

(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
2016 年 12 月 15 日 (15.12.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/197906 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 69/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/085077

(22) 国际申请日: 2016 年 6 月 7 日 (07.06.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201510308216.9 2015 年 6 月 8 日 (08.06.2015) 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: 董相茂 (DONG, Xiangmao); 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)。 岑茵 (CEN, Yin); 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)。 佟伟 (TONG, Wei); 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)。 艾军伟 (AI, Junwei); 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)。 李明昆 (LI, Mingkun); 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)。 何继辉 (HE, Jihui); 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)。 孙东海 (SUN, Donghai); 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, 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, 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, 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: POLYCARBONATE COMPOSITION AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种聚碳酸酯组合物及其制备方法

(57) Abstract: Disclosed is a polycarbonate composition, comprising the following components in parts by weight: a. 30.4 parts to 80.2 parts of polycarbonate; b. 8.4 parts to 49.6 parts of a butadiene copolymer; c. 5.4 parts to 25.2 parts of a flame retardant; and d. 0 parts to 9.6 parts of other additives, where the sum of the parts by weight of the four components, a, b, c, and d, is 100 parts. In the present invention, by selecting the butadiene copolymer composition to be in the formula of the polycarbonate composition, where the structure of a polybutadiene copolymer in the composition is a large sea-island structure rubber phase, 1 to 50 small sea-island structures are present within the large sea-island structure rubber phase, and, when the diameter ratio of 90% or more of the large sea-island structure rubber phase to the small sea-island structures therein of the least diameter is 1.01-80, the impact strength of the polycarbonate composition can be significantly increased without affecting the flame retardancy, fluidity, and heat resistance of the composition, which is especially suitable in scenarios of increase requirements on the use environment.

(57) 摘要: 本发明公开了一种聚碳酸酯组合物, 按重量份计, 包括以下组成: a、30.4 份-80.2 份的聚碳酸酯; b、8.4 份-49.6 份的丁二烯共聚物; c、5.4 份-25.2 份的阻燃剂; d、0-9.6 份的其它助剂; 其中, a、b、c、d 四种组分的重量份之和为 100 份。本发明通过在聚碳酸酯组合物配方内选用丁二烯共聚物组分, 该组分中聚丁二烯共聚物结构呈现大海岛结构橡胶相, 在该大海岛结构橡胶相内部进一步还存在着 1 至 50 个小海岛结构, 其中 90% 及 90% 以上大海岛结构橡胶相与其内部最小长径小海岛结构的长径比值为 1.01-80 时, 能够在不影响其阻燃性、流动性、耐热性的情况下明显提高聚碳酸酯组合物的冲击强度, 且特别适用于使用环境要求比较高的场合。



WO 2016/197906 A1

一种聚碳酸酯组合物及其制备方法

技术领域

本发明涉及工程塑料技术领域，特别涉及一种聚碳酸酯组合物及其制备方法。

背景技术

聚碳酸酯 PC 具有较高耐冲击性及耐热性等特性，为改善其加工性能及对缺口冲击敏感的缺点，通常可加入橡胶类改性聚合物，如 ABS、MBS 等，特别是以 PC 和 ABS 为主要原料的 PC/ABS 合金是一种重要的工程塑料，一方面能提高 ABS 的耐热性和拉伸强度，另一方面能降低 PC 熔体粘度，改善加工性能，减少制品内应力和冲击强度对制品厚度的敏感性。

由于电子、电器、建筑、办公设备对材料阻燃性的高要求，希望改善材料的阻燃性以减少火灾相关的危险，必须对聚碳酸酯组合物进行阻燃处理。众所周知，芳族磷酸酯化合物的加入能够满足材料阻燃性的高要求，但是它的加入通常会使混合物的缺口冲击强度下降，因此，在很多应用方面又对材料的耐冲击性提出更高的要求。

专利 US20130079443A1 公开了一种改善 PC/ABS 树脂合金的方法，采用了马来酸酐接枝乙丙橡胶提高了混合物的冲击强度，但是增韧剂的使用会影响材料的强度并且提高了材料成本，另外橡胶的加入通常还会对阻燃性带来负面的影响。

到目前为止，关于在聚碳酸酯组合物内的丁二烯共聚物组分中聚丁二烯共聚物结构呈现大海岛结构橡胶相，在该大海岛结构橡胶相内部进一步还存在着 1 至 50 个小海岛结构，其中 90% 及 90% 以上大海岛结构橡胶相与其内部最小长径小海岛结构的长径比值为 1.01-80 对所述聚碳酸酯组合物的冲击强度的影响未见报道。

本发明人经过大量实验惊讶地发现，在聚碳酸酯组合物配方内选用丁二烯共聚物组分，该组分中聚丁二烯共聚物结构呈现大海岛结构橡胶相，在该大海岛结构橡胶相内部进一步还存在着 1 至 50 个小海岛结构，其中 90% 及 90% 以上大海

岛结构橡胶相与其内部最小长径小海岛结构的长径比值为 1.01-80 时, 该橡胶相能够很好地引发银纹并终止银纹, 继而更好地提高聚碳酸酯组合物的韧性和冲击强度, 从而能够在不影响其阻燃性、流动性、耐热性的情况下明显提高聚碳酸酯组合物的冲击强度, 且特别适用于使用环境要求比较高的场合。

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在不影响其阻燃性、流动性和耐热性的情况下明显提高其冲击强度的聚碳酸酯组合物。

本发明的另一目的的提供上述聚碳酸酯组合物的制备方法。

本发明是通过以下技术方案实现的:

一种聚碳酸酯组合物, 按重量份计, 包括以下组成

- a、30.4 份-80.2 份的聚碳酸酯;
- b、8.4 份-49.6 份的丁二烯共聚物;
- c、5.4 份-25.2 份的阻燃剂;
- d、0-9.6 份的其它助剂;

其中, a、b、c、d 四种组分的重量份之和为 100 份。

优选地, 一种聚碳酸酯组合物, 按重量份计, 包括以下组成:

- a、32 份-75 份的聚碳酸酯;
- b、9 份-35 份的丁二烯共聚物;
- c、6 份-25 份的阻燃剂;
- d、0-9.6 份的其它助剂; 其中, a、b、c、d 四种组分的重量份之和为 100 份,

丁二烯共聚物组分中聚丁二烯共聚物结构呈现大海岛结构橡胶相, 在该大海岛结构橡胶相内部进一步还存在着 1 至 50 个小海岛结构, 其中 90%及 90%以上大小海岛结构中大海岛结构橡胶相与其内部最小长径小海岛结构的长径比值为 1.01-80。

