

## (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 1 日 (01.12.2016)



(10) 国际公布号  
WO 2016/188475 A1

- (51) 国际专利分类号:  
C08L 69/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/083624
- (22) 国际申请日: 2016 年 5 月 27 日 (27.05.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201510277667.0 2015 年 5 月 27 日 (27.05.2015) 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 510520 (CN)。
- (72) 发明人: 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 510520 (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 510520 (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 510520 (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 510520 (CN)。 谢湘 (XIE, Xiang); 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)。 郭

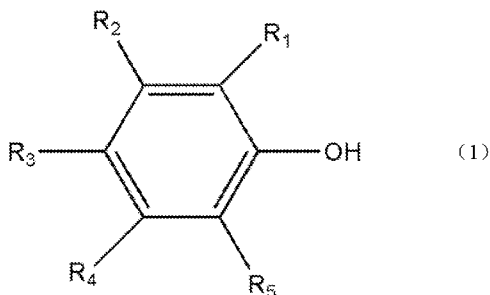
唐华 (GUO, Tanghua); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510520 (CN)。

- (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)。

[见续页]

(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. 30-87 parts of a polycarbonate; b. 8-50 parts of an ABS resin; c. 2-25 parts of a flame retardant; d. 0-10 parts of other additives. The sum of the parts by weight of a, b, c and d is 100 parts. On the basis of the total weight of the polycarbonate composition, a phenol substance in a polycarbonate composition formulation does not exceed 20 ppm, and on the basis of the total weight of the polycarbonate composition, the total compounding amount of a metal zinc element and a manganese element does not exceed 200 ppm. The obtained polycarbonate composition has excellent high temperature high humidity performance stability and mechanical properties, and is particularly suitable for use in a situation having relatively high environmental requirements. The structural formula of the phenol substance is shown in formula (1), wherein R<sub>1</sub> and R<sub>5</sub> represent hydrogen groups, alkyl groups, alkoxy groups, hydroxy groups, carboxyl groups or carbonyl groups, with the exception of hindered groups, or ester groups, and R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> represent hydrogen atom-containing substituents, preferably hydrogen atoms.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2016/188475 A1



**本国际公布:**

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

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 份 - 87 份的聚碳酸酯； b、8 份 - 50 份的 ABS 树脂； c、2 份 - 25 份的阻燃剂； d、0-10 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。本发明选用聚碳酸酯组合物配方中的苯酚类物质基于聚碳酸酯组合物的总重量中不超过 20ppm，以及金属锌元素与锰元素的复配总量基于聚碳酸酯组合物的总重量中不超过 200ppm 时，得到的聚碳酸酯组合物具有优异的高温高湿性能稳定性和机械性能，特别适用于使用环境要求比较高的场合；其中苯酚类物质的结构式如式(1)：其中  $R_1$  和  $R_5$  代表除了受阻基团以外的氢基，烷基，烷氧基，羟基，羧基或者羰基，酯基， $R_2$ ， $R_3$ ， $R_4$  代表含氢原子的取代基，优选氢原子。

## 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，可综合两者的优良性能，做到物理性能以及加工性能得到提高，但是由于 ABS 的加入，体系中双键会带来长期热氧老化性能以及耐候性能的隐患，特别是对使用环境要求比较高的场合。

WO 99/11713A1 公开了改进的抗湿性能并同时具有高机械水平的阻燃 PC/ABS，其特征在于该接枝聚合物中具有小于 1ppm 的碱金属含量。

WO 2007/009622A1 公开了含有聚碳酸酯和 ABS 并具有低锂离子含量的组合物具有改进抗水解性的抗冲改性，其通过本体法或者乳液法制备的接枝聚合物中添加低锂离子含量的组合物抗水解性能明显好于较高锂离子含量的组合物。

