

(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
2020 年 3 月 26 日 (26.03.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/056950 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 23/12 (2006.01) *C08K 3/32* (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/121404

(22) 国际申请日: 2018 年 12 月 17 日 (17.12.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201811099475.5 2018 年 9 月 20 日 (20.09.2018) CN

(71) 申请人: 南方科技大学(SOUTHERN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽学苑大道 1088 号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 孙大陟(SUN, Dazhi); 中国广东省深圳市南山区西丽学苑大道 1088 号第二科研楼 420, Guangdong 518055 (CN)。李涛(LI, Tao); 中国广东省深圳市南山区西丽学苑大道 1088 号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 北京品源专利代理有限公司(BEYOND ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市海淀区莲花池东路 39 号西金大厦 6 层, Beijing 100036 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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:** METHOD FOR INCREASING THERMAL DEFORMATION TEMPERATURE OF POLYOLEFIN, POLYOLEFIN COMPOSITE OBTAINED THEREFROM, AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 提高聚烯烃热变形温度的方法及其得到的聚烯烃复合材料和应用

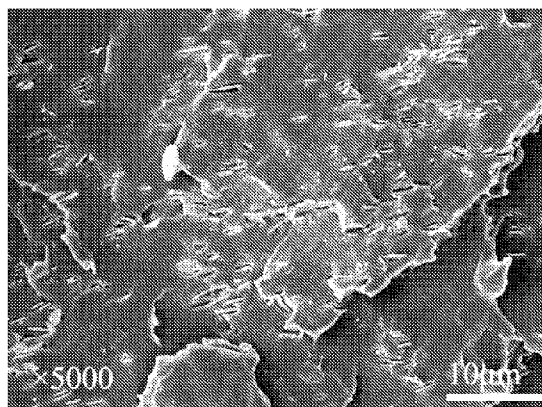


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed are a method for increasing the thermal deformation temperature of a polyolefin, a polyolefin composite obtained therefrom, and the use thereof. The thermal deformation temperature of a non-polar polyolefin is increased by using zirconium hydrogen phosphate. The present application finds that the addition of zirconium hydrogen phosphate to a non-polar polyolefin can significantly improve the thermal deformation temperature and increase the thermal resistance thereof.

(57) **摘要:** 本文公开了一种提高聚烯烃热变形温度的方法及其得到的聚烯烃复合材料和应用, 使用磷酸氢锆来提高非极性聚烯烃的热变形温度。本申请发现, 将磷酸氢锆加入到非极性聚烯烃中, 可以显著提高其热变形温度, 增加其耐热性。

WO 2020/056950 A1

提高聚烯烃热变形温度的方法及由其得到的聚烯烃复合材料和应用

技术领域

本申请属于改性技术领域，涉及一种提高聚烯烃热变形温度的方法及由其得到的聚烯烃复合材料和应用。

背景技术

聚烯烃是由乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯等 α -烯烃以及某些环烯烃单独聚合或共聚合而得到的一类热塑性树脂的总称，由于原料丰富、价格低廉、容易加工成型、综合性能优良，因此是一类产量最大，应用十分广泛的高分子材料，其中以聚乙烯（PE）和聚丙烯（PP）最为重要。但是这类材料的耐热性能较差，限制了它在某些高温环境下的应用。

目前大多数的技术是利用共混或接枝改性等来增强聚烯烃的耐热性能，有机共混为将其和热稳定性较好的有机高分子（比如聚苯醚、聚苯乙烯等）共混来提升耐热性能，CN105440547A 公开了一种高强耐热聚乙烯管材，其原料按重量份数包括如下组分：乙烯基硅烷接枝高密度聚乙烯 50-75 份、线性低密度聚乙烯 10-25 份、含钛有机硅树脂 5-15 份、马来酸酐接枝聚苯醚 5-12 份、聚苯基磷酸二苯砷酯 2-12 份、过氧化叔丁醇 0.2-1 份、四氧化三铁 2-10 份、硫酸钡 2-5 份、氢氧化铝 1-5 份、改性纳米二氧化钛 5-15 份、硅酸钙晶须 2-5 份、纳米碳纤维 3-10 份、聚环氧乙烷 0.2-1.5 份、甘油单硬脂酸酯 0.3-1.5 份、乙撑双硬脂酰胺 0.2-1.2 份、抗氧剂 0.5-2 份，其耐热性好，强度高，但是成分太复杂，对聚乙烯的加工性能产生非常大影响，并且增加了生产成本。CN106146756A 公开了一种简易的石墨烯接枝聚烯烃的方法，其中，利用还原氧化石墨烯对聚烯烃进行改性，使其带有功能基团，可以很好的应用，改性方法过于复杂，不适合大