更优选地, 一种聚碳酸酯组合物, 按重量份计, 包括以下组成:

- a、42 份-70 份的聚碳酸酯;
- b、9 份-30 份的丁二烯共聚物;
- c、6 份-18 份的阻燃剂;

d、0-9.6 份的其它助剂；其中，a、b、c、d 四种组分的重量份之和为 100 份，

丁二烯共聚物组分中聚丁二烯共聚物结构呈现大海岛结构橡胶相，在该大海岛结构橡胶相内部进一步还存在着 1 至 50 个小海岛结构，其中 90%及 90%以上大海岛结构橡胶相与其内部最小长径小海岛结构的长径比值为 1.01-80。

优选地，所述大海岛结构橡胶相与其内部最小长径小海岛结构的长径比值为 1.01-80 的海岛结构，在所有海岛结构中占比为 92%以上，更优选为 94%以上。

大海岛结构橡胶相，指丁二烯共聚物组分中聚丁二烯结构（即橡胶相）通过染色剂四氧化钌（ RuO_4 ）或四氧化锇（ OsO_4 ）染色，在透射电镜图中呈现大海岛结构，长径范围为 50nm-2000nm，其为橡胶相被染色剂染色，显现出如图 1 所示的大海岛结构。

小海岛结构橡胶相，指丁二烯共聚物组分中聚丁二烯结构（即橡胶相）通过染色剂四氧化钌（ RuO_4 ）或四氧化锇（ OsO_4 ）染色，在透射电镜图中呈现大海岛结构内存在的 1 至 50 个小海岛结构，长径范围为 10nm-1500nm，其为在大海岛结构（即橡胶相）内存在着不可被染色剂染色的非橡胶相，可为聚碳酸酯相或与聚丁二烯橡胶接枝的其他共聚物，显现出如图 1 所示的小海岛结构。

丁二烯共聚物组分中大海岛结构橡胶相与其内部最小长径小海岛结构的长径比值的测试方法，是指通过染色剂四氧化钌（ RuO_4 ）或四氧化锇（ OsO_4 ）染色，在透射电镜图中呈现大海岛结构内存在的小海岛结构，将所拍得透射电镜图导入 Photoshop 或 Nano measurer 图片处理软件中，通过比对透射电镜图中的比例标尺，在上述软件中测试得到具体的大海岛橡胶相长径与其内的最小长径小海岛长径。将测量得到的大海岛结构长径除以最小长径小海岛结构长径即为大海岛结构橡胶相的具体长径与其内部最小长径小海岛结构的具体长径的比值。

长径比值为 1.01-80 的大小海岛结构占比测试方法，是指用透射电镜拍摄上述方法处理过的丁二烯共聚物，随机拍摄得到多张不同区域的透射电镜图。利用上述量取大小海岛结构长径比的方法逐一测量得到透射电镜图中每一个大小海岛结构的长径比值，随机测量得到 500 个具体大小海岛结构长径比值，将长径比在 1.01-80 的大小海岛结构个数除以 500 即为固定长径比范围的大小海岛结构占比。

其中，该大海岛结构橡胶相长径为 50nm-2000nm。

所述丁二烯共聚物选自本体法、乳液法、本体-悬浮聚合法制备的聚丁二烯

共聚物的一种或几种。

所述丁二烯共聚物，按重量份计，选自包含如下 b.1 在 b.2 上的接枝共聚物：

b.1、5 份-95 份的 b.1.1 和 b.1.2 的混合物：

b.1.1、50 份-95 份的苯乙烯、苯乙烯衍生物如 α -甲基苯乙烯、对苯甲基苯乙烯，二乙烯基苯乙烯，甲基丙烯酸 C1-C8-烷基酯、丙烯酸 C1-C8-烷基酯、二甲基硅氧烷、苯基硅氧烷、多烷基硅氧烷的一种或几种；

b.1.2、5 份-50 份的丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸 C1-C8-烷基酯、丙烯酸 C1-C8-烷基酯的一种或几种；

b.2、5 份-95 份的聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯无规共聚物及嵌段共聚物、丙烯腈-丁二烯无规共聚物及嵌段共聚物、聚丁二烯和聚异戊二烯共聚物、乙烯和 α -烯烃共聚物、乙烯和 α -不饱和羧酸酯共聚物、乙烯-丙烯-非共轭二烯三元共聚物中一种或几种。

优选地，所述丁二烯共聚物选自苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 SBS、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物 ABS、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-丁二烯苯乙烯共聚物 MABS、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物 MBS 中的一种或几种；更优选为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物 ABS；其中，MBS 的粒径优选 0.1 μ m-0.5 μ m，本体聚合法 ABS 粒径优选 0.1 μ m-2 μ m，乳液聚合法 ABS 粒径优选 0.05 μ m-0.2 μ m。

在本发明中优选使用的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS 树脂）是通过将丁二烯橡胶组分与丙烯腈和苯乙烯接枝聚合获得的热塑性接枝共聚物和丙烯腈-苯乙烯共聚物的混合物。

其中，所述聚碳酸酯选自通过界面聚合法、熔融酯交换法、吡啶法、环状碳酸酯化合物的开环聚合法和预聚物的固相酯交换法制备的聚碳酸酯的一种或几种。下面将详细说明其特别优选的方法。

首先将说明通过界面聚合法来生产聚碳酸酯树脂的方法：在界面聚合法中，首先，使二羟基化合物和碳酸酯前体（优选光气）在惰性有机溶剂和碱水溶液的存在下反应同时通常维持 pH 为 9 以上，然后在聚合催化剂的存在下进行界面聚合从而获得聚碳酸酯树脂。分子量调节剂（链终止剂）以及防止二羟基化合物的氧化的抗氧化剂也可以按需要存在于反应体系中。

上面已经列出了二羟基化合物和碳酸酯前体。光气作为碳酸酯前体的使用是

特别优选的，并且其中使用光气的这种方法特别称为光气法。

惰性有机溶剂的实例包括氯代烃，例如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯仿、单氯苯和二氯苯；和芳香族烃，例如苯、甲苯和二甲苯。可以使用一种有机溶剂，或者可以以期望的组合和比例一起使用其两种以上。

碱水溶液中包含的碱化合物的实例包括碱金属化合物，例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂和碳酸氢钠；以及碱土金属化合物。氢氧化钠和氢氧化钾是优选的。可以使用一种碱化合物，或者可以以期望的组合和比例一起使用其两种以上。

