

(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
2021 年 3 月 4 日 (04.03.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/036614 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 69/00 (2006.01) *C08L 23/06* (2006.01)
C08L 83/10 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
C08L 27/12 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/103916

(22) 国际申请日: 2020 年 7 月 24 日 (24.07.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201910815656.1 2019 年 8 月 30 日 (30.08.2019) 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 号黄世芳, Guangdong 510663 (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 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)。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)。陈勇文 (**CHEN, Yongwen**); 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)。刘贤文 (**LIU, Xianwen**); 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)。吴俊 (**WU, Jun**); 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)。丁超 (**DING, Chao**); 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 室黄烁, 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, 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,

(54) **Title:** GLASS FIBER-REINFORCED POLYCARBONATE COMPOSITE MATERIAL AND PREPARATION METHOD AND USE THEREFOR

(54) 发明名称: 玻纤增强聚碳酸酯复合材料及其制备方法与应用

(57) **Abstract:** A glass fiber-reinforced polycarbonate composite material and a preparation method and a use therefor, comprising the following components: component A: 40 parts - 90 parts of a polycarbonate; component B: 5 parts - 60 parts of a polysiloxane block copolymer; component C: 5 parts - 30 parts of a glass fiber; component D: 2 parts - 40 parts of a fluorine-containing compound; and component E: 1 part - 30 parts of silicone. Adding a specific amount of a polysiloxane block copolymer, a fluorine-containing compound, and silicone to the formula of the glass fiber-reinforced polycarbonate composite material is able to ensure that the composite material ultimately produced has a certain siloxane content and a certain mass ratio of fluorine and silicon, causing the composite material produced to have an excellent high modulus of elasticity and high toughness, and also have excellent processability. Unlike conventional reinforcement modification means, the present composite material is provided with both rigidity and toughness, and at the same time, is provided with high fluidity and markedly reduced dielectric loss, and is particularly suited for the 5G communications industry.

(57) 摘要: 一种玻纤增强聚碳酸酯复合材料及其制备方法与应用, 包括以下组成: 组分A: 聚碳酸酯40份-90份; 组分B: 聚硅氧烷嵌段共聚物5份-60份; 组分C: 玻纤5份-30份; 组分D: 含氟化合物2份-40份; 组分E: 硅酮1份-30份。在玻纤增强聚碳酸酯复合材料配方中添加特定含量的聚硅氧烷嵌段共聚物、含氟化合物和硅酮, 能够保证最终制备得到的复合材料中具有特定的硅氧烷含量和特定的氟元素和硅元素的重量比, 使得制备得到的复合材料既具有优异的高模量高韧性特性, 又具有优异的加工性能, 与常规增强改性手段相比, 该复合材料兼具刚性和韧性, 同时具有高流动性和显著降低的介电损耗, 特别适用于5G通讯行业。

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))。

一种玻纤增强聚碳酸酯复合材料及其制备方法与应用

技术领域

本发明涉及工程塑料技术领域，特别涉及一种玻纤增强聚碳酸酯复合材料及其制备方法与应用。

背景技术

聚碳酸酯树脂PC是一种综合性能优良的热塑性工程塑料。近年来，其较高的透明度，良好的阻燃性、耐热性、电绝缘性和尺寸稳定性，较低的吸水率等特点而被广泛应用于汽车、电子电气、通讯行业、建筑行业等领域。随着其应用领域的扩展，聚碳酸酯的冲击强度、弯曲模量、拉伸强度、流动性、介电损耗等性能都有了较高的要求，单纯的聚碳酸酯或普通的聚碳酸酯材料仍无法满足要求，因此，需要对聚碳酸酯材料进行改性处理。为了提升材料性能和档次，满足最终部件和客户的需求，一般通过玻璃纤维增强来改进其加工性和改性。

但是，现有玻纤增强聚碳酸酯复合材料存在高刚性但是低韧性的矛盾，而常规的增韧方法是直接添加增韧剂，这同样会大幅度降低复合材料的流动性，且复合材料的刚性和韧性的提高也非常有限，且由于聚碳酸酯固有的介电损耗应用特性，从而严重限制了其在汽车、电子电气、通讯行业、建筑行业等领域中，特别是5G通讯行业中的应用。