但是到目前为止，关于苯酚类物质以及金属锌元素与锰元素的复配总量对所述聚碳酸酯组合物能在高温高湿环境下性能保持稳定还未见报道。

本发明人经过大量实验惊讶地发现，选用在聚碳酸酯组合物配方中添加苯酚类物质基于聚碳酸酯组合物的总重量中不超过 20ppm，以及金属锌元素与锰元素的复配总量基于聚碳酸酯组合物的总重量中不超过 200ppm 时，得到的聚碳酸酯组合物具有优异的高温高湿性能稳定性和机械性能，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，本发明的目的在于提供一种具有优异的高温高湿性能稳定性和机械性能的聚碳酸酯组合物。

本发明的再一目的是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 份-87 份的聚碳酸酯；
- b、8 份-50 份的 ABS 树脂；
- c、5 份-25 份的阻燃剂；
- d、0-10 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：

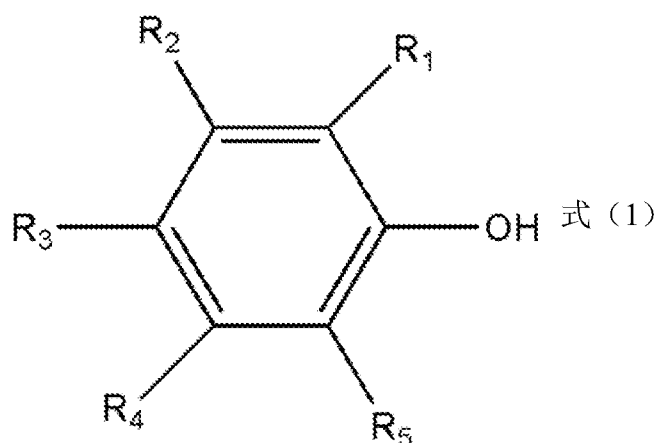
- a、44 份-75 份的聚碳酸酯；
- b、8 份-30 份的 ABS 树脂；
- c、5 份-18 份的阻燃剂；
- d、0.1-8 份的其它助剂；

其中，a、b、c、d 四种组分的重量份之和为 100 份；

基于聚碳酸酯组合物的总重量中苯酚类物质的含量大于等于 1ppm 和小于等于 20ppm；

基于聚碳酸酯组合物的总重量中金属锌元素与锰元素的复配总量不超过 200ppm；

其中苯酚类物质的结构式如式（1）：



其中  $R_1$  和  $R_5$  代表除了受阻基团以外的氢基，烷基，烷氧基，羟基，羧基或者羰基，酯基， $R_2$ ， $R_3$ ， $R_4$  代表含氢原子的取代基，优选氢原子。

其中，苯酚类物质的含量的测试方法：用电子天平称量 2g 的聚碳酸酯组合

物后，将样品放入预设温度 120℃ 并且温度均一稳定的恒温烘箱中 2h 后，放入索氏抽提装置进行甲醇抽提，抽提温度为 85℃，时间为 48h，将抽提液放置到恒温后，通过过滤网抽出 20ul，以 10ml/min 的流速，借助流动相（甲醇:纯净水=90:10）将抽提液进样到 C18 的吸附柱里进行分离以及定量，通过建立 1ppm，5ppm，10ppm 以及 20ppm 的标准溶液建立标准曲线后，可以通过标样的特定流出时间以及外推法计算得出苯酚类物质的含量；

金属锌元素和金属锰元素的含量的测试方法：ICP-MS 混标法。

优选地，基于聚碳酸酯组合物的总重量中苯酚类物质的含量小于等于 10ppm 和大于等于 2ppm；更优选为小于等于 8ppm 和大于等于 3ppm。

如果苯酚类物质残留量太多，特别是超过 20ppm 的情况下，在后续加工过程中会产生如长期湿热老化粘度变化大，导致性能大幅度下降的隐患。

优选地，基于聚碳酸酯组合物的总重量中金属锌元素与锰元素的复配总量不超过 100ppm，更优选不超过 50ppm。当基于聚碳酸酯组合物的总重量中金属锌元素与锰元素的复配总量超过 200ppm，会引入色污，对浅色制品的颜色有影响，限制其在浅色制品方面的应用。

