体实施方式

下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,但本发明的实施方式不限于此。

本发明所采用的试剂、方法和设备,如无特殊说明,均为本技术领域常规试剂、方法和设备。

以下实施例及对比例中采用的原料如下:

PA66: EP-158, 华峰集团;

阳离子聚合物A: 阳离子聚丙烯酰胺;

阳离子聚合物B: 聚二烯丙基二甲基氯化铵;

阳离子聚合物C: 聚脒;

阳离子聚合物D: 聚乙烯胺, 阳离子聚合物均为市售;

蒙脱土A：钠基蒙脱土，牌号AZ-180，江西伟普科技；

蒙脱土B：钙基蒙脱土，牌号Nanolin DK1，杭州西河化工有限公司；

增强材料：玻璃纤维，ECS10-03-568H，巨石集团；

加工助剂：润滑剂，TR044W，STRUKTOL Co.；

高岭土：TRANSLINK445，巴斯夫股份有限公司；

黏土：市售。

下面结合实施例来详细说明本发明的技术方案。

实施例和对比例均通过以下方法制备聚酰胺组合物，按照表1~4的重量比称取各组分；具体步骤如下：

S1.分别称取聚酰胺树脂、阳离子聚合物、蒙脱土、增强材料、加工助剂，将上述材料依次按照比例投入混合机中混匀，得到预混物；

S2.将步骤S1中制备所得的预混物加入到双螺杆挤出机中进行熔融挤出，设定挤出机温度段1~8区：180/190/210/220/220/220/220/230℃、后加工，最后得到组合物粒子。

表1 实施例1~5的聚酰胺组合物组分含量

组分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
聚酰胺	30	50	60	70	90
阳离子聚合物 A	10	10	10	10	10
蒙脱土	2	2	2	2	2
增强材料	30	30	30	30	30
润滑剂	1	1	1	1	1

表2 实施例6~10的聚酰胺组合物组分含量

组分	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
聚酰胺	50	50	50	50	50
阳离子聚合物 A	5	16	20	5	10
蒙脱土	2	2	2	5	1
增强材料	30	30	30	30	30
润滑剂	1	1	1	1	1

表3 实施例11~20的聚酰胺组合物组分含量

组分	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	实施 例 21
聚酰胺	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
阳离子 聚合物 A	10	10	10	10	5	20	—	—	—	20	10
阳离子 聚合物 B	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
阳离子 聚合物 C	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—
阳离子 聚合物 D	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—
蒙脱土 A	3	4	5	2	5	1	2	2	2	1	—
蒙脱土 B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
增强材 料	30	30	30	—	—	—	30	30	30	30	30
润滑剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

表4 对比例1~7的聚酰胺组合物组分含量

组分	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6	对比例 7
聚酰胺	50	50	50	50	50	50	50
阳离子聚 合物 A	—	10	—	10	10	10	10
蒙脱土	2	—	—	0.1	20	—	—
高岭土	—	—	—	—	—	2	—

黏土	—	—	—	—	—	—	2
增强材料	30	30	30	30	30	30	30
润滑剂	1	1	1	1	1	1	1

材料性能测试方法：

吸水率：按照ISO 62-1999标准准备100*100*2mm方板样品并在23℃，100%R.H.的条件下做吸水测试，吸水率=（吸水后重量-吸水前重量）/吸水前重量*100%；

拉伸强度：按照ISO 527-2-2012标准制备拉伸测试样条并测试；

吸水后拉伸强度保持率：吸水后拉伸强度/吸水前拉伸强度*100%

吸水尺寸变化率：按照上述做吸水实验，并测量吸水前后方板固定一边的边长尺寸，吸水尺寸变化率=（吸水后尺寸-吸水前尺寸）/吸水前尺寸*100%。

表5 性能测试结果

性能检测	23℃, 100%R.H 吸水率 /%	吸水前拉 伸强度 /MPa	吸水后拉 伸强度 /Mpa	吸水后拉 伸强度保 持率/%	吸水前尺 寸/mm	吸水后尺 寸/mm	吸水后 尺寸变 化率/%
实施例1	1.0	189	168	89	99.99	100.01	0.02
实施例2	1.1	188	165	88	99.99	100.03	0.04
实施例3	1.2	171	149	87	99.98	100.07	0.09
实施例4	1.3	155	133	86	99.98	100.12	0.14
实施例5	1.4	123	105	85	99.97	100.12	0.15
实施例6	1.2	190	167	88	99.99	100.02	0.04
实施例7	1.6	184	151	82	99.98	100.13	0.15
实施例8	1.5	188	160	85	99.99	100.15	0.16
实施例9	1.8	188	150	80	99.99	100.13	0.14
实施例10	1.8	182	146	80	99.98	100.16	0.18
实施例11	1.1	180	158	88	99.99	100.04	0.05
实施例12	1.1	176	151	86	99.99	100.05	0.06
实施例13	1.1	176	151	86	99.99	100.05	0.06
实施例14	1.9	78	62	82	99.89	100.14	0.25