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兼具刚性和韧性、且高流动性和低介电损耗的玻纤增强聚碳酸酯复合材料。

本发明的另一目的是提供上述玻纤增强聚碳酸酯复合材料的制备方法。

本发明的再一目的是提供上述玻纤增强聚碳酸酯复合材料的用途。

本发明是通过以下技术方案实现的：

一种玻纤增强聚碳酸酯复合材料，按重量份计，包括以下组成：

组分A：聚碳酸酯	40份- 90份；
组分B：聚硅氧烷嵌段共聚物	5份-60份；
组分C：玻纤	5份-30份；
组分D：含氟化合物	2份-40份；
组分E：硅酮	1份-30份。

优选地，所述的玻纤增强聚碳酸酯复合材料，按重量份计，包括以下组成：

组分A：聚碳酸酯	40份- 90份；
组分B：聚硅氧烷嵌段共聚物	7份-50份；
组分C：玻纤	5份-30份；
组分D：含氟化合物	8份-12份；
组分E：硅酮	8份-12份。

其中，所述玻纤增强聚碳酸酯复合材料中硅氧烷含量占复合材料总重量的百分比

为0.8wt%-18wt%，优选为3.5wt%-12.5wt%。

其中，所述玻纤增强聚碳酸酯复合材料中氟元素和硅元素的重量比为1:(0.1-3)，优选为1:(0.5-2)。

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，优选为粘均分子量18000-28000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。

优选地，所述聚硅氧烷嵌段共聚物包括聚二甲基硅氧烷嵌段和双酚A的聚碳酸酯嵌段，具有基于组分B重量0.8wt%-35wt%的硅氧烷含量。加入硅氧烷嵌段共聚物后，可以通过近红外分析法对玻纤增强聚碳酸酯复合材料的硅氧烷含量进行测试，测试方法是称量固定重量的玻纤增强聚碳酸酯复合材料粒料用甲烷均匀溶解成片状后进行检测。

优选地，所述含氟化合物可以为纤维成型或者非纤维成型的含氟聚合物，优选为非纤维成型的含氟聚合物，在某些实施方案中，优选使用包囊含氟聚合物，可以和第二聚物，尤其是聚烯烃类进行预先共混，以形成附聚材料。包囊含氟聚合物中包括熔点高于320℃的含氟聚合物，如聚氟乙烯，优选的包囊含氟聚合物是聚乙烯包囊的聚四氟乙烯，其中PE为40%，PTFE为60%。

优选地，所述硅酮的分子量为50000-300000。其中，硅酮分子量过大，和基体的相容性不好，容易造成组合物的性能衰减，硅酮分子量太小，其容易析出造成表面缺陷。

本发明所述的玻纤增强聚碳酸酯复合材料，基于玻纤增强聚碳酸酯复合材料重量，还可以包括组分F：其它助剂0-10份；所述其它助剂选自稳定剂、阻燃剂、润滑剂、脱模剂、增塑剂、填料、抗静电剂、抗菌剂、着色剂中的一种或几种。

合适的稳定剂，可以包括有机亚磷酸酯，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。

合适的阻燃剂，可以包括基于磷酸酯的阻燃剂或者磺酸盐阻燃剂。较好的磷酸酯阻燃剂包括双酚A二磷酸四苯酯，磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸甲苯基二苯酯、双酚A二磷酸四甲苯酯、间苯二酚四(2,6-二甲基苯酯)和四甲苄基哌啶酰胺；也可以阻燃剂选择磺酸盐，如Rimar盐全氟丁基磺酸钾、KSS二苯砷磺酸钾、苯磺酸钠等均为合适。

上述玻纤增强聚碳酸酯复合材料的制备方法，包括如下步骤：

1) 按照配比称取聚碳酸酯、聚硅氧烷嵌段共聚物、含氟化合物、硅酮、其它助剂在高混机中搅拌共混1-3min，得到预混料；

2) 将得到的预混料置于双螺杆挤出机的主喂料口中，在侧喂料口加入玻纤进行熔融挤出，造粒干燥，即得。

其中,所述双螺杆挤出机长径比为46:1-50:1;所述双螺杆挤出机的温度从喂料段到机头依次为:一区温度120℃-160℃,二区温度200℃-230℃,三区温度200℃-230℃,四区温度200℃-220℃,五区温度200℃-220℃,六区温度200℃-220℃,七区温度200℃-220℃,八区温度200℃-220℃,九区温度200℃-220℃,十区温度200℃-220℃,十一区温度200℃-220℃,机头温度220℃-240℃,主机转速350转/分钟-700转/分钟。