虽然碱水溶液中的碱化合物的浓度这里不受限制，但通常使用 5wt%-10wt% 以控制在反应期间的碱水溶液的 pH 为 10-12。此外，例如，当光气鼓泡时，双酚化合物与碱化合物的摩尔比通常设定为 1: 1.9 以上，和优选为 1: 2.0 以上，但是 1: 3.2 以下，和优选为 1: 2.5 以下，从而控制水相的 pH 为 10-12，优选为 10-11。

聚合催化剂的实例包括脂肪族叔胺，例如三甲胺、三乙胺、三丁胺、三丙胺和三己胺等；脂环族叔胺，例如 N,N'-二甲基环己胺和 N,N'-二乙基环己胺等；芳香族叔胺，例如 N,N'-二甲基苯胺和 N,N'-二乙基苯胺等；季铵盐，例如三甲基苄基氯化铵、四甲基氯化铵和三乙基苄基氯化铵等；吡啶；鸟嘌呤；和胍盐等。可以使用一种聚合催化剂，或者可以以期望的组合和比例一起使用其两种以上。

分子量调节剂的实例包括具有一价酚式羟基的芳香族酚；脂肪族醇，例如甲醇和丁醇等；硫醇；和邻苯二甲酰亚胺类；等等，并且这些之中，芳香族酚是优选的。此类芳香族酚的具体实例包括烷基取代的酚如间甲基苯酚、对甲基苯酚、间丙基苯酚、对丙基苯酚、对叔丁基苯酚和对-长链烷基取代的苯酚等；含乙烯基的酚如异丙烯基苯酚；含环氧基的酚；和含羧基的酚，例如邻羟基苯甲酸和 2-甲基-6-羟基苯基乙酸等。可以使用一种分子量调节剂，或者可以以期望的组合和比例一起使用其两种以上。

分子量调节剂的用量通常相对于每 100 摩尔二羟基化合物为 0.5 摩尔以上，且优选 1 摩尔以上，但通常为 50 摩尔以下，和优选为 30 摩尔以下。设定分子量调节剂的量至该范围可以改进聚碳酸酯树脂组合物的热稳定性和耐水解性。

反应基质、反应介质、催化剂和添加剂等可以在反应期间以任意期望的顺序混合在一起，只要可以获得期望的聚碳酸酯树脂即可，并且可以按需要建立适合的顺序。例如，当光气用作碳酸酯前体时，分子量调节剂可以在二羟基化合物与

光气的反应(光气化)时和在聚合反应开始时之间在任意期望的时机添加。

反应温度通常设定为 0-40℃，和反应时间通常在几分钟（例如，10 分钟）至几小时（例如，6 小时）的范围内。

接下来，将说明通过熔融酯交换法的聚碳酸酯树脂的制造方法：在熔融酯交换法中，例如，酯交换反应在碳酸二酯和二羟基化合物之间进行。

同时，碳酸二酯的实例包括碳酸二烷基酯化合物，例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸二叔丁酯；碳酸二苯酯；和取代的碳酸二苯酯，例如碳酸二甲苯酯等。这些之中，碳酸二苯酯和取代的碳酸二苯酯是优选的，并且特别地，碳酸二苯酯甚至是更优选的。可以使用一种的碳酸二酯，或者可以以期望的组合和比例一起使用其两种以上。

可以使用期望的比例的二羟基化合物与碳酸二酯，条件是可以获得目标聚碳酸酯树脂，但是使用相对于每 1 摩尔二羟基化合物为 1 摩尔当量以上的碳酸二酯是优选的，并且使用 1.01 以上摩尔当量的甚至是更优选的。然而，上限通常为 1.30 以下摩尔当量。末端羟基的量可以通过设定两种化合物的比例在此类范围内而调节至优选的范围。

聚碳酸酯树脂中的末端羟基的量倾向于极大影响热稳定性、耐水解性和色调等。因此，末端羟基的量可以通过任意公知的期望的方法根据需要来调节。在酯交换反应中，其中调节末端羟基的量的聚碳酸酯树脂通常可以通过在反应期间调节在碳酸二酯和芳香族二羟基化合物之间的混合比，和压力减小的程度等来获得。此外，所得聚碳酸酯树脂的分子量通常也可以通过该过程来调节。

在其中末端羟基的量通过调节二碳酸酯和二羟基化合物的混合比来调节的情况中使用上述混合比。

可以提到其中在反应期间单独地添加链终止剂的方法作为更积极的调节方法。在该过程期间的链终止剂的实例包括例如，单价酚、单价羧酸和碳酸二酯等。可以使用一种链终止剂，或者可以以期望的组合和比例一起使用其两种以上。

当通过熔融酯交换法生产聚碳酸酯树脂时，通常使用酯交换催化剂。可以使用任意期望的酯交换催化剂。这些之中，例如，碱金属化合物和/或碱土金属化合物的使用是优选的。此外，作为辅助化合物，例如，可以使用碱性化合物如碱性硼化合物、碱性磷化合物、碱性铵化合物和碱性胺化合物等。可以使用一种酯交换催化剂，或者可以以期望的组合和比例一起使用其两种以上。

熔融酯交换法中的反应温度通常为 100°C-320°C。此外，反应通常在 2mmHg 以下的减压下进行。详细过程应该为其中熔融缩聚反应在上述条件下进行同时除去副产物如芳香族羟基化合物等的过程。

熔融缩聚反应可以通过分批法或连续法来进行。当进行分批法时，反应基质、反应介质、催化剂和添加剂等可以任意期望的顺序混合在一起，只要可以获得目标芳香族聚碳酸酯树脂即可，并且可以按需要建立适合的顺序。然而，这些之中，考虑到例如聚碳酸酯和聚碳酸酯树脂组合物的稳定性，通过连续过程进行熔融缩聚是优选的。

催化剂失活剂可以在熔融酯交换法中根据需要来使用。任意期望的中和酯交换催化剂的化合物可以用作催化剂失活剂。实例包括含硫有机化合物及其衍生物等。可以使用一种催化剂失活剂，或者可以以期望的组合和比例一起使用其两种以上。

催化剂失活剂的用量应当通常相对于酯交换催化剂中包含的碱金属或碱土金属为 0.5 重量当量以上和优选 1 重量当量以上，但是应通常为 10 重量当量以下，和优选 5 重量当量以下。另外，其浓度应当通常相对于芳香族聚碳酸酯树脂为 1ppm 以上，但通常为 100ppm 以下，和优选为 20ppm 以下。

其中，所述聚碳酸酯选自芳香族聚碳酸酯、脂肪族聚碳酸酯、芳香族-脂肪族聚碳酸酯、支化聚碳酸酯中的一种或几种；优选为芳香族聚碳酸酯。

优选地，所述芳香族聚碳酸酯为粘均分子量 13000-40000 的芳香族聚碳酸酯，更优选为粘均分子量 16000-28000 的芳香族聚碳酸酯，进一步优选为粘均分子量 17000-24000 的芳香族聚碳酸酯。当粘均分子量在上述范围内，机械强度良好并且能保持优异的成型性。