其中，基于聚碳酸酯组合物的总重量中金属锌元素与锰元素的复配重量比为 0.2-20；优选为 1-10；更优选为 1.5-5。

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、硅氧烷共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为粘均分子量 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。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℃ 的溶液粘度计算出来的。

上述聚碳酸酯的制备方法可以通过界面聚合法和酯交换法制得，并且可以在过程中控制端羟基的含量。

其中，所述 ABS 树脂选自本体聚合法、本体-悬浮聚合法、乳液聚合法制备的 ABS 树脂的一种或几种；其中，本体聚合法 ABS 粒径优选 0.1um-2um，乳液聚合法 ABS 粒径优选 0.05um-0.2um。

本体聚合法：包括溶胶，预聚合，聚合，脱挥和造粒五个步骤：将橡胶溶解

在乙苯和苯乙烯中，按照配方量加入单体配成原料液，将配好的原料液输入预聚釜中进行预聚合，在聚合过程中，橡胶接枝单体，同时单体共聚，从溶液中分离出来，形成分散在原料液中连续相中的不连续相，当具有足够多的单体聚合后，不连续相的共聚物变成连续相，接枝的橡胶形成不连续相分散在连续的共聚物相中，完成相转变，最后经过进一步聚合，真空脱气，挤出，冷却和切粒得到最终制品；

本体-悬浮聚合法：按照配方调节橡胶和单体溶液，并通知加入聚合调节剂和自由基引发剂，将单体混合物在 80℃-120℃进行本体聚合，聚合过程中不断搅拌，并将去离子水和悬浮剂加入到混合物中，使混合物得到分散，然后利用自由基催化剂进行悬浮聚合，得到一定聚合度后经过凝聚，过滤，洗涤，脱水和干燥后造粒获得制品；

乳液聚合法：橡胶通过在引发剂，去离子水，乳化剂和交联剂，聚合温度控制在 50℃-80℃，将单体混合物加到橡胶乳胶进行接枝，最后进行洗涤，脱水和干燥后造粒获得制品。

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。

该聚碳酸酯组合物中的其它助剂选自增韧剂、稳定剂、阻燃增效剂、抗滴落剂、润滑剂、脱模剂、增塑剂、填料、着色剂的一种或几种。

合适的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，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，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。

合适的脱模剂包括硬脂酸金属盐类，硬脂酸烷基酯类，硬脂酸季戊四醇酯类，石蜡，褐煤蜡等等。

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) 将含锰化合物以及含锌化合物与苯基硅氧烷配成质量分数为 0.15ppm-300ppm 的苯基硅氧烷溶液；

2) 将该苯基硅氧烷溶液与含有 8ppm-60ppm 苯酚类物质的聚碳酸酯在高混机中进行共混，得到预处理的聚碳酸酯；

3) 将预处理的聚碳酸酯、接枝共聚物、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。

其中，所述含锰化合物选自二氧化锰、氯化锰、硝酸锰、碳酸锰、硫酸锰中的一种或几种；所述含锌化合物选自氯化锌、硫酸锌、硝酸锌、碳酸锌、硫化锌中的一种或几种。

所述含有苯酚类物质的聚碳酸酯，通过不同合成方法得到含有不同含量的苯酚类物质的聚碳酸酯树脂，从而实现最终聚碳酸酯组合物中残留苯酚类物质含量。其中，最终聚碳酸酯组合物中残留苯酚类物质含量的计算方法为：聚碳酸酯配方的质量百分比\*含有苯酚类物质的聚碳酸酯的苯酚类物质含量=聚碳酸酯组合物的残留苯酚类物质含量。