上述制备方法得到的玻纤增强聚碳酸酯复合材料在汽车、电子电气、通讯行业、建筑行业中的应用,优选在5G通讯行业中的应用。

本发明与现有技术相比,具有如下有益效果:

本发明选用在玻纤增强聚碳酸酯复合材料配方中添加特定含量的聚硅氧烷嵌段共聚物、含氟化合物和硅酮,从而能够保证制备得到的复合材料中具有特定含量的硅氧烷含量和特定的氟元素和硅元素的重量比,制备得到的复合材料既具有优异的高模量高韧性特性,又具有优异的加工性能,与常规增强改性手段相比,该复合材料兼具刚性和韧性,同时具有显著降低的介电损耗,适用于汽车、电子电气、通讯行业、建筑行业等领域,特别适用于5G通讯行业。

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:

Izod缺口冲击强度的测试方法:根据ASTM D256-2010标准;

Izod无缺口冲击强度的测试方式:根据ASTM D256-2010标准;

拉伸强度的测试方式:根据ASTM D638-2014标准,拉伸速度为10mm/min;

弯曲模量的测试方式根据ASTM D790-2010标准,弯曲速度为2mm/min;

流动性的测试方式:根据ASTM D1238-2013标准,熔融温度为300℃;

介电损耗的测试方式:根据ASTM D150-11标准。

本发明中使用的聚碳酸酯:

组分A-1:粘均分子量为19000的芳香族聚碳酸酯,日本出光;

组分A-2:粘均分子量为28000的芳香族聚碳酸酯,日本出光;

本发明中使用的聚硅氧烷嵌段共聚物:

组分B-1:硅氧烷含量为9wt%的聚硅氧烷嵌段共聚物,日本出光;

组分B-2:硅氧烷含量为30wt%的聚硅氧烷嵌段共聚物,日本出光;

本发明中使用的玻纤:

组分C-1:日本东洋纺;

本发明中使用的含氟化合物:

组分D-1:非纤维成型的含氟聚合物,广州熵能;

组分D-2:聚乙烯包裹的聚四氟乙烯,其中PE为40%,PTFE为60%,广州熵能;

本发明中使用的硅酮:

组分E-1:分子量为50000的硅酮,道康宁;

组分E-2:分子量为280000的硅酮,道康宁;

本发明中使用的其它助剂：

组分F-1：稳定剂：2112，艾迪科；

组分F-2：阻燃剂：BDP，艾迪科。

实施例1-8及对比例1-6：玻纤增强聚碳酸酯复合材料的制备

按照配比称取聚碳酸酯、聚硅氧烷嵌段共聚物、含氟化合物、硅酮、其它助剂在高混机中搅拌共混1-3min，得到预混料；将得到的预混料置于双螺杆挤出机的主喂料口中，在侧喂料口加入玻纤进行熔融挤出，造粒干燥，即得玻纤增强聚碳酸酯复合材料。对上述玻纤增强聚碳酸酯复合材料的Izod缺口冲击强度、Izod无缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲模量、流动性、介电损耗进行测试，测试得到的数据如表1所示。