其中，粘均分子量是通过使用二氯甲烷作为溶剂在测试温度为 25°C 的溶液粘度计算出来的。聚碳酸酯树脂中的末端羟基的浓度是任意的，并且可以按需要选择和确定，但是通常为 1,000ppm 以下，优选为 800ppm 以下，和更优选为 600ppm 以下。浓度的下限，特别是在通过熔融酯交换法生产的聚碳酸酯树脂的情况下，通常为 10ppm 以上，优选为 30ppm 以上，和更优选为 40ppm 以上。可以防止分子量的降低，由此可以更加改进聚碳酸酯树脂组合物的机械特性。末端羟基浓度的单位这里表示为基于末端羟基的质量相对于聚碳酸酯树脂的质量的 ppm。通过四氯化碳/乙酸过程的比色分析用作测量方法（参见

Macromol.Chem.,88,215,1965)。

其中,所述聚碳酸酯树脂的分子量是任意的,并且可以适当地选择和确定,但是由液体粘度计算的粘均分子量[M_v]通常为为 13000-40000,优选为 16000-28000,更优选为 17000-24000。通过设定粘均分子量在上述范围的下限以上,可以更加提高本发明的聚碳酸酯树脂组合物的机械强度,并且当组合物用于要求高机械强度的应用时这甚至是更期望的。同时,通过设定粘均分子量在上述范围的上限以下,本发明的聚碳酸酯树脂组合物的流动性的降低可以得到控制或改进,这提高成型性且促进薄壁成型法。两种以上具有不同粘均分子量的聚碳酸酯树脂可以混合和使用在一起,并且在此情况下粘均分子量在上述优选范围之外的聚碳酸酯树脂也可以包括在混合物中。

术语粘均分子量[M_v]是指由其中通过用乌氏粘度计在 20℃下使用氯甲烷作为溶剂的测量确定特性粘度[η](单位: dl/g)的 Schnell 粘度方程即 $\eta = 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.83}$ 计算得到的值。此外,特性粘度[η]为在各种浓度[C](g/dl)的溶液中测量比粘度[η_{sp}]之后通过下述方程计算得到的值。

$$\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / c$$

聚碳酸酯树脂中的末端羟基的浓度是任意的,并且可以按需要选择和确定,但是通常为 1,000ppm 以下,优选为 800ppm 以下,和更优选为 600ppm 以下。因此,甚至可以更加改进本发明的聚碳酸酯树脂组合物的滞留热稳定性(residual thermal stability)和色调。浓度的下限,特别是在通过熔融酯交换法生产的聚碳酸酯树脂的情况下,通常为 10ppm 以上,优选为 30ppm 以上,和更优选为 40ppm 以上。可以防止分子量的降低,由此可以更加改进聚碳酸酯树脂组合物的机械特性。

末端羟基浓度的单位这里表示为基于末端羟基的质量相对于聚碳酸酯树脂的的质量的 ppm。通过四氯化碳/乙酸过程的比色分析用作测量方法(参见 Macromol.Chem.,88,215,1965)。

聚碳酸酯树脂可以用作单独的聚碳酸酯树脂(其中术语"单独的聚碳酸酯树脂"不限定为仅包括一种聚碳酸酯树脂的模式,例如,包括包含多种具有不同单体配方和分子量的聚碳酸酯树脂的模式),或者其可以以聚碳酸酯树脂和不同的热塑性树脂的合金(混合物)来组合和使用。另外,聚碳酸酯树脂可以构成具有

聚碳酸酯树脂作为其主体组分的共聚物,如为了进一步提高阻燃性和耐冲击性的目的包括包含硅氧烷结构的低聚物或聚合物的共聚物;为了进一步提高热氧化稳定性和阻燃性的目的包括包含磷原子的单体、低聚物或聚合物的共聚物;为了提高热氧化稳定性的目的包括包含二羟基蒽醌结构的单体、低聚物或聚合物;为了改进光学性质的目的包括如由聚苯乙烯表示的包含烯烃系结构的低聚物或聚合物的共聚物;和为了提高耐化学品性的目的包括聚酯树脂低聚物或聚合物的共聚物;等等。

为了提高成型制品的外观和改进流动性的目的,聚碳酸酯树脂也可以包含聚碳酸酯低聚物。该聚碳酸酯低聚物的粘均分子量[Mv]通常为 1,500 以上,和优选为 2,000 以上,但通常为 9,500 以下,和优选为 9,000 以下。另外,优选地,所包含的聚碳酸酯低聚物的含量设定为聚碳酸酯树脂(包含聚碳酸酯低聚物)的 30wt%以下。

另外,聚碳酸酯树脂可以为由用过的制造产品再生的而不是由未用过的原料制成的那种的聚碳酸酯树脂(所谓的再生材料聚碳酸酯树脂)。用过的制造产品的实例包括光学记录介质如光盘等;导光板;透明汽车部件如汽车窗玻璃、汽车大灯玻璃和挡风玻璃等;容器如水瓶等;眼镜镜片;和建筑材料如隔音板、玻璃窗、波纹板;等等。此外,还可以使用由残次品、熔渣和流道(runner)等获得的粉碎品或熔融的粒料。

然而,应当注意到,再生的聚碳酸酯树脂优选为本发明的聚碳酸酯树脂组合中包含的聚碳酸酯树脂的 80wt%以下,和更优选为 50wt%以下。再生的聚碳酸酯树脂将很可能由于热或老化而经历劣化,并且如果此类聚碳酸酯树脂以比上述范围大的量使用,可能不利地影响色调和机械特性。

其中,所述阻燃剂选自卤系阻燃剂或无卤阻燃剂,优选无卤阻燃剂;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中的一种或几种,优选为含磷阻燃剂。

优选地,所述含磷阻燃剂选自单体和低聚的磷酸酯和膦酸酯、膦酸酯胺和膦腈,其中也可以使用选自这些组的一组或多组的多种化合物的混合物;优选为磷

酸三苯基酯、磷酸三甲苯基酯、磷酸甲苯基二苯基酯、磷酸三二甲苯基酯、磷酸三(2,4,6-三甲基苯基)酯、磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、磷酸三(2,6-二叔丁基苯基)酯、间苯二酚双(磷酸二苯基酯)、对苯二酚双(磷酸二苯基酯)、双酚 A-双(磷酸二苯基酯)、间苯二酚双(2,6-二叔丁基苯基磷酸酯)、对苯二酚双(2,6-二甲基苯基磷酸酯)的一种或几种。