规模工业化生产。

另外，纳米材料能明显改善聚合物的性能，也成为当前的研究热点。常用的无机纳米填料以蒙脱土（MMT）为代表，作为聚合物高分子材料的添加剂，广泛应用于高分子材料行业；以碳纳米管为代表的一维材料和以石墨烯为代表的二维纳米材料在增强树脂方面也有较好地应用，但是由于非极性聚烯烃中不存在极性基团，也缺乏功能基团，使得以蒙脱土为代表的无机纳米填料并不能很好的分散在聚烯烃材料中，且对聚烯烃耐热性的提高影响十分小，对于碳纳米管和石墨烯也存在于同样的问题，由于非极性聚烯烃材料不含有极性基团，纳米填料在基体中的分散性不好，并且对其耐热性的提高帮助很小。

目前需要开发一种可提高非极性聚烯烃分子耐热性的方法，以解决聚烯烃耐热性能较差的问题，来拓展聚烯烃的应用。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的范围。

本申请的目的在于提供一种提高聚烯烃热变形温度的方法及由其得到的聚烯烃复合材料和应用。

为达到此申请目的，本申请采用以下技术方案：

第一方面，本申请提供了一种提高非极性聚烯烃热变形温度的方法，使用磷酸氢锆来提高非极性聚烯烃的热变形温度。

非极性聚烯烃因其不含有极性基团，常规可以提高聚合物耐热性能的纳米填料会在树脂基体中发生团聚效应，造成基体中产生应力集中或者缺陷，无法在非极性聚烯烃基体中发挥其提高耐热性能的效果或者效果极其不明显。本申请发现，将尺寸更均一、晶型更完整、纵横比更大的磷酸氢锆加入到非极性聚

烯烃中，显著提高其热变形温度，提高其耐热性能。

在本申请中，所述非极性聚烯烃为线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯或聚丙烯。

本申请发现当非极性聚烯烃为线性低密度聚乙烯（LLDPE）、高密度聚乙烯（HDPE）或聚丙烯（PP）时，磷酸氢锆对其耐热性能的增强效果较为显著，可大幅度提升其热变形温度。

可选地，所述方法包括：将磷酸氢锆与聚烯烃共混。

第二方面，本申请提供了一种聚烯烃复合材料，所述聚烯烃复合材料包括非极性聚烯烃和磷酸氢锆。

在本申请中，磷酸氢锆是作为耐热性增强剂使用。

本申请提供了一种具有较高热变形温度的聚烯烃复合材料，磷酸氢锆对非极性聚烯烃的耐热性能提升较为明显。

可选地，所述非极性聚烯烃和磷酸氢锆的质量比为(20-50):1，例如 25:1、30:1、35:1、40:1、45:1 等。

可选地，所述非极性聚烯烃为线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯或聚丙烯。

本申请提供的聚烯烃复合材料的热变形温度比与之对应的聚烯烃的热变形温度高 18-50%。当磷酸氢锆与聚烯烃的质量比为 1:20 时，当非极性聚烯烃为 LLDPE 时，聚烯烃复合材料的热变形温度比纯的 LLDPE 的热变形温度高 26-50%；当非极性聚烯烃为 HDPE 时，聚烯烃复合材料的热变形温度比纯的 HDPE 的热变形温度高 20-23%；当非极性聚烯烃为 PP 时，聚烯烃复合材料的热变形温度比纯的 PP 的热变形温度高 18-20%。

以动态热机械分析（DMA）测试其热变形温度，当磷酸氢锆与聚烯烃的质量比为 1:10 时，当非极性聚烯烃为 LLDPE 时，聚烯烃复合材料在 1.82 MPa 下

的热变形温度比纯的 LLDPE 高 17℃, LLDPE 的热变形温度增加了 50%; 在 0.45 MPa 下的热变形温度比纯的 LLDPE 高 16℃, LLDPE 的热变形温度增加了 27.6%。当非极性聚烯烃为 HDPE 时, 聚烯烃复合材料在 1.82 MPa 下的热变形温度比纯的 HDPE 高 10℃, HDPE 的热变形温度增加了 22.2%; 在 0.45 MPa 下的热变形温度比纯的 HDPE 高 13℃, HDPE 的热变形温度增加了 20%。当非极性聚烯烃为 PP 时, 聚烯烃复合材料在 1.82 MPa 下的热变形温度比纯的 PP 高 13℃, PP 的热变形温度增加了 18.6%, 在 0.45 MPa 下的热变形温度比纯的 PP 高 16℃, PP 的热变形温度增加了 18.8%。

可选地, 所述磷酸氢锆为 α -磷酸氢锆。

可选地, 所述磷酸氢锆的直径为 2-10 μm , 例如 3 μm 、4 μm 、5 μm 、6 μm 、7 μm 、8 μm 、9 μm 等。

可选地, 所述聚烯烃复合材料还包括石墨烯。

可选地, 所述石墨烯与聚烯烃的质量比为 1:(100-500), 例如 1:200、1:300、1:400 等。

在本申请中, 磷酸氢锆纳米片具有很大的表面积, 存在较多羟基 (给电子基), 可以与石墨烯的大 π 键相互作用, 从而可以提高石墨烯片在非极性聚烯烃基体中的分散性。