表1 实施例1-8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
聚碳酸酯	组分 A-1	60		60	60	60	60	40	
	组分 A-2		60						90
硅氧烷嵌段 共聚物	组分 B-1	40				20			
	组分 B-2		40	20	30		50	5	60
玻纤	组分 C-1	20	20	20	20	20	20	30	30
含氟化合物	组分 D-1	10		10	10	10	10	40	2
	组分 D-2		10						
硅酮	组分 E-1	10		10	10	10	10	25	5
	组分 E-2		10						
其它助剂	组分 F-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	组分 F-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硅氧烷含量 (wt%)		3.6	12	6.0	9.0	1.8	15	1.5	18
氟元素和硅元素的重量比		1: 0.5	1: 2	1: 0.3	1: 3	1: 0.8	1: 1.5	1: 0.1	1: 2.8
Izod 缺口冲击强度 (kJ/m ²)		9.4	10.1	8.8	8.2	7.5	7.7	5.2	5.8
Izod 无缺口冲击强度 (kJ/m ²)		42.1	44.1	38.7	36.2	33.2	35.2	24.3	26.4
拉伸强度 (MPa)		103.7	102.9	100.3	99.7	102.4	100.9	92.3	93.2
弯曲模量 (MPa)		5600	5582	5453	5223	5380	5225	4600	4870
流动性 (g/min)		7.2	7.0	6.7	6.2	6.1	6.2	4.4	4.2
介电损耗 (%)		0.0051	0.0050	0.0052	0.0054	0.0053	0.0054	0.0053	0.0059

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
聚碳酸酯	组分 A-1	60	60	60	60	60	60
	组分 A-2						
硅氧烷嵌段共聚物	组分 B-1			20	20	20	20
	组分 B-2	1	70				
玻纤	组分 C-1	20	20	20	20	20	20
含氟化合物	组分 D-1	10	10	0.5	50	10	10
	组分 D-2						
硅酮	组分 E-1	10	10	10	10	0.1	40
	组分 E-2						
其它助剂	组分 F-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	组分 F-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硅氧烷含量 (wt%)		0.5	25				
氟元素和硅元素的重量比		1: 0.5	1: 2				
Izod 缺口冲击强度 (kJ/m ²)		4.8	5.3	5.6	-	-	1.2
Izod 无缺口冲击强度 (kJ/m ²)		20.1	25.8	25.3	-	-	10.8
拉伸强度 (MPa)		97.8	85.4	98.7	-	-	66.7
弯曲模量 (MPa)		5020	4582	5003	-	-	3540
流动性 (g/min)		6.2	挤出 外观 缺陷	7.2	挤 出 破裂	注 塑 脱 模 失败	挤出外观缺陷
介电损耗 (%)		0.0065	-	0.0063	-	-	-

注：表1中所述“-”表示完全不能测试。

权 利 要 求 书

1. 一种玻纤增强聚碳酸酯复合材料,按重量份计,包括以下组成:

组分A:聚碳酸酯 40份- 90份;
组分B:聚硅氧烷嵌段共聚物 5份-60份;
组分C:玻纤 5份-30份;
组分D:含氟化合物 2份-40份;
组分E:硅酮 1份-30份。

2. 根据权利要求1所述的玻纤增强聚碳酸酯复合材料,按重量份计,包括以下组成:

组分A:聚碳酸酯 40份- 90份;
组分B:聚硅氧烷嵌段共聚物 7份-50份;
组分C:玻纤 5份-30份;
组分D:含氟化合物 8份-12份;
组分E:硅酮 8份-12份。

3. 根据权利要求1或2所述的玻纤增强聚碳酸酯复合材料,其特征在于,所述玻纤增强聚碳酸酯复合材料中硅氧烷含量占复合材料总重量的百分比为0.8wt%-18wt%,优选为3.5wt%-12.5wt%。

4. 根据权利要求1或2所述的玻纤增强聚碳酸酯复合材料,其特征在于,所述玻纤增强聚碳酸酯复合材料中氟元素和硅元素的重量比为1:(0.1-3),优选为1:(0.5-2)。

5. 根据权利要求1或2所述的玻纤增强聚碳酸酯复合材料,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为粘均分子量13000-40000的芳香族聚碳酸酯,优选为粘均分子量18000-28000的芳香族聚碳酸酯。

6. 根据权利要求1或2所述的玻纤增强聚碳酸酯复合材料,其特征在于,所述聚硅氧烷嵌段共聚物包括聚二甲基硅氧烷嵌段和双酚A的聚碳酸酯嵌段,具有基于组分B重量0.8wt%-35wt%的硅氧烷含量。

7. 根据权利要求1或2所述的玻纤增强聚碳酸酯复合材料,其特征在于,所述含氟化合物选自纤维成型、非纤维成型的含氟聚合物、包裹含氟聚合物中的一种或几种;所述包裹含氟聚合物优选为聚乙烯包裹的聚四氟乙烯,其中PE为35wt%-45wt%,PTFE为55wt%-65wt%。

