

(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
2018 年 5 月 31 日 (31.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/095189 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 69/00 (2006.01) C08L 55/02 (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01) C08K 5/42 (2006.01)
C08K 3/10 (2018.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/107746

(22) 国际申请日: 2017 年 10 月 26 日 (26.10.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611026993.5 2016 年 11 月 22 日 (22.11.2016) 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)。上海金发科技发展有限公司 (SHANGHAI KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市青浦区朱家角工业园区康园路 88 号, Shanghai 201714 (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)。田征宇 (TIAN, Zhengyu); 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)。谢修好 (XIE, Xiuhao); 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)。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)。叶南彪 (YE, Nanbiao); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。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 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, 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,

(54) Title: POLYCARBONATE COMPOSITION AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 发明名称: 聚碳酸酯组合物及其制备方法

(57) Abstract: Provided are a polycarbonate composition and method for preparing same, said composition comprising the following components in parts by weight: 30-80 parts of polycarbonate; 0-50 parts of graft copolymer; 1-30 parts of fire retardant; 1-50 parts of mineral filler; on the basis of the total weight of the polycarbonate composition, the weight content of elemental calcium is 50-300 ppm. By means of adding to the polycarbonate composition a calcium-containing compound having a low calcium content and reducing or avoiding the addition of other calcium-containing compounds, and controlling to within a range of 50-300 ppm the content of elemental calcium in the polycarbonate composition, the resulting polycarbonate composition not only has a higher impact strength and better processing fluidity, meeting various processing requirements for forming workpieces, but also has a higher glossiness, thus the surface quality of the polycarbonate composition is significantly improved.

(57) 摘要: 一种聚碳酸酯组合物及其制备方法, 按重量份计, 包括以下组份: 30 份-80 份的聚碳酸酯; 0 份-50 份的接枝共聚物; 1 份-30 份的阻燃剂; 1 份-50 份的矿物填料; 其中, 基于聚碳酸酯组合物的总重量, 钙元素的重量含量为 50ppm-300ppm。通过在聚碳酸酯组合物中添加具有较低可溶性钙含量的含钙化合物以及减少或者避免其它含钙化合物的加入, 将聚碳酸酯组合物中钙元素的含量控制在 50-300ppm 范围内, 可以使制得的聚碳酸酯组合物不仅具有较高的冲击强度和较好的加工流动性满足各种成型制品的加工需求, 且具有较高的光泽度, 明显改善了聚碳酸酯组合物的表面质量。

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))。

聚碳酸酯组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 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

[0002] 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，其表面容易形成缺陷以及其颜色容易发生变化。

[0003] 专利 CN102292393 公开了使用盐夹杂物能改善在热湿储存之后的表面质量，因此适合于制备具有耐老化的无缺陷 A 级表面的模塑品；

本发明人经过大量实验惊讶地发现，在聚碳酸酯组合物中，通过添加具有较低可溶性钙含量的含钙化合物以及减少或者避免其它含钙化合物的加入，将聚碳酸酯组合物中钙元素的含量控制在 50-300ppm 范围内，可以使制得的聚碳酸酯组合物不仅具有较高的冲击强度和较好的加工流动性满足各种成型制件的加工需求，且具有较高的光泽度，明显改善聚碳酸酯组合物的表面质量。

发明内容

[0004] 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具有高光泽度、明显改善表面质量的聚碳酸酯组合物。

[0005] 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。

[0006] 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，包括以下组份：

30 份-80 份的聚碳酸酯；

0 份-50 份的接枝共聚物；

1 份-30 份的阻燃剂；

1 份-50 份的矿物填料；

其中，基于聚碳酸酯组合物的总重量，钙元素的重量含量为 50ppm-300ppm。

[0007] 所述钙元素的重量含量采用如下方法测定：称取聚碳酸酯组合物 200mg 样品（精确

到 0.1mg) 到 50ml 容量瓶中, 加入 5ml 硝酸, 0.1-1ml 过氧化氢, 加水定容到指定刻度, 盖上瓶盖放入微波炉消解, 打开瓶盖, 冷却到室温, 加入 4mlHCL 液, 盖上瓶盖, 放入微波炉中二次消解, 后冷却到室温, 过滤, 将消解液取 1ml 通过 Agilent Tcechnologies 700 series 的 ICP-MS 混标法进行测试, 最后测出聚碳酸酯组合物中的钙元素含量, 检出限为 2ppm。