本发明的聚碳酸酯组合物由于具有优异的耐长期湿热老化性能，加工稳定性以及机械性能都能在高温高湿下长期使用不出现失效，可用于户外以及室内的应用领域，例如各种类型和尺寸的外壳部件，家用电器如电视机，打印机，modem 外壳，显示器外壳等，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：

本发明选用聚碳酸酯组合物配方中的苯酚类物质基于聚碳酸酯组合物的总

重量中不超过 20ppm, 以及金属锌元素与锰元素的复配总量基于聚碳酸酯组合物的总重量中不超过 200ppm 时, 通过痕量的苯酚类物质和痕量的金属锌元素与锰元素复配的协同作用, 得到的聚碳酸酯组合物具有优异的高温高湿性能稳定性和机械性能, 特别适用于使用环境要求比较高的场合。

## 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。

各性能的测试标准或方法:

苯酚类物质含量的测定方法: 用电子天平称量 2g 的聚碳酸酯组合物后, 将样品放入预设温度 120℃ 并且温度均一稳定的恒温烘箱中 2h 后, 放入索氏抽提装置进行甲醇抽提, 抽提温度为 85℃, 时间为 48h, 将抽提液放置到恒温后, 通过过滤网抽出 20ul, 以 10ml/min 的流速, 借助流动相 (甲醇:纯净水=90:10) 将抽提液进样到 C18 的吸附柱里进行分离以及定量, 通过建立 1ppm, 5ppm, 10ppm 以及 20ppm 的标准溶液建立标准曲线后, 可以通过标样的特定流出时间以及外推法计算得出苯酚类物质的含量;

金属锌元素含量和金属锰元素含量的测试方法: ICP-MS 混标法;

双 85 测试后粘度比值 (100h、500h) 的测定方法: GB/T1632 称量粒料并放入湿度为 85%温度为 85℃ 的恒温恒湿老化箱, 每隔一段时间取出 2g, 用氯仿溶解后经过乌氏粘度计测得粘度, 按照以下公式算出粘度比:

$$(N1-N2)/N1$$

N1 代表老化前 0h 的特性粘度; N2 代表双 85 湿热老化一定时间后 (100h、500h) 测得的特性粘度, 粘度比数值越大, 代表稳定性越差, 反之, 数值越小, 代表稳定性越好。

150℃冲击性能保持率 (500h) 的测定方法: 测试样条通过日精树脂工业株式会社制造的 80 吨注射成型机, 在料筒温度 280℃ 和模具温度 100℃ 的条件下得到后, 按照 ASTM D265, 使用艾佐德冲击试验机 (株式会社东洋精机制作所制造), 测定带缺口的艾佐德冲击值, 通过样条放入预设温度为 150℃ 的恒温烘箱老化 500h 后, 根据前述的测试方法测得老化后的艾佐德冲击值, 根据保持率的计

算公式得到 150℃冲击性能保持率，数值越大，性能保持越好。

本发明中使用的聚碳酸酯：

组分 a-1：PC 苯酚类物质含量为 8ppm，制备方法：在液相苯酚类物质中加入定量的 NaOH 水溶液进行界面聚合，得到中间产物 DPC，然后通过洗涤控制苯酚类物质残余量为 8ppm 和双酚 A 通过熔融酯交换反应得到最终产品。

组分 a-2：PC 苯酚类物质含量为 18ppm，制备方法：在液相苯酚类物质中加入定量的 NaOH 水溶液进行界面聚合，得到中间产物 DPC，然后通过洗涤控制苯酚类物质残余量为 18ppm 和双酚 A 通过熔融酯交换反应得到最终产品。

组分 a-3：PC 苯酚类物质含量为 60ppm，制备方法：在液相苯酚类物质中加入定量的 NaOH 水溶液进行界面聚合，得到中间产物 DPC，然后通过洗涤控制苯酚类物质残余量为 60ppm 和双酚 A 通过熔融酯交换反应得到最终产品。