8. 根据权利要求1或2所述的玻纤增强聚碳酸酯复合材料,其特征在于,所述硅酮的分子量为50000-300000。

9. 根据权利要求1或2所述的玻纤增强聚碳酸酯复合材料,其特征在于,基于玻纤增强聚碳酸酯复合材料重量,还包括组分F:其它助剂0-10份;所述其它助剂选自稳定剂、阻燃剂、润滑剂、脱模剂、增塑剂、填料、抗静电剂、抗菌剂、着色剂中的一种或几种。

10. 一种如权利要求1-9任一项所述的玻纤增强聚碳酸酯复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 按照配比称取聚碳酸酯、聚硅氧烷嵌段共聚物、含氟化合物、硅酮、其它助剂在高混机中搅拌共混1-3min,得到预混料;

2) 将得到的预混料置于双螺杆挤出机的主喂料口中,在侧喂料口加入玻纤进行熔融挤出,造粒干燥,即得。

11. 根据权利要求10所述的玻纤增强聚碳酸酯复合材料的制备方法,其特征在于,所述

双螺杆挤出机长径比为46:1-52:1;所述双螺杆挤出机的温度从喂料段到机头依次为:一区温度120℃-160℃,二区温度200℃-230℃,三区温度200℃-230℃,四区温度200℃-220℃,五区温度200℃-220℃,六区温度200℃-220℃,七区温度200℃-220℃,八区温度200℃-220℃,九区温度200℃-220℃,十区温度200℃-220℃,十一区温度200℃-220℃,机头温度220℃-240℃,主机转速350转/分钟-700转/分钟。

12.如权利要求10所述的制备方法得到的玻纤增强聚碳酸酯复合材料在汽车、电子电气、通讯行业、建筑行业中的应用,优选在5G通讯行业中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/103916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L 69/00(2006.01)i; C08L 83/10(2006.01)i; C08L 27/12(2006.01)i; C08L 27/18(2006.01)i; C08L 23/06(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i; C08J 5/04(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, C08J 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, WPI, EPODOC, PATENTICS, ISI WEB OF SCIENCE: 聚碳酸酯, 玻璃纤维, 玻纤, +硅氧烷, 硅酮, 嵌段共聚物, 含氟, 氟化, 包裹, 包裹, 四氯乙烯, 六氟丙烯, polycarbonate, PC, fluoro+, fluri+, PTFE, glass fiber, glass fibre, silicon, polysiloxane, +siloxane																							
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 106433075 A (SHENZHEN YING SHI SCI-TECH CO., LTD.) 22 February 2017 (2017-02-22) description, paragraph [0003], and specific embodiments</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104945882 A (SUZHOU RONGCHANG COMPOUND MATERIAL CO., LTD.) 30 September 2015 (2015-09-30) description, paragraphs [0004]-[0007]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104945882 A (SUZHOU RONGCHANG COMPOUND MATERIAL CO., LTD.) 30 September 2015 (2015-09-30) description, paragraphs [0004]-[0007]</td> <td>10-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102585474 A (CHEIL INDUSTRIES, INC.) 18 July 2012 (2012-07-18) entire description</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104411767 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B V) 11 March 2015 (2015-03-11) entire description</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105431472 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 23 March 2016 (2016-03-23) entire description</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	CN 106433075 A (SHENZHEN YING SHI SCI-TECH CO., LTD.) 22 February 2017 (2017-02-22) description, paragraph [0003], and specific embodiments	1-12	X	CN 104945882 A (SUZHOU RONGCHANG COMPOUND MATERIAL CO., LTD.) 30 September 2015 (2015-09-30) description, paragraphs [0004]-[0007]	1-9	A	CN 104945882 A (SUZHOU RONGCHANG COMPOUND MATERIAL CO., LTD.) 30 September 2015 (2015-09-30) description, paragraphs [0004]-[0007]	10-12	A	CN 102585474 A (CHEIL INDUSTRIES, INC.) 18 July 2012 (2012-07-18) entire description	1-12	A	CN 104411767 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B V) 11 March 2015 (2015-03-11) entire description	1-12	A	CN 105431472 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 23 March 2016 (2016-03-23) entire description	1-12
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
X	CN 106433075 A (SHENZHEN YING SHI SCI-TECH CO., LTD.) 22 February 2017 (2017-02-22) description, paragraph [0003], and specific embodiments	1-12																					
X	CN 104945882 A (SUZHOU RONGCHANG COMPOUND MATERIAL CO., LTD.) 30 September 2015 (2015-09-30) description, paragraphs [0004]-[0007]	1-9																					
A	CN 104945882 A (SUZHOU RONGCHANG COMPOUND MATERIAL CO., LTD.) 30 September 2015 (2015-09-30) description, paragraphs [0004]-[0007]	10-12																					
A	CN 102585474 A (CHEIL INDUSTRIES, INC.) 18 July 2012 (2012-07-18) entire description	1-12																					
A	CN 104411767 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B V) 11 March 2015 (2015-03-11) entire description	1-12																					
A	CN 105431472 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 23 March 2016 (2016-03-23) entire description	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 12 October 2020		Date of mailing of the international search report 28 October 2020																					
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/CN2020/103916**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004030044 A1 (MASAYA Okamoto et al.) 12 February 2004 (2004-02-12) entire description	1-12
A	KR 20140137536 A (LG. CHEMICAL LTD.) 03 December 2014 (2014-12-03) entire description	1-12
PX	CN 110499010 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 26 November 2019 (2019-11-26) claims 1-12	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/103916