[0008] 本发明经过研究发现, 在聚碳酸酯组合物中通过添加具有较低可溶性钙含量的含钙化合物, 以及减少或者避免其它含钙化合物的加入, 并将聚碳酸酯组合物中钙元素的含量控制在 50ppm-300ppm 范围内, 由于含钙化合物自身有一定的 pH, 在注塑过程中可以稳定体系中的杂质对聚碳酸酯聚合物降解的隐患, 可以使制得的聚碳酸酯组合物具有较高的光泽度, 可明显改善聚碳酸酯组合物的表面质量。当钙元素的含量高于 300ppm 时, 体系会偏碱性, 在碱性的环境下, 聚碳酸酯树脂会发生断链, 导致制件光泽度下降, 表面出现气痕水花等缺陷, 无法为良好的外观提供质量保证, 当钙元素的含量低于 50ppm 时, 平衡作用不明显, 体系偏酸性, 酯类聚合物也会在酸性条件下通过热和剪切的外力诱导加剧降解反应发生, 表面质量下降, 光泽度下降。

[0009] 优选的, 基于聚碳酸酯组合物的总重量, 钙元素的重量含量为 80ppm-250ppm, 更优选为 100ppm-200ppm。

[0010] 其中, 所述钙元素来源于含钙化合物, 所述含钙化合物选自 60℃纯净水中的 pH 值不大于 8 的含钙的化合物, 如钙的卤化物如氯化钙等, 钙的磺化物如硫酸钙, 磺酸钙等, 钙的有机络合物等。含钙化合物的添加量以使聚碳酸酯组合物中钙元素的含量为 50ppm-300ppm 范围内为宜。

[0011] 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、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。

[0012] 所述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。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, 粘均分子量通过粘度法测试: 以二氯甲烷作为溶剂, 测试温度为 25℃。

[0013] 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。

[0014] 其中, 所述接枝共聚物选自本体聚合法、乳液聚合法、本体-悬浮聚合法制备的接枝共聚物的一种或几种。

[0015] 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。

[0016] 所述接枝共聚物选自丙烯腈-苯乙烯共聚物 AS、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、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸三元共聚物 ASA、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；其中 MBS 的粒径优选 0.1um-0.5um，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。

[0017] 进一步优选为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物 ABS，其中丁二烯橡胶质聚合物在 ABS 中的重量分数为 5wt%-50wt%，粒径分布可以是均匀的或者具有两个或者以上峰值的多分布。

[0018] 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。

[0019] 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(2,6-二甲苯基磷酸酯)的一种或几种。

[0020] 所述矿物填料，具体可以为滑石粉、高岭土、黏土、晶须、硅藻土等等，矿物填料可以是不进行任何表面处理的，也可以是涂覆处理的，例如烷基表面包覆，环氧表面处理，

酰胺表面处理，羟基硅油，烷基硅烷，甲氧基硅烷，磺酸基等处理。

[0021] 根据不同的用途需要，本发明的聚碳酸酯组合物中还可以包含 0-20 重量份的其它助剂，如选自稳定剂、抗滴落剂、润滑剂、脱模剂、增塑剂、着色剂的一种或几种。

[0022] 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，二甲基苯磷酸酯，磷酸三甲酯等，季戊四醇双磷酸酯（如双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二磷酸酯），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。

[0023] 合适的抗滴落剂为优选为氟化聚烯烃，如聚四氟乙烯。

[0024] 合适的增塑剂为邻苯二甲酸酯。

[0025] 所述润滑剂为乙撑双硬脂酰胺 EBS、芥酸酰胺、硬脂酸锌、硅油、PETS 中的一种或者两种及以上的混合物。

[0026] 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。

[0027] 合适的着色剂包括各种颜料，染料，如炭黑等。

[0028] 上述聚碳酸酯组合物的制备方法，包括如下步骤：

- 1) 将含钙化合物与羟基硅氧烷配成质量分数为 12.5ppm-2000ppm 的羟基硅氧烷悬浊液；
- 2) 将羟基硅氧烷悬浊液与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、矿物填料、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。

[0029] 本发明与现有技术相比，具有如下有益效果：

本发明在聚碳酸酯组合物中，通过添加具有较低可溶性钙含量的含钙化合物以及减少或者避免其它含钙化合物的加入，将聚碳酸酯组合物中钙元素的含量控制在 50-300ppm 范围内，可以使制得的聚碳酸酯组合物不仅具有较高的冲击强度和较好的加工流动性满足各种成型制件的加工需求，且具有较高的光泽度，明显改善了聚碳酸酯组合物的表面质量。