其中所使用的苯酚类物质：

苯酚：（上海 TCI）；

对甲基苯酚类物质：（阿拉丁）；

二甲基苯酚类物质：（阿拉丁）；

本发明中使用的 ABS 树脂：

组分 b-1：ABS 8391 （上海高桥）

组分 b -2：ABS 757 （台湾奇美）

本发明中使用的阻燃剂：

组分 c-1：BDP（双酚 A-双（磷酸三苯酯），艾迪科；

组分 c -2：RDP（间苯二酚-双（磷酸二苯酯），浙江万盛；

组分 c -3：TPP（磷酸三苯酯），天津超越；

本发明中使用的其它助剂：

组分 d-1：AO168：三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯作为稳定剂；（BASF）

组分 d-2：PETS：作为润滑剂（美国龙沙）

组分 d-3：PTFE：聚四氟乙烯作为抗滴落剂（广州熵能）。

#### **实施例 1-9 及对比例 1-11：聚碳酸酯组合物的制备**

将含锰化合物以及含锌化合物与苯基硅氧烷配成质量分数为 0.15ppm-300ppm 的苯基硅氧烷溶液；将该苯基硅氧烷溶液与含有 8ppm-60ppm

苯酚类物质的聚碳酸酯在高混机中进行共混，得到预处理的聚碳酸酯；将预处理的聚碳酸酯、接枝共聚物、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粘度比（100h、150h）和冲击性能保持率（150h）进行测试，数据见表 1。

表 1 实施例 1-9 及对比例 1-11 的具体配比（重量份）及其测试性能结果

|                                 | 实<br>施<br>例 1 | 实<br>施<br>例 2 | 实 施 例<br>3 | 实施例 4 | 实<br>施<br>例 5 | 实<br>施<br>例 6 | 实<br>施<br>例 7 | 实<br>施<br>例 8 | 实<br>施<br>例 9 |
|---------------------------------|---------------|---------------|------------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 组分 a-1                          |               | 35            | 64         |       | 35            | 64            |               | 35            | 64            |
| 组分 a-2                          |               |               |            |       |               |               |               |               |               |
| 组分 a-3                          | 33            |               |            | 33    |               |               | 33            |               |               |
| 组分 b-1                          | 50            |               | 20         | 50    |               | 20            | 50            |               | 20            |
| 组分 b-2                          |               | 48            |            |       | 48            |               |               | 48            |               |
| 组分 c-1                          | 16            |               | 15         | 16    |               | 15            | 16            |               | 15            |
| 组分 c-2                          |               | 16            |            |       | 16            |               |               | 16            |               |
| 组分 c-3                          |               |               |            |       |               |               |               |               |               |
| 组分 d-1                          | 0.2           | 0.2           | 0.2        | 0.2   | 0.2           | 0.2           | 0.2           | 0.2           | 0.2           |
| 组分 d-2                          | 0.3           | 0.3           | 0.3        | 0.3   | 0.3           | 0.3           | 0.3           | 0.3           | 0.3           |
| 组分 d-3                          | 0.5           | 0.5           | 0.5        | 0.5   | 0.5           | 0.5           | 0.5           | 0.5           | 0.5           |
| 苯酚类物质含<br>量（ppm）                | 19.8          | 2.8           | 5.12       | 19.8  | 2.8           | 5.12          | 19.8          | 2.8           | 5.12          |
| 锌 元 素 含 量<br>（ppm）              | 120           | 120           | 120        | 60    | 60            | 60            | 18            | 18            | 18            |
| 锰 元 素 含 量<br>（ppm）              | 40            | 40            | 40         | 30    | 30            | 30            | 9             | 9             | 9             |
| 双酚 A 含量<br>（ppm）                |               |               |            |       |               |               |               |               |               |
| 受阻酚含量<br>（ppm）                  |               |               |            |       |               |               |               |               |               |
| 粘 度 比 值<br>（100h）               | 0.18          | 0.08          | 0.05       | 0.13  | 0.07          | 0.03          | 0.11          | 0.06          | 0.01          |
| 粘 度 比 值<br>（500h）               | 0.33          | 0.17          | 0.05       | 0.32  | 0.14          | 0.04          | 0.29          | 0.13          | 0.03          |
| 150 °C 冲击性<br>能 保 持 率<br>（500h） | 82%           | 89%           | 92%        | 83%   | 90%           | 93%           | 85%           | 92%           | 95%           |