第三方面, 本申请提供了如第二方面所述的聚烯烃复合材料的制备方法, 所述制备方法包括: 将非极性聚烯烃、磷酸氢锆和任选的石墨烯共混, 然后注塑成型, 得到所述聚烯烃复合材料。

可选地, 所述注塑的温度为 160-180℃, 例如 165℃、170℃、175℃等。

可选地, 所述注塑的压力为 580-600 bar, 例如 585 bar、590 bar、595 bar 等。

可选地, 所述注塑的时间为 2-8 s, 例如 3 s、4 s、5 s、6 s、7 s 等。

可选地，所述注塑用的模具温度为 60-70℃，例如 62℃、65℃、68℃等。

第四方面，本申请提供了根据第二方面所述的聚烯烃复合材料在车用塑料中的应用。

将 PE、PP 复合材料应用于车用塑料中，例如汽车车顶夹层、汽车油箱箱体和发动机进气管道等，在提升汽车的安全性能的同时可以替代金属零部件降低整车重量，节约生产成本。

相对于相关技术，本申请具有以下有益效果：

(1) 非极性聚烯烃因其不含有极性基团，使得常规可以提升聚合物耐热性能的填料均无法在非极性聚烯烃基体中发挥其提高耐热性能的效果或者效果极其不明显。本申请发现，将磷酸氢锆加入到非极性聚烯烃中，可以显著提高其热变形温度，提高其耐热性能；

(2) 在本申请中，磷酸氢锆还可以增加石墨烯在非极性聚烯烃基体中的分散性；

(3) 本申请提供的聚烯烃复合材料的热变形温度比与之对应的聚烯烃的热变形温度高 18-50%。当非极性聚烯烃为 LLDPE 时，聚烯烃复合材料的热变形温度比 LLDPE 的热变形温度高 26-50%；当非极性聚烯烃为 HDPE 时，聚烯烃复合材料的热变形温度比 HDPE 的热变形温度高 20-23%；当非极性聚烯烃为 PP 时，聚烯烃复合材料的热变形温度比 PP 的热变形温度高 18-20%。当在基体中加入石墨烯时，最后得到的聚烯烃复合材料的热变形温度更高。

在阅读和了解了详细描述和附图后，可以明白其他方面。

附图说明

图 1 是本申请实施例 1 提供的聚烯烃复合材料的 SEM 图。

图 2 是本申请实施例 2 提供的聚烯烃复合材料的 SEM 图。

图 3 是本申请实施例 3 提供的聚烯烃复合材料的 SEM 图。

图 4 是本申请实施例 4 提供的聚烯烃复合材料的 SEM 图。

图 5 是本申请实施例 5 提供的聚烯烃复合材料的 SEM 图。

图 6 是本申请实施例 6 提供的聚烯烃复合材料的 SEM 图。

图 7 是本申请对比例 7 提供的聚烯烃复合材料的 SEM 图。

图 1-图 7 中，附图标尺均为 10 μm 。

具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本申请的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本申请，不应视为对本申请的具体限制。

实施例 1

一种聚烯烃复合材料，由 LLDPE 和磷酸氢锆组成，其中，LLDPE 和磷酸氢锆的质量比为 20:1。

制备方法为：将 LLDPE 和磷酸氢锆共混，然后注塑成型；

其中，注塑条件为：注射温度 165℃，注射压力 580 bar，注射时间 2 s，模具温度 60℃，保压时间 10 s。

实施例 2-3

与实施例 1 的区别仅在于，在本实施例中，将 LLDPE 替换为 HDPE（实施例 2）、PP（实施例 3）。

实施例 4

与实施例 1 的区别仅在于，在本实施例中，还包括石墨烯，石墨烯与聚烯烃的质量比为 1:100。

实施例 5

与实施例 2 的区别仅在于, 在本实施例中, 还包括石墨烯, 石墨烯与聚烯烃的质量比为 1: 500。

实施例 6

与实施例 3 的区别仅在于, 在本实施例中, 还包括石墨烯, 石墨烯与聚烯烃的质量比为 1:300。

实施例 7

一种聚烯烃复合材料, 由 LLDPE 和磷酸氢锆组成, 其中, LLDPE 和磷酸氢锆的质量比为 50:1。

制备方法为: 将 LLDPE 和磷酸氢锆共混, 然后注塑成型;

其中, 注塑条件为: 注射温度 170℃, 注射压力 590 bar, 注射时间 4 s, 模具温度 70℃, 保压时间 10 s。

实施例 8

一种聚烯烃复合材料, 由 HDPE 和磷酸氢锆组成, 其中, HDPE 和磷酸氢锆的质量比为 35:1。

制备方法为: 将 HDPE 和磷酸氢锆共混, 然后注塑成型;