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106433075	A	22 February 2017	CN	106433075	B	07 December 2018
CN	104945882	A	30 September 2015	None			
CN	102585474	A	18 July 2012	KR	101333589	B1	28 November 2013
				US	8642688	B2	04 February 2014
				EP	2471854	A1	04 July 2012
				CN	102585474	B	04 June 2014
				US	2012172508	A1	05 July 2012
				KR	20120075813	A	09 July 2012
				EP	2471854	B1	26 February 2014
CN	104411767	A	11 March 2015	KR	20150046239	A	29 April 2015
				EP	2888324	A1	01 July 2015
				US	2014058023	A1	27 February 2014
				KR	101949231	B1	18 February 2019
				WO	2014030133	A1	27 February 2014
				US	9732217	B2	15 August 2017
CN	105431472	A	23 March 2016	US	9309407	B2	12 April 2016
				US	2014329920	A1	06 November 2014
				EP	2992039	A1	09 March 2016
				CN	105431472	B	25 August 2017
				WO	2014179375	A1	06 November 2014
US	2004030044	A1	12 February 2004	EP	1331246	A1	30 July 2003
				EP	1331246	A4	13 July 2005
				WO	0236687	A1	10 May 2002
				US	6987141	B2	17 January 2006
KR	20140137536	A	03 December 2014	None			
CN	110499010	A	26 November 2019	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/103916