进一步地，在上述聚碳酸酯树脂与丁二烯共聚物、阻燃剂混合时，还包括可以根据需要适当添加其它助剂，所述其它助剂选自热稳定剂、抗氧剂、抗滴落剂、光稳定剂、增塑剂、填料、着色剂的一种或几种。

合适的热稳定剂包括有机亚磷酸酯，如亚磷酸三苯酯，亚磷酸三-(2,6-二甲基苯基)酯，亚磷酸三-壬基苯基酯，二甲基苯膦酸酯，磷酸三甲酯等。

合适的抗氧剂包括有机亚磷酸酯，烷基化的一元酚或者多元酚，多元酚和二烯的烷基化反应产物，对甲酚或者二环戊二烯的丁基化反应产物，烷基化的氢醌类，羟基化的硫代二苯基醚类，亚烷基-双酚，苄基化合物，多元醇酯类等。

合适的抗滴落剂优选氟化聚烯烃，氟化聚烯烃是公知的（参见例如 EP-A 640 655）。商业上惯用的产品例如是得自 DuPont 公司的 Teflon[®] 30 N。

合适的光稳定剂包括苯并三唑类，二苯甲酮类的一种或者多种组合。

合适的增塑剂为邻苯二甲酸酯。

合适的填料包括钛白粉、滑石粉、云母和硫酸钡等。

合适的着色剂包括各种颜料，染料。

上述聚碳酸酯组合物的制备方法，包括如下步骤：

1) 选取丁二烯共聚物结构的内部大海岛结构橡胶相与其内部最小长径小海岛结构的长径比值在 1.01-80 区间，且该类型大小海岛结构占比 90%以上的丁二烯共聚物；

2) 将聚碳酸酯、丁二烯共聚物、阻燃剂、其它助剂按照比例称量后，通过高混机或者混合机完成共混，挤出，过水冷却，造粒得到柱状颗粒的聚碳酸酯组合物。

可以首先将所有成分添加至加工系统，或某些添加剂可以与一种或多种主要组分预混合。

在一种实施方式中，可以干式共混阻燃剂组合物以在进料至挤出机之前在装置如亨舍尔混合机或韦林氏搅切器中形成混合物，其中，混合物是熔融共混的。

在另一个实施方式中，部分聚碳酸酯组合物可以与阻燃剂预混合以形成干燥预混物。然后，将干燥预混物与剩余的聚碳酸酯组合物在挤出机中熔融共混。在一种实施方式中，一些阻燃剂组合物可以首先在挤出机的口部进料，同时阻燃剂组合物的剩余部分通过口部的端口下游进料。

阻燃剂组合物的共混包括使用剪切力、拉伸力、压缩力、超声波能、电磁能、热能、或包含上述力或形式的能量的至少一种的组合，并且在加工设备中进行，其中，通过单螺杆、多螺杆、啮合同向旋转或异向旋转螺杆、非啮合同向旋转或异向旋转螺杆、往复式螺杆、具有销的螺杆、具有销的桶、辊筒、撞锤、螺旋转子，或包含上述中的至少一种的组合施加上述力。

涉及上述力的共混可以在机器如单螺杆或多螺杆挤出机、Buss 捏合机、亨舍尔混合机、螺旋混合机、Ross 混合机、密炼机(Banbury)、辊磨机、模制机(如注射模制机、真空模制机、吹塑模制机)等，或包含上述机器中的至少一种的组合中进行。

可以将阻燃剂组合物以母料形式引入至熔融共混装置中。例如，部分聚碳酸酯组合物可以与磷酸酯阻燃剂预共混以形成母料，然后，将母料与剩余的成分共混以形成阻燃剂组合物。在这种工艺中，可以将母料引入至在引入阻燃剂组合物的剩余成分的位置下游的共混装置中。

本发明的聚碳酸酯组合物可用于制备模制品，例如耐用制品、电气和电子部件、汽车零件等。利用常见热塑工艺如膜和片材挤出、注射模制、气体辅助注射模制、挤出模制、压缩模制以及吹塑模制，可以将组合物转化成制品。

本发明的聚碳酸酯组合物由于能够在不影响其阻燃性、流动性、耐热性的情况下明显提高聚碳酸酯组合物的冲击强度，可用于户外以及室内的应用领域，例如手机、MP3 播放器、计算机、笔记本电脑、照相机、录像机、平板电脑、手持受话器、厨房电器或者电气壳体的一部分等，或者在户外使用的汽车部件，建筑领域的外壳或者盖子，以及电器用具外壳和边框。

本发明与现有技术相比，具有如下有益效果：

1) 本发明通过用选取含有大海岛结构橡胶相和小海岛结构橡胶相的丁二烯共聚物，与聚碳酸酯共混得到的组合物，克服了现有橡胶改性的接枝共聚物通常会降低阻燃性能的缺点。

2) 本发明通过选取含有大海岛结构橡胶相和小海岛结构橡胶相的丁二烯共

聚物，该橡胶相能够很好地引发银纹并终止银纹，继而更好地提高聚碳酸酯组合物的韧性和冲击强度，从而能够在不影响其阻燃性、流动性、耐热性的情况下明显提高聚碳酸酯组合物的冲击强度，且特别适用于使用环境要求比较高的场合。

附图说明

图 1 为本发明的丁二烯共聚物组分中大海岛结构与其内部小海岛结构长径的示意图。

图中 1 表示为大海岛结构的长径，2 为小海岛结构的长径，3 为最小长径的小海岛结构长径。

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。

各性能的测试标准或方法：

丁二烯共聚物组分中大海岛结构橡胶相与其内部最小长径小海岛结构的长径比值的测试方法，是指通过染色剂四氧化钌（ RuO_4 ）或四氧化锇（ OsO_4 ）染色，在透射电镜图中呈现大海岛结构内存在的小海岛结构，将所拍得透射电镜图导入 Photoshop 或 Nano measurer 图片处理软件中，通过比对透射电镜图中的比例标尺，在上述软件中测试得到具体的大海岛橡胶相长径与其内的最小长径小海岛长径。将测量得到的大海岛结构长径除以最小长径小海岛结构长径即为大海岛结构橡胶相的具体长径与其内部最小长径小海岛结构的具体长径的比值。