实施例15	1.9	76	61	81	99.89	100.15	0.26
实施例16	2.0	75	60	80	99.89	100.27	0.29
实施例17	1.2	188	162	86	99.99	100.04	0.05
实施例18	1.2	186	160	86	99.99	100.04	0.05
实施例19	1.2	187	161	86	99.99	100.04	0.05
实施例20	2.0	181	145	80	99.98	100.17	0.28
实施例21	1.1	188	165	88	99.99	100.03	0.04
对比例1	4.9	188	103	55	99.98	100.23	0.25
对比例2	5.5	189	110	58	99.99	100.29	0.30
对比例3	4.8	178	101	57	99.99	100.21	0.22
对比例4	3.9	188	124	66	99.99	100.19	0.20
对比例5	2.1	100	50	50	99.99	100.18	0.19
对比例6	3.1	175	98	56	99.98	100.19	0.21
对比例7	3.0	172	95	55	99.98	100.19	0.21

本发明实施例 1~5，随着聚酰胺树脂的增多，其吸水率呈下降趋势，这是因为聚酰胺树脂本身就吸水，由于实施例 1~5 中加入了蒙脱土和阳离子聚合物，两者自组装形成三维网络结构能够有效减低吸水率，其吸水率依然保持较低水平，吸水后拉伸强度保持率高。

从实施例 2 和实施例 6~9 可知，实施例 2 和实施例 6 的吸水率要低于实施例 7~9，这是因为实施例 2 和实施例 6 的阳离子聚合物与蒙脱土够形成最佳的自组装网络结构，最大限度的降低聚酰胺树脂的吸水率。

从实施例 10~13 看，实施例 10 中蒙脱土的质量份数为 1 份，不能充分和阳离子聚合物自组装形成网络三维结构，但是吸水率依然保持较低，吸水率为 1.8%，随着蒙脱土的含量增加，蒙脱土能够充分与阳离子聚合物自组装形成三维网络结构，阻止大部分水汽渗透，吸水率为 1.1%且维持不变。

从实施例 14~16 看，当聚酰胺组合物中不加入玻璃纤维组分，其吸水率依然能保持 2%以内，阳离子聚合物和蒙脱土自组装形成的三维网络结构依然能够有效降低吸水率，且吸水后拉伸强度保持率不低于 80%。

实施例 16 和 20，当阳离子聚合物与蒙脱土的质量比为 20:1 时，蒙脱土的质

量相对较少，不能够充分和阳离子聚合物自组装形成三维网络结构，其吸水率要比阳离子聚合物与蒙脱土的质量比为（1~10）：1 范围内的要高，但是其吸水率依然保持在 2%，且吸水后拉伸强度保持率较高。

实施例17~19，在这三个实施例中分别采用聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚脒和聚乙烯胺替代阳离子聚丙烯酰胺，结果发现，其吸水率依然保持1.2%，吸水后拉伸强度保持率高。

从对比例 1~3 可以看出，在组合物中不加入蒙脱土、不加入阳离子聚合物或两者都不加，其吸水率都不能保持在 2% 以下，且吸水后拉伸强度保持率大幅度降低。

对比例 4 虽然加入了蒙脱土和阳离子聚合物，但是蒙脱土的含量极低，不能和阳离子聚合物形成有效的自组装三维网络结构，不能够有效降低吸水率，吸水后力学性能下降。

对比例 5 中虽然都加入了蒙脱土和阳离子聚合物，但是蒙脱土的含量过高，导致蒙脱土和聚酰胺树脂界面强度大大降低，使得水分进入树脂后拉伸强度降低，吸水后拉伸强度保持率下降。

对比例 6 和 7 中，采用高岭土或黏土替换蒙脱土，其吸水率分别达到了 3.1% 和 3%，且吸水后力学性能下降很大，也不能满足要求。

显然，本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例，而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种自组装网络聚酰胺组合物，其特征在于，包括如下按重量份计算的组分：

- 5 聚酰胺树脂 30~90 份；
 阳离子聚合物 5~20 份；
 蒙脱土 1~5 份；
 增强材料 0~40 份；
 加工助剂 0.1~1 份。

2. 如权利要求 1 所述自组装网络聚酰胺组合物，其特征在于，所述阳离子
10 聚合物与所述蒙脱土的质量比为（1~10）：1。

3. 如权利要求 2 所述自组装网络聚酰胺组合物，其特征在于，所述阳离子
聚合物与所述蒙脱土的质量比为（2~6）：1。

4. 如权利要求 1 所述自组装网络聚酰胺组合物，其特征在于，所述阳离子
聚合物为聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚脒、聚乙烯胺或阳离子聚丙烯酰胺中一种。