A. 主题的分类 C08L 69/00(2006.01)i; C08L 83/10(2006.01)i; C08L 27/12(2006.01)i; C08L 27/18(2006.01)i; C08L 23/06(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i; C08J 5/04(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, C08J 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, WPI, EPDOC, PATENTICS, ISI WEB OF SCIENCE:聚碳酸酯, 玻璃纤维, 玻纤, +硅氧烷, 硅酮, 嵌段共聚物, 含氟, 氟化, 包裹, 包囊, 四氟乙烯, 六氟丙烯, polycarbonate, PC, fluoro+, fluri+, PTFE, glass fiber, glass fibre, silicon, polysiloxane, +siloxane																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 106433075 A (深圳市盈实科技有限公司) 2017年 2月 22日 (2017 - 02 - 22) 说明书第[0003]段和具体实施方式</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104945882 A (苏州荣昌复合材料有限公司) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 说明书第[0004]-[0007]段</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104945882 A (苏州荣昌复合材料有限公司) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 说明书第[0004]-[0007]段</td> <td>10-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102585474 A (第一毛织株式会社) 2012年 7月 18日 (2012 - 07 - 18) 说明书全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104411767 A (沙特基础创新塑料IP私人有限责任公司) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 说明书全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105431472 A (沙特基础全球技术有限公司) 2016年 3月 23日 (2016 - 03 - 23) 说明书全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2004030044 A1 (MASAYA Okamoto等) 2004年 2月 12日 (2004 - 02 - 12) 说明书全文</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 106433075 A (深圳市盈实科技有限公司) 2017年 2月 22日 (2017 - 02 - 22) 说明书第[0003]段和具体实施方式	1-12	X	CN 104945882 A (苏州荣昌复合材料有限公司) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 说明书第[0004]-[0007]段	1-9	A	CN 104945882 A (苏州荣昌复合材料有限公司) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 说明书第[0004]-[0007]段	10-12	A	CN 102585474 A (第一毛织株式会社) 2012年 7月 18日 (2012 - 07 - 18) 说明书全文	1-12	A	CN 104411767 A (沙特基础创新塑料IP私人有限责任公司) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 说明书全文	1-12	A	CN 105431472 A (沙特基础全球技术有限公司) 2016年 3月 23日 (2016 - 03 - 23) 说明书全文	1-12	A	US 2004030044 A1 (MASAYA Okamoto等) 2004年 2月 12日 (2004 - 02 - 12) 说明书全文	1-12
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 106433075 A (深圳市盈实科技有限公司) 2017年 2月 22日 (2017 - 02 - 22) 说明书第[0003]段和具体实施方式	1-12																								
X	CN 104945882 A (苏州荣昌复合材料有限公司) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 说明书第[0004]-[0007]段	1-9																								
A	CN 104945882 A (苏州荣昌复合材料有限公司) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 说明书第[0004]-[0007]段	10-12																								
A	CN 102585474 A (第一毛织株式会社) 2012年 7月 18日 (2012 - 07 - 18) 说明书全文	1-12																								
A	CN 104411767 A (沙特基础创新塑料IP私人有限责任公司) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 说明书全文	1-12																								
A	CN 105431472 A (沙特基础全球技术有限公司) 2016年 3月 23日 (2016 - 03 - 23) 说明书全文	1-12																								
A	US 2004030044 A1 (MASAYA Okamoto等) 2004年 2月 12日 (2004 - 02 - 12) 说明书全文	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 2020年 10月 12日		国际检索报告邮寄日期 2020年 10月 28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		授权官员 高晓薇 电话号码 86-(10)-53962255																								

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	KR 20140137536 A (LG. CHEMICAL LTD.) 2014年 12月 3日 (2014 - 12 - 03) 说明书全文	1-12
PX	CN 110499010 A (金发科技股份有限公司) 2019年 11月 26日 (2019 - 11 - 26) 权利要求1-12	1-12

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/103916

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	106433075	A	2017年 2月 22日	CN	106433075	B	2018年 12月 7日
CN	104945882	A	2015年 9月 30日	无			
CN	102585474	A	2012年 7月 18日	KR	101333589	B1	2013年 11月 28日
				US	8642688	B2	2014年 2月 4日
				EP	2471854	A1	2012年 7月 4日
				CN	102585474	B	2014年 6月 4日
				US	2012172508	A1	2012年 7月 5日
				KR	20120075813	A	2012年 7月 9日
				EP	2471854	B1	2014年 2月 26日
CN	104411767	A	2015年 3月 11日	KR	20150046239	A	2015年 4月 29日
				EP	2888324	A1	2015年 7月 1日
				US	2014058023	A1	2014年 2月 27日
				KR	101949231	B1	2019年 2月 18日
				WO	2014030133	A1	2014年 2月 27日
				US	9732217	B2	2017年 8月 15日
CN	105431472	A	2016年 3月 23日	US	9309407	B2	2016年 4月 12日
				US	2014329920	A1	2014年 11月 6日
				EP	2992039	A1	2016年 3月 9日
				CN	105431472	B	2017年 8月 25日
				WO	2014179375	A1	2014年 11月 6日
US	2004030044	A1	2004年 2月 12日	EP	1331246	A1	2003年 7月 30日
				EP	1331246	A4	2005年 7月 13日
				WO	0236687	A1	2002年 5月 10日
				US	6987141	B2	2006年 1月 17日
KR	20140137536	A	2014年 12月 3日	无			
CN	110499010	A	2019年 11月 26日	无			