续表 1

|                    | 对<br>比<br>例 1 | 对<br>比<br>例 2 | 对<br>比<br>例 3 | 对<br>比<br>例 4 | 对<br>比<br>例 5 | 对<br>比<br>例 6 | 对<br>比<br>例 7 | 对<br>比<br>例 8 | 对<br>比<br>例 9 | 对<br>比<br>例 10 | 对<br>比<br>例 11 |
|--------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| 组分 a-1             |               | 10            | 64            |               | 35            | 64            |               | 35            | 64            | 64             | 64             |
| 组分 a-2             |               |               |               |               |               |               |               |               |               |                |                |
| 组分 a-3             | 40            |               |               | 33            |               |               | 33            |               |               |                |                |
| 组分 b-1             | 50            |               | 20            | 50            |               | 20            | 50            |               | 20            | 20             | 20             |
| 组分 b-2             |               | 73            |               |               | 48            |               |               | 48            |               |                |                |
| 组分 c-1             | 16            |               | 15            | 16            |               | 15            | 16            |               | 15            | 15             | 15             |
| 组分 c-2             |               | 16            |               |               | 16            |               |               | 16            |               |                |                |
| 组分 c-3             |               |               |               |               |               |               |               |               |               |                |                |
| 组分 d-1             | 0.2           | 0.2           | 0.2           | 0.2           | 0.2           | 0.2           | 0.2           | 0.2           | 0.2           | 0.2            | 0.2            |
| 组分 d-2             | 0.3           | 0.3           | 0.3           | 0.3           | 0.3           | 0.3           | 0.3           | 0.3           | 0.3           | 0.3            | 0.3            |
| 组分 d-3             | 0.5           | 0.5           | 0.5           | 0.5           | 0.5           | 0.5           | 0.5           | 0.5           | 0.5           | 0.5            | 0.5            |
| 苯酚类物质含量 (ppm)      | 32            | 0.8           | 5.12          | 19.8          | 2.8           | 5.12          | 19.8          | 2.8           | 5.12          |                |                |
| 锌元素含量 (ppm)        | 180           | 180           | 240           | 30            | 300           | 0             | 27            | 200           | 360           | 180            | 180            |
| 锰元素含量 (ppm)        | 9             | 9             | 12            | 300           | 10            | 90            | 0             | 100           | 6             | 9              | 9              |
| 双酚 A 含量 (ppm)      |               |               |               |               |               |               |               |               |               | 5.12           |                |
| 受阻酚含量 (ppm)        |               |               |               |               |               |               |               |               |               |                | 5.12           |
| 粘度比值 (100h)        | 0.33          | 0.25          | 0.32          | 0.35          | 0.37          | 0.34          | 0.23          | 0.42          | 0.33          | 0.39           | 0.53           |
| 粘度比值 (500h)        | 0.57          | 0.69          | 1.03          | 0.88          | 0.62          | 0.56          | 0.64          | 0.73          | 0.66          | 0.95           | 1.24           |
| 150℃冲击性能保持率 (500h) | 30%           | 70%           | 30%           | 45%           | 50%           | 50%           | 43%           | 32%           | 44%           | 40%            | 30%            |