15 5. 如权利要求 4 所述自组装网络聚酰胺组合物，其特征在于，所述阳离子
聚合物为阳离子聚丙烯酰胺。

6. 如权利要求 1 所述自组装网络聚酰胺组合物，其特征在于，所述蒙脱土
为钙基蒙脱土、钠基蒙脱土、镁基蒙脱土或钠-钙基蒙脱土中一种。

7. 如权利要求 1 所述自组装网络聚酰胺组合物，其特征在于，所述增强材
20 料为纤维填充剂、纳米填充剂或微粒填充剂中一种。

8. 如权利要求 1 所述自组装网络聚酰胺组合物，其特征在于，所述加工助
剂还包括抗氧剂或润滑剂中至少一种。

9. 如权利要求 1~8 任一项所述自组装网络聚酰胺组合物的制备方法，其特
征在于，包括如下步骤：

25 S1.称取聚酰胺树脂、阳离子聚合物、蒙脱土、增强材料、加工助剂，将上
述材料投入混合机中混匀，得到预混物；

 S2.将步骤 S1 中制备所得的预混物加入到挤出机中进行熔融、挤出后、加工，
得到组合物粒子。

10. 权利要求 1~8 任一项所述自组装网络聚酰胺组合物在制备电子、电器或
30 电工产品的零部件制品中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/090741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L 77/06(2006.01)i; C08L 33/26(2006.01)i; C08L 39/00(2006.01)i; C08K 13/04(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08K 7/14(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) C08L77/-; C08L33/-; C08L39/-; C08K13/-; C08K3/-; C08K7/- 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) EPODOC, WPI, CNKI, CNPAT: 聚酰胺, 尼龙, 自组装, 插层, 蒙脱土, 蒙脱石, 阳离子聚合物, 聚二烯丙基二甲基氯化铵, 聚脲, 聚乙烯胺, 阳离子聚丙烯酰胺, 吸水, montmorillonite, polyamide, water absorption, cation																							
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 1288023 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES et al.) 21 March 2001 (2001-03-21) description 1, 3, 4, embodiment 5</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 112341812 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 09 February 2021 (2021-02-09) claims 1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103254423 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 21 August 2013 (2013-08-21) entire description</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111074548 A (HEILAN HOME CO., LTD. et al.) 28 April 2020 (2020-04-28) entire description</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107474529 A (HEFEI ORINKO NEW MATERIAL CO., LTD.) 15 December 2017 (2017-12-15) embodiments</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106334539 A (QINGDAO UNIVERSITY) 18 January 2017 (2017-01-18) entire description</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	CN 1288023 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES et al.) 21 March 2001 (2001-03-21) description 1, 3, 4, embodiment 5	1-10	PX	CN 112341812 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 09 February 2021 (2021-02-09) claims 1-10	1-10	A	CN 103254423 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 21 August 2013 (2013-08-21) entire description	1-10	A	CN 111074548 A (HEILAN HOME CO., LTD. et al.) 28 April 2020 (2020-04-28) entire description	1-10	A	CN 107474529 A (HEFEI ORINKO NEW MATERIAL CO., LTD.) 15 December 2017 (2017-12-15) embodiments	1-10	A	CN 106334539 A (QINGDAO UNIVERSITY) 18 January 2017 (2017-01-18) entire description	1-10
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
X	CN 1288023 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES et al.) 21 March 2001 (2001-03-21) description 1, 3, 4, embodiment 5	1-10																					
PX	CN 112341812 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 09 February 2021 (2021-02-09) claims 1-10	1-10																					
A	CN 103254423 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 21 August 2013 (2013-08-21) entire description	1-10																					
A	CN 111074548 A (HEILAN HOME CO., LTD. et al.) 28 April 2020 (2020-04-28) entire description	1-10																					
A	CN 107474529 A (HEFEI ORINKO NEW MATERIAL CO., LTD.) 15 December 2017 (2017-12-15) embodiments	1-10																					
A	CN 106334539 A (QINGDAO UNIVERSITY) 18 January 2017 (2017-01-18) entire description	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 13 July 2021		Date of mailing of the international search report 27 July 2021																					
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/CN2021/090741