固定长径比范围的大小海岛结构占比测试方法，是指用透射电镜拍摄上述方法处理过的丁二烯共聚物，随机拍摄得到多张不同区域的透射电镜图。利用上述量取大小海岛结构长径比的方法逐一测量得到透射电镜图中每一个大小海岛结构的长径比值，随机测量得到 500 个具体大小海岛结构长径比值，将长径比在 1.01-80 的大小海岛结构个数除以 500 即为固定长径比范围的大小海岛结构占比。

UL-94 阻燃的测定方法：

按照题为“塑料材料的可燃性测试，UL94。(Tests for Flammability of Plastic Materials, UL94.)”的保险商实验室公告 94 的程序进行可燃性测试。基于燃烧速率、熄灭时间、抵抗滴落的能力、以及落滴（drip）是否正燃烧，可以应用若干等级。用于测试的样品是具有 125mm 长度×13mm 宽度×不大于 13mm 厚度的尺寸的棒。棒厚度是 1.5mm。根据该规程，基于针对五个样品获得的测试结果，

可以将材料分类为 UL 94 HB（水平燃烧）、V0、V1、V2、5VA 和/或 5VB；然而，仅将本文中的组合物测试并分类为 V0、V1 和 V2，

以下描述了针对其中的每一个的标准。

V0：在放置使得其长轴相对于火焰是 180 度的试样中，在除去点燃火焰以后，燃烧和/或熏烧的时期不超过十（10）秒，并且垂直放置的试样没有产生引燃脱脂棉的燃烧颗粒的滴落。第五个棒的消焰时间是五个棒的消焰时间，每个点燃两次，其中，第一（ t_1 ）和第二（ t_2 ）点燃的消焰时间的和小于或等于 50 秒的最大消焰时间（ t_1+t_2 ）。

V1：在放置使得其长轴相对于火焰是 180 度的试样中，在除去点燃火焰以后，燃烧和/或熏烧的时期不超过三十（30）秒，并且垂直放置的试样没有产生引燃脱脂棉的燃烧颗粒的滴落。第五个棒的消焰时间是五个棒的消焰时间，每个点燃两次，其中，第一（ t_1 ）和第二（ t_2 ）点燃的消焰时间的和小于或等于 250 秒的最大消焰时间（ t_1+t_2 ）。

V2：在放置使得其长轴相对于火焰是 180 度的试样中，在除去点燃火焰以后，燃烧和/或熏烧的平均时期不超过三十（30）秒，但是垂直放置的试样产生引燃棉的燃烧颗粒的滴落。第五个棒的消焰时间是五个棒的消焰时间，每个点燃两次，其中，第一（ t_1 ）和第二（ t_2 ）点燃的消焰时间的和小于或等于 250 秒的最大消焰时间（ t_1+t_2 ）。

熔体流动速率（MFR）的测定方法：让塑料粒在一定时间（10 分钟）内、一定温度及压力（各种材料标准不同）下，融化成塑料流体，然后通过一直径为 2.1mm 圆管所流出的克数。其值越大，表示该塑胶材料的加工流动性越佳，反之则越差；本文中采用测试标准是 ASTM D1238，单位：g/10min。采用测试条件为：在 230℃、2.16kg 载荷下的熔体流动速率（MFR）。

热挠曲温度（HDT）的测定方法：在升高的温度同时支撑负载下，材料进行持续短时间的能力的相对测量。测试测量温度对刚度的影响：给予标准测试试样定义的表面应力，并且温度以匀速上升。根据 ASTM D648，在 1.82MPa 负载下，用 3.2mm 和/或 6.4mm 厚度的棒平放测定 HDT，以℃记录结果。

悬臂梁冲击强度的测定方法：在 23℃和 0℃下，使用 3.2mm 厚的模制缺口悬臂梁冲击棒测定缺口悬臂梁冲击强度。根据 ASTM D256 测定缺口悬臂梁冲击

强度，以焦耳/米记录结果。在室温（23℃）下进行测试。

本发明中使用的聚碳酸酯：

组分 a-1：PC 1300-10（韩国 LG）；

组分 a-2：PC 1225（日本帝人）；

本发明中使用的丁二烯共聚物：

组分 b-1：ABS1 乳液法 757（台湾奇美）；

组分 b-2：ABS2 本体法 8391（上海高桥）；

组分 b-3：MBS EM500（韩国 LG）；

本发明中使用的阻燃剂：

组分 c：BDP，双酚 A-双(磷酸二苯基酯)（艾迪科）；

本发明中使用的其它助剂：

组分 d-1：AO1076：β-（3,5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸正十八碳醇酯 CAS NO.：〔2082-79-3〕）作为抗氧剂；

组分 d-2：PTFE（聚四氟乙烯）作为抗滴落剂。

实施例 1-12 及对比例 1-6：聚碳酸酯组合物的制备

选取丁二烯共聚物结构的内部大海岛结构橡胶相与其内部小海岛结构的长径比值在 1.01-80 区间，且该类型大小海岛结构占比 90%以上的丁二烯共聚物；按表 1 的配方将聚碳酸酯、丁二烯共聚物、阻燃剂、其它助剂按照比例称量后，通过高混机或者混合机完成共混，挤出，过水冷却，造粒得到柱状颗粒的聚碳酸酯组合物；对聚碳酸酯组合物的阻燃性、熔体流动速率 MFR、热挠曲温度和缺口悬臂梁冲击强度进行测试，数据见表 1。

表 1 实施例 1-12 及对比例 1-6 的具体配比（重量份）及其测试性能结果

	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	实施例 11	实施例 12
组分 a-1	30.4	51	64	69	70	80.2						
组分 a-2							30.4	51	64	69	70	80.2
组分 b-1							49.6	30		15	15	8.4
组分 b-2	49.6	30		15	15	8.4						
组分 b-3			20						20			

组分 c	19	18	15	15	14	10.4	19	18	15	15	14	10.4
组分 d-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
组分 d-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
长径比值在 1.01-80 范围 内的大小海 岛结构占比 (%)	90	91.5	93	91	90.5	92.8	93	98	97	93.5	96.5	94.5
1.5mm UL-94	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
熔体流动速 率 MFR (g/10min)	25	28	31	25	24	31	30	36	37	32	35	37
热挠曲温度 (°C)	76	74	82	77	78	84	80	86	85	83	87	88
缺口悬臂梁 冲击强度 (焦耳/米)	594	623	632	618	622	639	639	676	673	632	671	665
大、小海岛 的长径比值	1.01	10	25	100	80	70	5	18	48	90	75	65
1.5mm UL-94	V-1	V-1	V-0	V-1	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0	V-1	V-0	V-0
熔体流动速 率 MFR (g/10min)	25	31	37	28	30	37	24	31	36	25	32	35
热挠曲温度 (°C)	76	82	88	74	80	85	78	84	86	77	83	87
缺口悬臂梁 冲击强度 (焦耳/米)	594	632	665	623	639	673	622	639	676	618	632	671