从表 1 的实施例和对比例的比较可以看出：选用聚碳酸酯组合物配方中的苯酚类物质基于聚碳酸酯组合物的总重量中不超过 20ppm，以及金属锌元素与锰元素的复配总量基于聚碳酸酯组合物的总重量中不超过 200ppm 时，得到的聚碳酸酯组合物具有优异的高温高湿性能稳定性和机械性能。

# 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 份-87 份的聚碳酸酯；
- b、8 份-50 份的 ABS 树脂；
- c、2 份-25 份的阻燃剂；
- d、0-10 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：

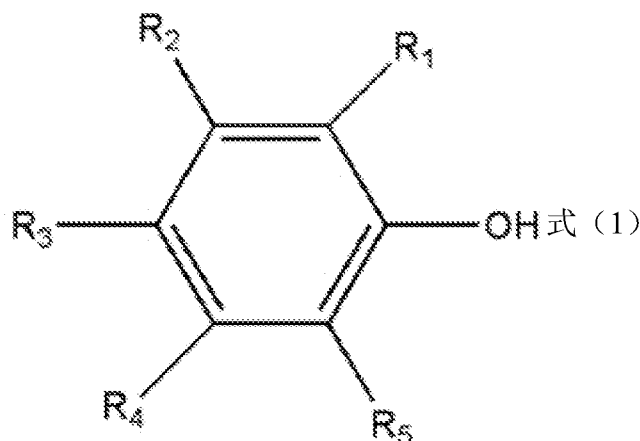
- a、44 份-75 份的聚碳酸酯；
- b、8 份-30 份的 ABS 树脂；
- c、5 份-18 份的阻燃剂；
- d、0.1-8 份的其它助剂；

其中，a、b、c、d 四种组分的重量份之和为 100 份；

基于聚碳酸酯组合物的总重量中苯酚类物质的含量大于等于 1ppm 和小于等于 20ppm；

基于聚碳酸酯组合物的总重量中金属锌元素与锰元素的复配总量不超过 200ppm；

其中苯酚类物质的结构式如式（1）：



其中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>5</sub> 代表除了受阻基团以外的氢基，烷基，烷氧基，羟基，羧基或者羰基，酯基，R<sub>2</sub>，R<sub>3</sub>，R<sub>4</sub> 代表含氢原子的取代基，优选氢原子。

3. 根据权利要求 2 所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，基于聚碳酸酯组合物的总重量中苯酚类物质的含量小于等于 10ppm 和大于等于 2ppm；优选为小于等于 8ppm 和大于等于 3ppm。
4. 根据权利要求 2 所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，基于聚碳酸酯组合物的总重量中金属锌元素与锰元素的复配总量不超过 100ppm，优选不超过 50ppm。
5. 根据权利要求 2 或 4 任一项所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，基于聚碳酸酯组合物的总重量中金属锌元素与锰元素的复配重量比为 0.2-20；优选为 1-10；更优选为 1.5-5。
6. 根据权利要求 1 或 2 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、硅氧烷共聚碳酸酯中的一种或几种；优选为芳香族聚碳酸酯。
7. 根据权利要求 6 所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，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，优选为粘均分子量 16000-28000 的芳香族聚碳酸酯。
8. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，所述 ABS 树脂选自本体聚合法、本体-悬浮聚合法、乳液聚合法制备的 ABS 树脂的一种或几种；其中，本体聚合法 ABS 粒径优选 0.1um-2um，乳液聚合法 ABS 粒径优选 0.05um-0.2um。
9. 根据权利要求 1 或 2 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、含氮和磷的阻燃剂中的一种或几种，优选为含磷阻燃剂。
10. 根据权利要求 9 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。

**11.** 根据权利要求 1 或 2 所述的聚碳酸酯组合物, 其特征在于, 所述其它助剂选自增韧剂, 稳定剂、阻燃增效剂、抗滴落剂、润滑剂、脱模剂、增塑剂、填料、着色剂的一种或几种。

**12.** 一种如权利要求 1-11 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) 将含锰化合物以及含锌化合物与苯基硅氧烷配成质量分数为 0.15ppm-300ppm 的苯基硅氧烷溶液;