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106675009 A (ZHUSHOU TIMES NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 May 2017 (2017-05-17) entire description	1-10
A	CN 104710781 A (SHANGHAI GENIUS ADVANCED MATERIAL GROUP CO., LTD.) 17 June 2015 (2015-06-17) entire description	1-10
A	CN 108192336 A (ORINKO ADVANCED PLASTICS CO., LTD.) 22 June 2018 (2018-06-22) entire description	1-10
A	WO 2007058869 A2 (GRAHAM PACKAGING PET TECH. INC. et al.) 24 May 2007 (2007-05-24) entire description	1-10
A	SONIA, Zulfiqar. "Influence of oligomerically modified reactive montmorillonite on thermal and mechanical properties of aromatic polyamide-clay nanocomposites" 《Acta Materialia》, Vol. 56, 31 December 2008 (2008-12-31), pp. 4905-4912	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/090741

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	1288023	A	21 March 2001	CN	1107092	C	30 April 2003
CN	112341812	A	09 February 2021	None			
CN	103254423	A	21 August 2013	WO	2014187183	A1	27 November 2014
				CN	103936978	A	23 July 2014
CN	111074548	A	28 April 2020	None			
CN	107474529	A	15 December 2017	None			
CN	106334539	A	18 January 2017	CN	106334539	B	26 October 2018
CN	106675009	A	17 May 2017	None			
CN	104710781	A	17 June 2015	None			
CN	108192336	A	22 June 2018	None			
WO	2007058869	A2	24 May 2007	WO	2007058869	A3	28 June 2007
				AR	057883	A1	26 December 2007
				US	2007106005	A1	10 May 2007

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/090741

A. 主题的分类

C08L 77/06(2006.01)i; C08L 33/26(2006.01)i; C08L 39/00(2006.01)i; C08K 13/04(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08K 7/14(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)

C08L77/-; C08L33/-; C08L39/-; C08K13/-; C08K3/-; C08K7/-

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))

EP0DOC, WPI, CNKI, CNPAT: 聚酰胺, 尼龙, 自组装, 插层, 蒙脱土, 蒙脱石, 阳离子聚合物, 聚二烯丙基二甲基氯化铵, 聚脒, 聚乙烯胺, 阳离子聚丙烯酰胺, 吸水, montmorillonite, polyamide, water absorption, cation

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 1288023 A (中国科学院化学研究所等) 2001年 3月 21日 (2001 - 03 - 21) 说明书1、3、4, 实施例5	1-10
PX	CN 112341812 A (金发科技股份有限公司) 2021年 2月 9日 (2021 - 02 - 09) 权利要求1-10	1-10
A	CN 103254423 A (金发科技股份有限公司) 2013年 8月 21日 (2013 - 08 - 21) 说明书全文	1-10
A	CN 111074548 A (海澜之家股份有限公司等) 2020年 4月 28日 (2020 - 04 - 28) 说明书全文	1-10
A	CN 107474529 A (合肥会通新材料有限公司) 2017年 12月 15日 (2017 - 12 - 15) 实施例	1-10
A	CN 106334539 A (青岛大学) 2017年 1月 18日 (2017 - 01 - 18) 说明书全文	1-10
A	CN 106675009 A (株洲时代新材料科技股份有限公司) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 说明书全文	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)

“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

2021年 7月 13日

国际检索报告邮寄日期

2021年 7月 27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

庞明娟

电话号码 86-(10)-53962183

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	CN 104710781 A (上海杰事杰新材料集团股份有限公司) 2015年 6月 17日 (2015 - 06 - 17) 说明书全文	1-10
A	CN 108192336 A (会通新材料股份有限公司) 2018年 6月 22日 (2018 - 06 - 22) 说明书全文	1-10
A	W0 2007058869 A2 (GRAHAM PACKAGING PET TECH. INC. 等) 2007年 5月 24日 (2007 - 05 - 24) 说明书全文	1-10
A	SONIA, Zulfiqar. "Influence of oligomerically modified reactive montmorillonite on thermal and mechanical properties of aromatic polyamide - clay nanocomposites" 《Acta Materialia》, 第56卷, 2008年 12月 31日 (2008 - 12 - 31), 第4905-4912页	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/090741

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	1288023	A	2001年 3月 21日	CN 1107092 C	2003年 4月 30日
CN	112341812	A	2021年 2月 9日	无	
CN	103254423	A	2013年 8月 21日	WO 2014187183 A1	2014年 11月 27日
				CN 103936978 A	2014年 7月 23日
CN	111074548	A	2020年 4月 28日	无	
CN	107474529	A	2017年 12月 15日	无	
CN	106334539	A	2017年 1月 18日	CN 106334539 B	2018年 10月 26日
CN	106675009	A	2017年 5月 17日	无	
CN	104710781	A	2015年 6月 17日	无	
CN	108192336	A	2018年 6月 22日	无	
WO	2007058869	A2	2007年 5月 24日	WO 2007058869 A3	2007年 6月 28日
				AR 057883 A1	2007年 12月 26日
				US 2007106005 A1	2007年 5月 10日