续表 1

	对 比 例 1	对 比 例 2	对 比 例 3	对 比 例 4	对 比 例 5	对 比 例 6
组分 a-1	30.4	51	64	69	70	80.2
组分 a-2						
组分 b-1						
组分 b-2	49.6	30		15	15	8.4
组分 b-3			20			
组分 c	19	18	15	15	14	10.4
组分 d-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
组分 d-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
长径比值在 1.01-80 范围内的大小海岛	70	85	88	68	69	86.5

结构占比 (%)						
1.5mm UL-94	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
熔体流动速率 MFR (g/10min)	11	15	17	18	18	16
热挠曲温度 (°C)	68	70	64	65	63	60
缺口悬臂梁冲击强度 (焦耳/米)	453	520	334	507	345	306

从表 1 的实施例和对比例的比较可以看出,本发明通过在聚碳酸酯组合物配方内的丁二烯共聚物组分中聚丁二烯共聚物结构呈现大海岛结构橡胶相,在该大海岛结构橡胶相内部进一步还存在着 1 至 50 个小海岛结构,其中 90%及 90%以上大海岛结构橡胶相与其内部最小长径小海岛结构的长径比值为 1.01-80 时,能够在不影响其阻燃性、流动性、耐热性的情况下明显提高聚碳酸酯组合物的冲击强度,且特别适用于使用环境要求比较高的场合。

权 利 要 求 书

1. 一种聚碳酸酯组合物，按重量份计，包括以下组成：

- a、30.4 份-80.2 份的聚碳酸酯；
- b、8.4 份-49.6 份的丁二烯共聚物；
- c、5.4 份-25.2 份的阻燃剂；
- d、0-9.6 份的其它助剂；其中，a、b、c、d 四种组分的重量份之和为 100 份。

2. 一种如权利要求 1 所述的聚碳酸酯组合物，按重量份计，包括以下组成：

- a、32 份-75 份的聚碳酸酯；
- b、9 份-35 份的丁二烯共聚物；
- c、6 份-25 份的阻燃剂；
- d、0-9.6 份的其它助剂；

其中，a、b、c、d 四种组分的重量份之和为 100 份，

丁二烯共聚物组分中聚丁二烯共聚物结构呈现大海岛结构橡胶相，在该大海岛结构橡胶相内部进一步还存在着 1 至 50 个小海岛结构，其中 90% 及 90% 以上大海岛结构橡胶相与其内部最小长径小海岛结构的长径比值为 1.01-80。

3. 一种如权利要求 1 所述的聚碳酸酯组合物，按重量份计，包括以下组成：

- a、42 份-70 份的聚碳酸酯；
- b、9 份-30 份的丁二烯共聚物；
- c、6 份-18 份的阻燃剂；
- d、0-9.6 份的其它助剂；

其中，a、b、c、d 四种组分的重量份之和为 100 份，

丁二烯共聚物组分中聚丁二烯共聚物结构呈现大海岛结构橡胶相，在该大海岛结构橡胶相内部进一步还存在着 1 至 50 个小海岛结构，其中 90% 及 90% 以上大海岛结构橡胶相与其内部最小长径小海岛结构的长径比值为 1.01-80。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，所述大海岛结构橡胶相与其内部最小长径小海岛结构的长径比值为 1.01-80 的海岛结构，在所有海岛结构中占比为 92% 以上，优选为 94% 以上。

5. 根据权利要求 2-4 任一项所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，该大海岛

结构橡胶相长径为 50nm-2000nm。

6. 根据权利要求 1-3 任一项所述的聚碳酸酯组合物, 其特征在于, 所述丁二烯共聚物选自本体聚合法、乳液聚合法、本体-悬浮聚合法制备的丁二烯共聚物的一种或几种。

7. 根据权利要求 1-3 任一项所述的聚碳酸酯组合物, 其特征在于, 所述丁二烯共聚物, 按重量份计, 选自包含如下 b.1 在 b.2 上的接枝共聚物:

b.1、5 份-95 份的 b.1.1 和 b.1.2 的混合物:

b.1.1、50 份-95 份的苯乙烯、苯乙烯衍生物如 α -甲基苯乙烯、对苯甲基苯乙烯, 二乙烯基苯乙烯, 甲基丙烯酸 C1-C8-烷基酯、丙烯酸 C1-C8-烷基酯、二甲基硅氧烷、苯基硅氧烷、多烷基硅氧烷的一种或几种;

b.1.2、5 份-50 份的丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸 C1-C8-烷基酯、丙烯酸 C1-C8-烷基酯的一种或几种;

b.2、5 份-95 份的聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯无规共聚物及嵌段共聚物、丙烯腈-丁二烯无规共聚物及嵌段共聚物、聚丁二烯和聚异戊二烯共聚物、乙烯和 α -烯烃共聚物、乙烯和 α -不饱和羧酸酯共聚物、乙烯-丙烯-非共轭二烯三元共聚物中一种或几种。

8. 根据权利要求 7 所述的聚碳酸酯组合物, 其特征在于, 所述丁二烯共聚物选自苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 SBS、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物 ABS、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 MABS、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物 MBS 中的一种或几种; 优选为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物 ABS; 其中, MBS 的粒径优选 0.1 μ m-0.5 μ m, 本体聚合法 ABS 粒径优选 0.1 μ m-2 μ m, 乳液聚合法 ABS 粒径优选 0.05 μ m-0.2 μ m。

9. 根据权利要求 1-3 任一项所述的聚碳酸酯组合物, 其特征在于, 所述聚碳酸酯选自通过界面聚合法、熔融酯交换法、吡啶法、环状碳酸酯化合物的开环聚合法和预聚物的固相酯交换法制备的聚碳酸酯的一种或几种。

10. 根据权利要求 1-3 任一项所述的聚碳酸酯组合物, 其特征在于, 所述聚碳酸酯选自芳香族聚碳酸酯、脂肪族聚碳酸酯、芳香族-脂肪族聚碳酸酯、支化聚碳酸酯中的一种或几种; 优选为芳香族聚碳酸酯; 所述芳香族聚碳酸酯选自粘均分子量 13000-40000 的芳香族聚碳酸酯, 优选为粘均分子量 16000-28000 的芳

香族聚碳酸酯，更优选为粘均分子量 17000-24000 的芳香族聚碳酸酯。

11. 根据权利要求 1-3 任一项所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，所述阻燃剂选自卤系阻燃剂或无卤阻燃剂，优选无卤阻燃剂；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中的一种或几种，优选为含磷阻燃剂。