其中, 注塑条件为: 注射温度 180℃, 注射压力 600 bar, 注射时间 8 s, 模具温度 65℃, 保压时间 10 s。

对比例 1-3

一种聚烯烃, 为实施例中的 LLDPE (对比例 1)、HDPE (对比例 2)、PP (对比例 3)。

对比例 4

与实施例 1 的区别仅在于, 将磷酸氢锆替换为等量的蒙脱土。

对比例 5

与实施例 2 的区别仅在于，将磷酸氢锆替换为等量的纳米二氧化硅。

对比例 6

与实施例 3 的区别仅在于，将磷酸氢锆替换为等量的纳米碳纤维。

对比例 7

与实施例 4 的区别仅在于，本对比例中不包括磷酸氢锆。

对比例 8

与实施例 5 的区别仅在于，本对比例中不包括磷酸氢锆。

对比例 9

与实施例 6 的区别仅在于，本对比例中不包括磷酸氢锆。

性能测试：

对实施例 1-8 和对比例 1-9 提供的材料进行性能测试，先将样品在 90℃ 真空烘箱内退火 1 h，然后进行测试，方法如下：

（1）分散性：利用 SEM 观察填料在聚烯烃基体中是否均匀分散；

其中，图 1-3 本申请实施例 1-3 提供的聚烯烃复合材料的 SEM 图，图中的“×5000”表示放大 5000 倍，由图可知，磷酸氢锆均匀地分散在聚烯烃基体内，且磷酸氢锆纳米片沿注塑方向规则排列，结构规整。图 4-6 为本申请实施例 4-6 提供的聚烯烃复合材料的 SEM 图，图 7 为本申请对比例 7 提供的聚烯烃复合材料的 SEM 图，由图 7 可以看出，石墨烯在聚烯烃基体中有团聚现象；由图 4 和图 7 的对比可知，磷酸氢锆可以提高石墨烯在基体中的分散性，推测可能的原因是磷酸氢锆纳米片具有很大的表面积，存在较多羟基（给电子基），可以与石

石墨烯的大 π 键相互作用，从而提高了石墨烯片在非极性聚烯烃基体中的分散性。

对其余实施例和对比例的表征结果见表 1。

(2) 热变形温度：利用 DMA 分别测试材料在 1.82 MPa、0.45 MPa 压力下的热变形温度。

对实施例 1-8 和对比例 1-9 的性能测试结果见表 1：

表 1

样品	分散均匀性	热变形温度/°C	
		1.82 MPa	0.45 MPa
实施例 1	均匀	51	74
实施例 2	均匀	55	78
实施例 3	均匀	83	101
实施例 4	均匀	54	76
实施例 5	均匀	62	90
实施例 6	均匀	90	106
实施例 7	均匀	40	63
实施例 8	均匀	49	71
对比例 1	-	34	58
对比例 2	-	45	65
对比例 3	-	70	85
对比例 4	有团聚	44	65

对比例 5	有团聚	47	70
对比例 6	有团聚	76	92
对比例 7	有团聚	41	64
对比例 8	有团聚	52	77
对比例 9	有团聚	77	93

由实施例 1-3 和对比例 1-3 的对比可知，磷酸氢锆可以较为显著的提高非极性聚烯烃的热变形温度，较好的增加其耐热性能。由实施例 1-3 和对比例 4-9 的对比可知，常规的可以增加高分子耐热性能的纳米填料并不适用于非极性聚烯烃，对非极性聚烯烃耐热性能的增加效果较差，并且填料在聚烯烃基体中有团聚的现象，反而会影响聚烯烃基体的其他性能。由实施例 4-6 和对比例 7-9 的对比可知，磷酸氢锆可以增加石墨烯在非极性聚烯烃中的分散性。

申请人声明，本申请通过上述实施例来说明本申请的提高聚烯烃热变形温度的方法及由其得到的聚烯烃复合材料和应用，但本申请并不局限于上述实施例，即不意味着本申请必须依赖上述实施例才能实施。

权 利 要 求 书

1、一种提高非极性聚烯烃热变形温度的方法，其中，使用磷酸氢锆来提高非极性聚烯烃的热变形温度。

2、根据权利要求1所述的方法，其中，所述非极性聚烯烃为线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯或聚丙烯中的任意一种或至少两种的组合。

3、根据权利要求1或2所述的方法，其中，所述方法包括：将磷酸氢锆与非极性聚烯烃共混；

可选地，所述磷酸氢锆包括磷酸氢锆纳米片。

4、一种聚烯烃复合材料，其中，所述聚烯烃复合材料包括非极性聚烯烃和磷酸氢锆。

5、根据权利要求4所述的聚烯烃复合材料，其中，所述非极性聚烯烃和磷酸氢锆的质量比为(20-50):1。

6、根据权利要求4或5所述的聚烯烃复合材料，其中，所述磷酸氢锆包括磷酸氢锆纳米片；

可选地，所述非极性聚烯烃为线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯或聚丙烯中的任意一种或至少两种的组合；