2) 将该苯基硅氧烷溶液与含有 8ppm-60ppm 苯酚类物质的聚碳酸酯在高混机中进行共混, 得到预处理的聚碳酸酯;

3) 将预处理的聚碳酸酯、接枝共聚物、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。

**13.** 根据权利要求 12 所述的聚碳酸酯组合物的制备方法, 其特征在于, 所述含锰化合物选自二氧化锰、氯化锰、硝酸锰、碳酸锰、硫酸锰中的一种或几种; 所述含锌化合物选自氯化锌、硫酸锌、硝酸锌、碳酸锌、硫化锌中的一种或几种。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2016/083624**

## 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, acrylonitrile butadiene styrene resin, ABS resin, phenol, flame retardant, zinc, manganese

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages            | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | KR 20060000706 A (HYUNDAI MOTOR CO., LTD.), 06 January 2006 (06.01.2006), claims 1 and 2      | 1, 2                  |
| A         | CN 101328310 A (SHANGHAI PRET COMPOSITES CO. LTD.), 24 December 2008 (24.12.2008), claims 1-8 | 1-13                  |
| PX        | CN 104877329 A (KINGFA SCI.&TECH. CO., LTD.), 02 September 2015 (02.09.2015), claims 1-13     | 1-13                  |

☐ 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<br>19 August 2016 (19.08.2016)                                                                                                                           | Date of mailing of the international search report<br><b>02 September 2016 (02.09.2016)</b> |
| Name and mailing address of the ISA/CN:<br>State Intellectual Property Office of the P. R. China<br>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao<br>Haidian District, Beijing 100088, China<br>Facsimile No.: (86-10) 62019451 | Authorized officer<br><b>TANG, Shaohua</b><br>Telephone No.: (86-10) <b>62084439</b>        |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/CN2016/083624**

| Patent Documents referred<br>in the Report | Publication Date  | Patent Family  | Publication Date |
|--------------------------------------------|-------------------|----------------|------------------|
| KR 20060000706 A                           | 06 January 2006   | KR 100610428 B | 08 August 2006   |
| CN 101328310 A                             | 24 December 2008  | CN 101328310 B | 29 February 2012 |
| CN 104877329 A                             | 02 September 2015 | None           |                  |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/083624

## 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, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂, ABS树脂, 苯酚类, 阻燃剂, 锌, 锰  
polycarbonate, acrylonitrile butadiene styrene resin, ABS resin, phenol, flame retardant, zinc, manganese

## 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    | KR 20060000706 A (HYUNDAI MOTOR CO LTD) 2006年 1月 6日 (2006 - 01 - 06)<br>权利要求1和2 | 1, 2    |
| A    | CN 101328310 A (上海普利特复合材料有限公司) 2008年 12月 24日 (2008 - 12 - 24)<br>权利要求1-8        | 1-13    |
| PX   | CN 104877329 A (金发科技股份有限公司) 2015年 9月 2日 (2015 - 09 - 02)<br>权利要求1-13            | 1-13    |

☐ 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

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2016年 8月 19日

国际检索报告邮寄日期

2016年 9月 2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

|       |                   |
|-------|-------------------|
| 国际申请号 | PCT/CN2016/083624 |
|-------|-------------------|

| 检索报告引用的专利文件 |             |   | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |           |   | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|-------------|---|----------------|------|-----------|---|----------------|
| KR          | 20060000706 | A | 2006年 1月 6日    | KR   | 100610428 | B | 2006年 8月 8日    |
| CN          | 101328310   | A | 2008年 12月 24日  | CN   | 101328310 | B | 2012年 2月 29日   |
| CN          | 104877329   | A | 2015年 9月 2日    | 无    |           |   |                |

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)