12. 根据权利要求 11 所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，所述含磷阻燃剂选自磷酸三苯基酯、磷酸三甲苯基酯、磷酸甲苯基二苯基酯、磷酸三二甲苯基酯、磷酸三(2,4,6-三甲基苯基)酯、磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、磷酸三(2,6-二叔丁基苯基)酯、间苯二酚双(磷酸二苯基酯)、对苯二酚双(磷酸二苯基酯)、双酚 A-双(磷酸二苯基酯)、间苯二酚双(2,6-二叔丁基苯基磷酸酯)、对苯二酚双(2,6-二甲基苯基磷酸酯)的一种或几种。

13. 根据权利要求 1-3 任一项所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，所述组分 d 的其它助剂选自热稳定剂、抗氧剂、抗滴落剂、光稳定剂、增塑剂、填料、着色剂的一种或几种。

14. 一种如权利要求 1-13 任一项所述的聚碳酸酯组合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

1) 选取丁二烯共聚物结构的内部大海岛结构橡胶相与其内部最小长径小海岛结构的长径比值在 1.01-80 区间，且该类型大小海岛结构占比 90% 以上的丁二烯共聚物；

2) 将聚碳酸酯、丁二烯共聚物、阻燃剂、其它助剂按照比例称量后，通过高混机或者混合机完成共混，挤出，过水冷却，造粒得到柱状颗粒的聚碳酸酯组合物。

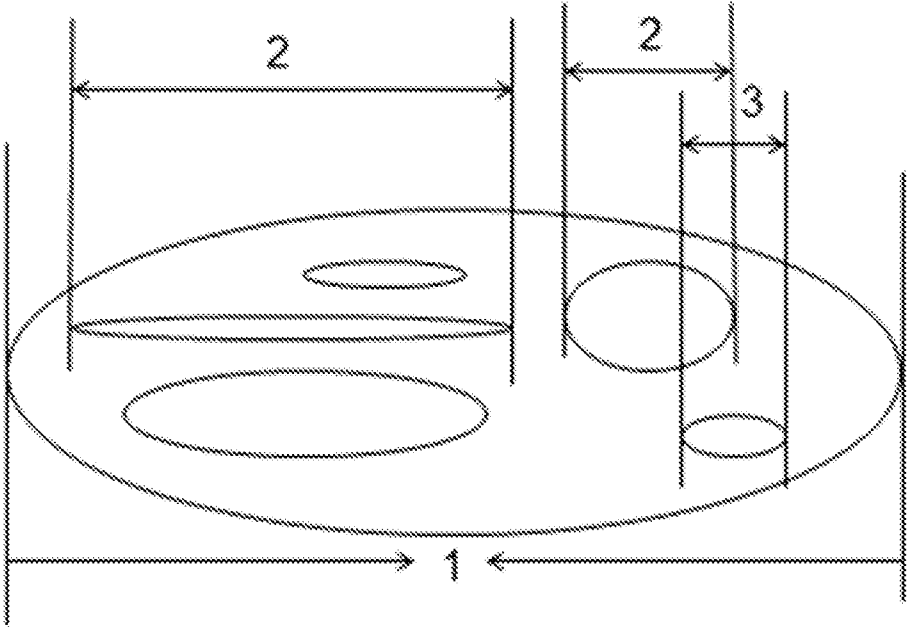


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/085077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 69/00 (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 69/-

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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: polycarbonate, butadiene copolymer, acrylonitrile butadiene styrene resin, ABS resin, phenol, flame retardant, island

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1304427 A (GENERAL ELECTRIC CO.), 18 July 2001 (18.07.2001), description, page 2, line 9 to page 17, line 10	1
Y	CN 1304427 A (GENERAL ELECTRIC CO.), 18 July 2001 (18.07.2001), description, page 2, line 9 to page 17, line 10	2-14
Y	JP 2007002129 A (SONY CORP.), 11 January 2007 (11.01.2007), the whole description	2-14
PX	CN 104987687 A (KINGFA SCI.&TECH. CO., LTD.), 21 October 2015 (21.10.2015), claims 1-14	1-14

☐ 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 01 September 2016 (01.09.2016)	Date of mailing of the international search report 14 September 2016 (14.09.2016)
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 TANG, Shaohua Telephone No.: (86-10) 62084439

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/085077

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1304427 A	18 July 2001	WO 9951671 A1	14 October 1999
		US 6063844 A	16 May 2000
		EP 1080146 A1	07 March 2001
		KR 20010042369 A	25 May 2001
		MX PA00009616	01 April 2001
		JP 2002510731 A	09 April 2002
		TW 460535 B	21 October 2001
		MX 226421 B	23 February 2005
		KR 100610974 B	10 August 2006
JP 2007002129 A	11 January 2007	JP 5066790 B	07 November 2012
CN 104987687 A	21 October 2015	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/085077

A. 主题的分类

C08L 69/00(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)

C08L69/-

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))

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 聚碳酸酯, 丁二烯共聚物, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂, ABS树脂, 苯酚类, 阻燃剂, 海岛 polycarbonate, butadiene copolymer, acrylonitrile butadiene styrene resin, ABS resin, phenol, flame retardant, island

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 1304427 A (通用电气公司) 2001年 7月 18日 (2001 - 07 - 18) 说明书第2页9行至第17页10行	1
Y	CN 1304427 A (通用电气公司) 2001年 7月 18日 (2001 - 07 - 18) 说明书第2页9行至第17页10行	2-14
Y	JP 2007002129 A (SONY CORP) 2007年 1月 11日 (2007 - 01 - 11) 说明书全文	2-14
PX	CN 104987687 A (金发科技股份有限公司) 2015年 10月 21日 (2015 - 10 - 21) 权利要求1-14	1-14

☐ 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

2016年 9月 1日

国际检索报告邮寄日期

2016年 9月 14日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(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

授权官员

唐少华

电话号码 (86-10)62084439

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/085077

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	1304427	A	2001年 7月 18日	WO	9951671	A1	1999年 10月 14日
				US	6063844	A	2000年 5月 16日
				EP	1080146	A1	2001年 3月 7日
				KR	20010042369	A	2001年 5月 25日
				MX	PA00009616		2001年 4月 1日
				JP	2002510731	A	2002年 4月 9日
				TW	460535	B	2001年 10月 21日
				MX	226421	B	2005年 2月 23日
				KR	100610974	B	2006年 8月 10日
JP	2007002129	A	2007年 1月 11日	JP	5066790	B	2012年 11月 7日
CN	104987687	A	2015年 10月 21日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)