可选地，所述磷酸氢锆包括 α -磷酸氢锆；

可选地，所述磷酸氢锆的直径为2-10 μm 。

7、根据权利要求4-6中的任一项所述的聚烯烃复合材料，其中，所述聚烯烃复合材料还包括石墨烯；

可选地，所述石墨烯与聚烯烃的质量比为1:(100-500)。

8、根据权利要求4-7中的任一项所述的聚烯烃复合材料的制备方法，其中，所述制备方法包括：将非极性聚烯烃、磷酸氢锆和任选的石墨烯共混，然后注塑成型，得到所述聚烯烃复合材料。

9、根据权利要求 8 所述的制备方法，其中，所述注塑的温度为 160-180℃；

可选地，所述注塑的压力为 580-600 bar；

可选地，所述注塑的时间为 2-8 s；

可选地，所述注塑用的模具温度为 60-70℃。

10、根据权利要求 4-7 中的任一项所述的聚烯烃复合材料在车用塑料中的应用。

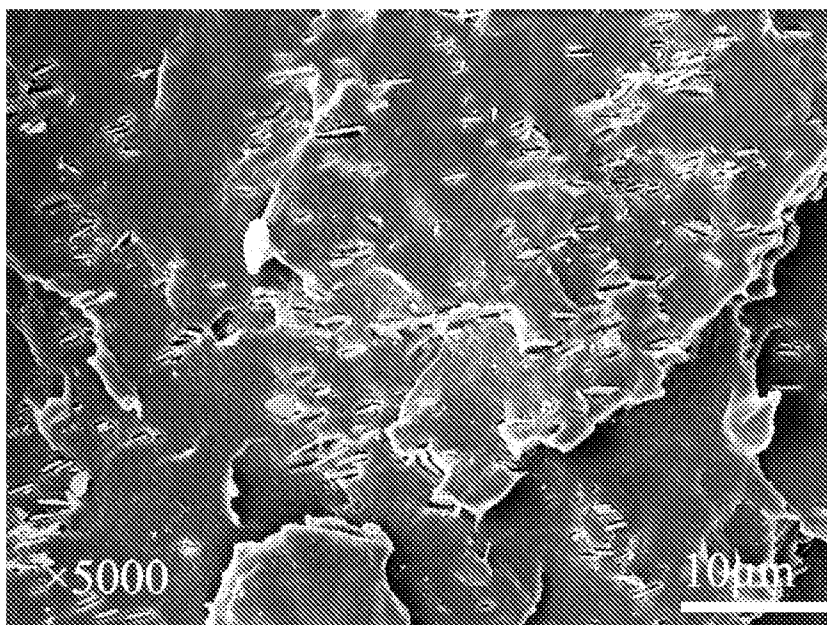


图 1

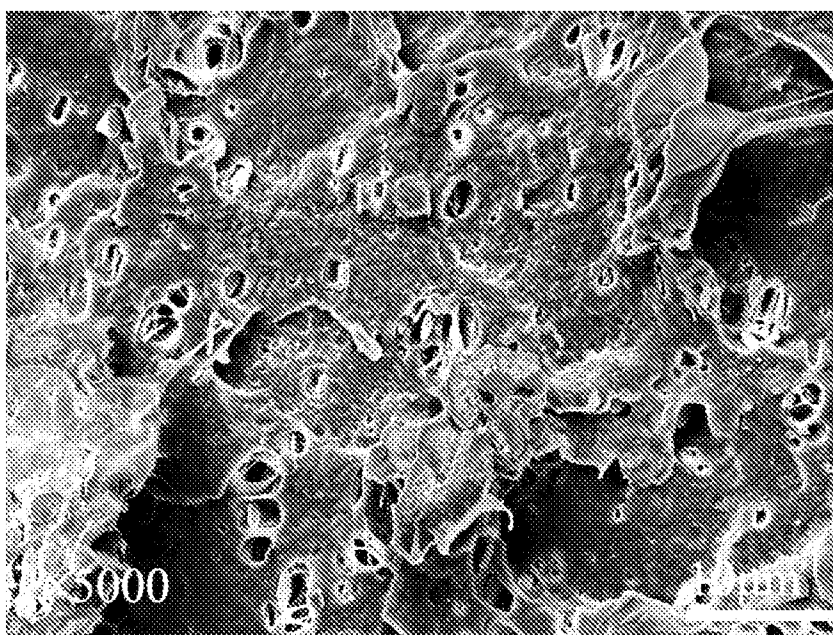


图 2

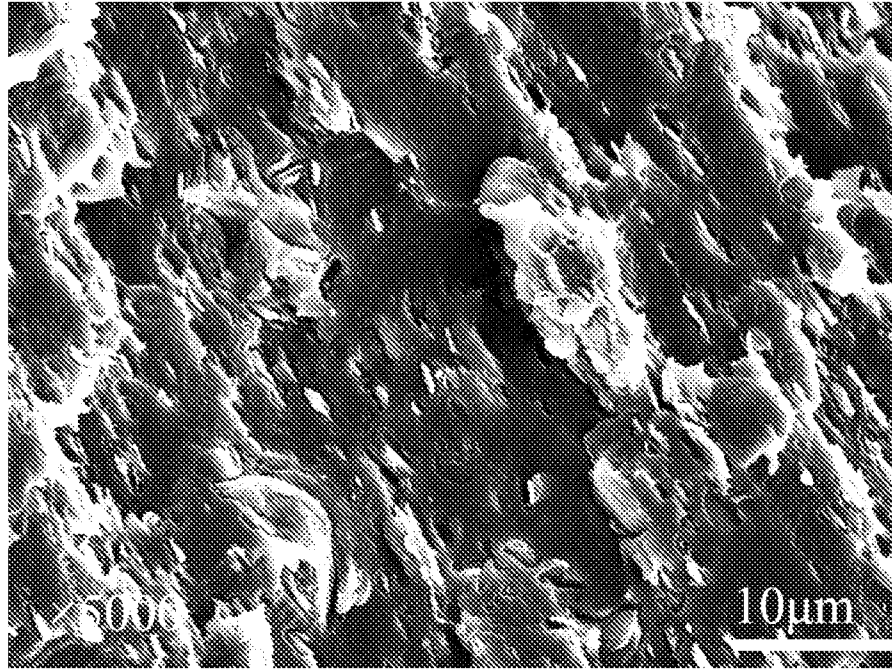


图 3

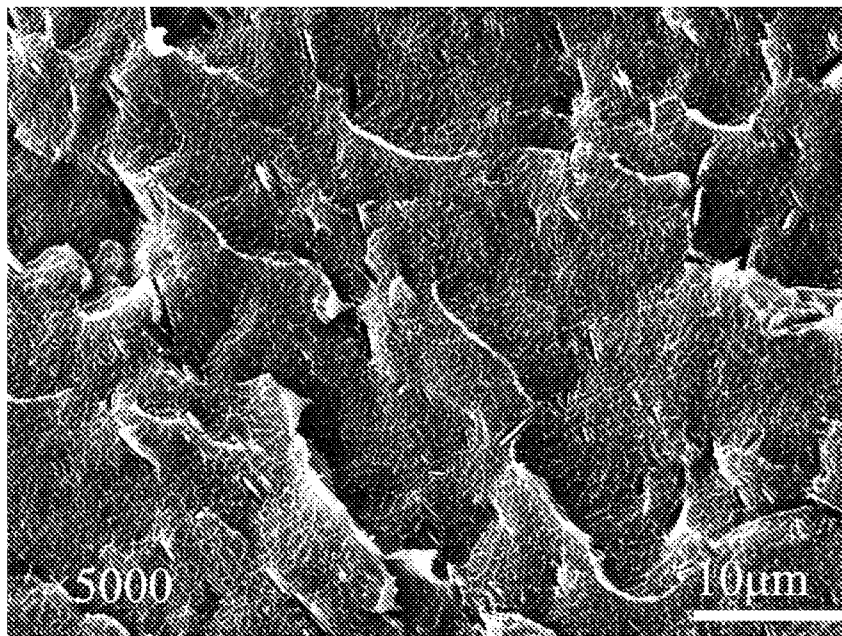


图 4

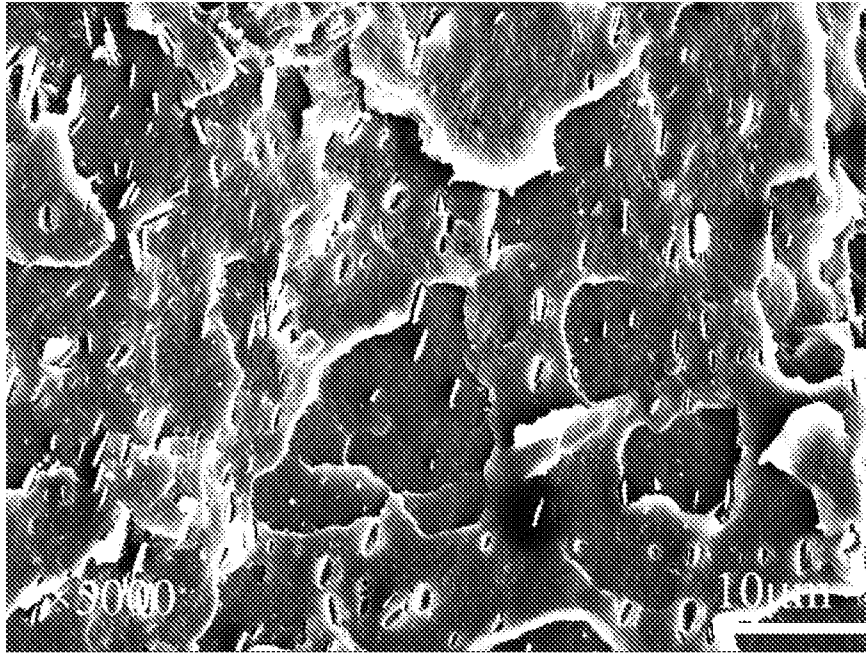


图 5

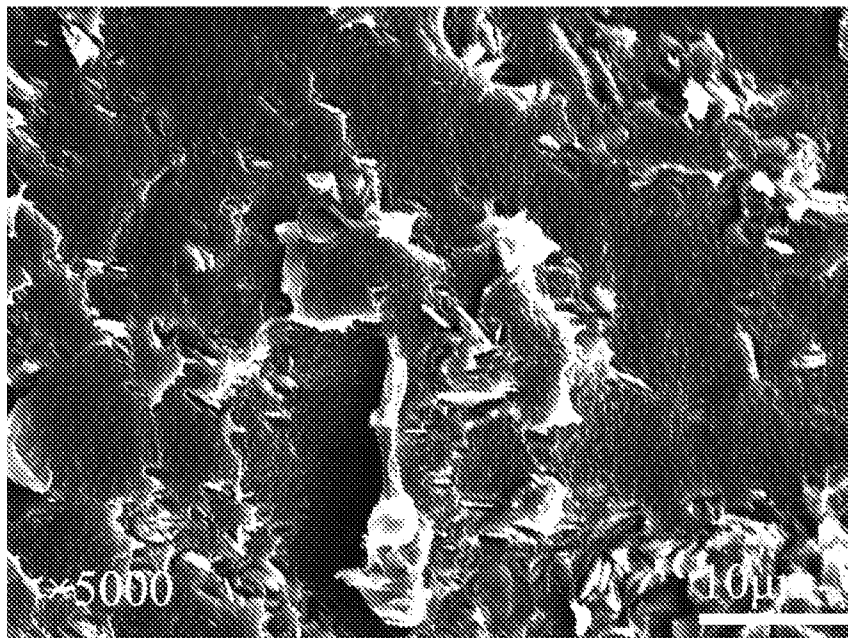


图 6

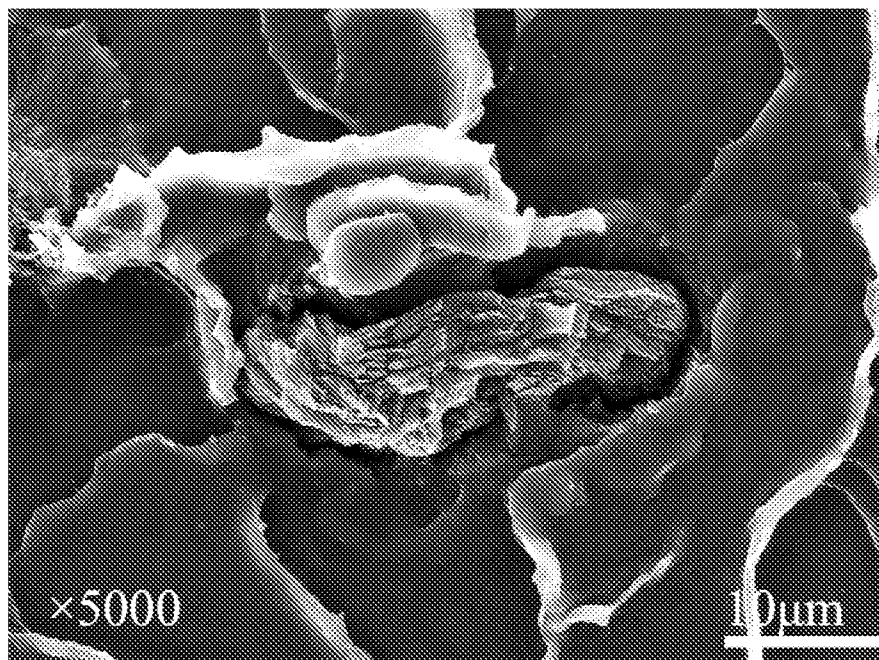


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/121404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 23/12(2006.01)i; C08L 23/06(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i; C08K 3/04(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

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)

CNKI; CNABS; CNTXT; SIPOABS; DWPI; VEN; ISI web of knowledge: 乙烯, 丙烯, 聚丙烯, 聚乙烯, 磷酸氢锆, 磷酸锆, 热变形温度, 石墨烯, +ethylene, +propylene, PP, ???PE, zirconium +phosphate, ZrP, heat distortion temperature, HDT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	杨治等 (YANG, Zhi et al.). "聚丙烯/有机磷酸锆复合材料的制备及性能研究 (Study on Preparation and Property of PP/OZrP Composites)" 塑料工业 (China Plastics Industry), Vol. 40, No. 2, 29 February 2012 (2012-02-29), ISSN: 1005-5770, sections 1.3 and 2.4, and figure 2	1-6, 8-10
Y	杨治等 (YANG, Zhi et al.). "聚丙烯/有机磷酸锆复合材料的制备及性能研究 (Study on Preparation and Property of PP/OZrP Composites)" 塑料工业 (China Plastics Industry), Vol. 40, No. 2, 29 February 2012 (2012-02-29), ISSN: 1005-5770, sections 1.3 and 2.4, and figure 2	7
Y	CN 108264683 A (HAIMEN YUANMEI ART PATTERN DESIGN CO., LTD.) 10 July 2018 (2018-07-10) claims 1-5, and description, paragraph [0009]	7
X	CN 108250572 A (PRESAFER QINGYUAN PHOSPHOR CHEMICAL COMPANY LTD.) 06 July 2018 (2018-07-06) claims 1 and 4	4-7



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

29 January 2019

Date of mailing of the international search report

03 February 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/121404

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	108264683	A	10 July 2018	None	
CN	108250572	A	06 July 2018	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/121404

A. 主题的分类 C08L 23/12(2006.01)i; C08L 23/06(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i; C08K 3/04(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 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)) CNKI;CNABS;CNTXT;SIPOABS;DWPI;VEN;ISI web of knowledge:乙烯, 丙烯, 聚丙烯, 聚乙烯, 磷酸氢锆, 磷酸锆, 热变形温度, 石墨烯, +ethylene, +propylene, PP, ???PE, zirconium +phosphate, ZrP, heat distortion temperature, HDT																	
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>杨治等. "聚丙烯/有机磷酸锆复合材料的制备及性能研究" 塑料工业, 第40卷, 第2期, 2012年 2月 29日 (2012 - 02 - 29), ISSN: 1005-5770, 第1.3节, 第2.4节, 表2</td> <td>1-6, 8-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>杨治等. "聚丙烯/有机磷酸锆复合材料的制备及性能研究" 塑料工业, 第40卷, 第2期, 2012年 2月 29日 (2012 - 02 - 29), ISSN: 1005-5770, 第1.3节, 第2.4节, 表2</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108264683 A (海门市源美美术图案设计有限公司) 2018年 7月 10日 (2018 - 07 - 10) 权利要求1-5, 说明书[0009]段</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 108250572 A (清远市普赛呋磷化学有限公司) 2018年 7月 6日 (2018 - 07 - 06) 权利要求1和4</td> <td>4-7</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	杨治等. "聚丙烯/有机磷酸锆复合材料的制备及性能研究" 塑料工业, 第40卷, 第2期, 2012年 2月 29日 (2012 - 02 - 29), ISSN: 1005-5770, 第1.3节, 第2.4节, 表2	1-6, 8-10	Y	杨治等. "聚丙烯/有机磷酸锆复合材料的制备及性能研究" 塑料工业, 第40卷, 第2期, 2012年 2月 29日 (2012 - 02 - 29), ISSN: 1005-5770, 第1.3节, 第2.4节, 表2	7	Y	CN 108264683 A (海门市源美美术图案设计有限公司) 2018年 7月 10日 (2018 - 07 - 10) 权利要求1-5, 说明书[0009]段	7	X	CN 108250572 A (清远市普赛呋磷化学有限公司) 2018年 7月 6日 (2018 - 07 - 06) 权利要求1和4	4-7
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
X	杨治等. "聚丙烯/有机磷酸锆复合材料的制备及性能研究" 塑料工业, 第40卷, 第2期, 2012年 2月 29日 (2012 - 02 - 29), ISSN: 1005-5770, 第1.3节, 第2.4节, 表2	1-6, 8-10															
Y	杨治等. "聚丙烯/有机磷酸锆复合材料的制备及性能研究" 塑料工业, 第40卷, 第2期, 2012年 2月 29日 (2012 - 02 - 29), ISSN: 1005-5770, 第1.3节, 第2.4节, 表2	7															
Y	CN 108264683 A (海门市源美美术图案设计有限公司) 2018年 7月 10日 (2018 - 07 - 10) 权利要求1-5, 说明书[0009]段	7															
X	CN 108250572 A (清远市普赛呋磷化学有限公司) 2018年 7月 6日 (2018 - 07 - 06) 权利要求1和4	4-7															
☐ 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 2019年 1月 29日		国际检索报告邮寄日期 2019年 2月 3日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 李晨 电话号码 62084450															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/121404

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	108264683	A	2018年 7月 10日	无	
CN	108250572	A	2018年 7月 6日	无	