具体实施方式

[0030] 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。

[0031] 本发明中使用的聚碳酸酯：

PC 粘分子量为 24000（日本三菱）；

本发明中使用的接枝共聚物：

ABS 乳液聚合法， 粒径 0.05um-0.2um，其中丁二烯橡胶质聚合物在 ABS 中的重量分数为 25wt%， 757（台湾奇美）；

MBS 粒径 0.1um-0.5um ， EM500（韩国 LG）；

本发明中使用的阻燃剂：

BDP，双酚 A-双(磷酸二苯基酯) CR741（日本大八）；

矿物填料：滑石粉 H30（林化成）；

本发明中使用的含钙化合物均来源于市购：

氯化钙，60℃纯净水中的 pH 为 5.5；

硫酸钙，60℃纯净水中的 pH 为 5.0；

磺酸钙，60℃纯净水中的 pH 为 4.5；

本发明中使用的其它助剂：

稳定剂：PEP-36（双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二磷酸酯）；

润滑剂：PETS，龙沙；

抗滴落剂：PTFE（聚四氟乙烯）微粉，大金

着色剂：炭黑 M717，卡博特。

[0032] 各性能的测试标准或方法：

钙元素含量的测试方法：称取 200mg 聚碳酸酯组合物样品（精确到 0.1mg）到 50ml 容量瓶中，加入 5ml 硝酸，0.1-1ml 过氧化氢，加水定容到指定刻度，盖上瓶盖放入微波炉消解，打开瓶盖，冷却到室温，加入 4mlHCL 液，盖上瓶盖，放入微波炉中二次消解，后冷却到室温，过滤，将消解液取 1ml 通过 Agilent Tcechnologies 700 series 的 ICP-MS 混标法进行测试，最后测出组合物中的钙元素含量，检出限为 2ppm。

[0033] 光泽度的测定方法：在 275℃将聚碳酸酯组合物进行注塑成厚度为 2mm，长度为 100mm 以及宽度为 100mm 的方形板块，室温 23℃，湿度 50%调节 48h 后，按照 D3964 的测试方法，通过光泽度仪，在 100mm*100mm*2mm 的方板中任意测 3 次，读取测试值，并记录，如果 3 次中有任意 1 次光泽度小于 80°，则不合格，其余按照测试值真实平均值进行记录，测试值越大，表明关泽度越高。

[0034] 冲击强度的测试方法：ASTM D256 缺口冲击测试。

[0035] MI 的测试方法：取 5g 组合物粒子，在 80℃恒温烘箱烘烤 8h 后，放入熔指仪中测试，

热停留时间为 600s 后加上砝码 2.16kg，每隔 10s 剪取一次，一共剪取 6 次，在分析天平中称量质量，并通过 ISO1133 进行换算，求 6 次平均值为最终 MI 值记录。

[0036]

实施例 1-16 及对比例 1-2：聚碳酸酯组合物的制备

将含钙化合物与羟基硅氧烷配成质量分数为 12.5ppm-2000ppm 的羟基硅氧烷悬浊液；将羟基硅氧烷悬浊液与聚碳酸酯在高混机中进行共混，得到预处理的聚碳酸酯；按表 1 的配方将预处理的聚碳酸酯、接枝共聚物、阻燃剂、矿物填料、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光泽度进行测试，数据见表 1。

[0037] 表 1 实施例 1-16 及对比例 1-2 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
PC		52	52	52	52	52	52	52	52	52
ABS		19	19	19	19	19	19	19	19	19
BPS									19	
BPF		12	12	12	12	12	12	12	12	12
BBO		15	15	15	15	15	15	15	15	15
其它助剂	稳定剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	润滑剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	着色剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
含钙化合物		氯化钙	氯化钙	磷酸钙	氯化钙	磷酸钙	氯化钙	磷酸钙	氯化钙	氯化钙
钙元素含量（基于整个组合物） ppm		100	150	200	80	250	50	300	150	200
光泽度（°）		97	98	94	92	90	88	85	89	94
冲击强度（J/s）		600	600	590	550	525	500	450	550	575
MI (g/10s(21))		40	33	38	45	48	52	60	21	38

续表 1:

		实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	对比 1	对比 2
PC		80	62	30	65	75	50	45	52 ^o	53 ^o
ABS		-	13	50	10	10	-	-	19	19
PBT		-	-	-	-	-	23	28	-	-
SOP		10	10	8	15 ^o	5 ^o	10 ^o	10 ^o	12 ^o	12 ^o
PPO		10	10	10	10	8	15	15	15 ^o	15 ^o
其它助剂	稳定剂	1	-	1	1	1	1	1 ^o	1 ^o	1
	润滑剂	0.3	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	抗静电剂	0.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	着色剂	0.3	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
含钙化合物		磷酸钙	磷酸钙	磷酸钙	磷酸钙	磷酸钙	磷酸钙	磷酸钙	氯化钙	氯化钙 ^o
钙元素含量(基于整个混合物) ppm		135	183	130	160	175	190	210	20	550 ^o
光泽度(°)		65	92	80	89	88	86	83	80	80
冲击强度(J/m)		380	515	490	480	500	500	490	100	100
RT(g/10min)		53	42	38	40 ^o	50 ^o	35 ^o	18 ^o	>80 ^o	>40 ^o

从表 1 的实施例和对比例的比较可以看出：通过在聚碳酸酯组合物中添加具有较低可溶性钙含量的含钙化合物，将聚碳酸酯组合物中钙元素的含量控制在 50-300ppm 范围内，可以使制得的聚碳酸酯组合物不仅具有较高的冲击强度和较好的加工流动性满足各种成型制件的加工需求，且具有较高的光泽度，明显改善了聚碳酸酯组合物的表面质量，对比例 1-2 中，聚碳酸酯组合物中钙元素的含量低于 50ppm 或高于 300ppm 时，聚碳酸酯组合物的冲击强度、加工流动性及光泽度均较差。

权 利 要 求 书

1. 一种聚碳酸酯组合物，其特征在于，按重量份计，包括以下组份：
30 份-80 份的聚碳酸酯；
0 份-50 份的接枝共聚物；
1 份-30 份的阻燃剂；
1 份-50 份的矿物填料。
2. 根据权利要求 1 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，钙元素的重量含量为 50ppm-300ppm。
3. 根据权利要求 2 所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，所述钙元素的重量含量采用如下方法测定：称取 200mg 聚碳酸酯组合物样品，精确到 0.1mg，到 50ml 容量瓶中，加入 5ml 硝酸，0.1-1ml 过氧化氢，加水定容到指定刻度，盖上瓶盖放入微波炉消解，打开瓶盖，冷却到室温，加入 4ml HCL 液，盖上瓶盖，放入微波炉中二次消解，后冷却到室温，过滤，将消解液取 1ml 通过 Agilent Technologies 700 series 的 ICP-MS 混标法进行测试，最后测出聚碳酸酯组合物中的钙元素含量，检出限为 2ppm。
4. 根据权利要求 2 所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，基于聚碳酸酯复合材料的总重量，钙元素的重量含量为 80ppm-250ppm，优选为 100ppm-200ppm。
5. 根据权利要求 1-4 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、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。
6. 根据权利要求 5 所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，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，粘均分子量通过粘度法测试：以二氯甲烷作为溶剂，测试温度为 25℃，优选为粘均分子量 16000-28000 的芳香族聚碳酸酯。
7. 根据权利要求 1-4 任一项所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，所述接枝共聚物选自丙烯腈-苯乙烯共聚物 AS、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、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸三元共聚物 ASA、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。
8. 根据权利要求 1-4 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、含氮和磷的阻燃

剂中的一种或几种，优选为含磷阻燃剂。

9. 根据权利要求 8 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。

10. 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，所述钙元素来源于含钙化合物，所述含钙化合物选自 60℃纯净水中的 pH 值不大于 8 的含钙的化合物，具体选自钙的卤化物、钙的磺化物或钙的有机络合物中的一种或几种。

11. 根据权利要求 1-4 任一项所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，所述聚碳酸酯组合物还包括 0-20 重量份其它助剂，所述其它助剂选自稳定剂、抗滴落剂、润滑剂、脱模剂、增塑剂、着色剂的一种或几种。

12. 根据权利要求 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) 将含钙化合物与羟基硅氧烷配成质量分数为 12.5ppm-2000ppm 的羟基硅氧烷悬浊液；
- 2) 将羟基硅氧烷悬浊液与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、矿物填料、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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/107746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 69/00 (2006.01) i; C08K 13/02 (2006.01) i; C08K 3/16 (2006.01) i; C08K 3/10 (2018.01) i; C08L 55/02 (2006.01) i; C08L 51/04 (2006.01) i; C08K 5/42 (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/-; C08K 13/-; C08K 3/-; C08L 55/-; C08L 51/-; C08K 5/-

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: 聚碳酸酯, 接枝共聚物, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯, 光泽, 阻燃剂, 矿物填料, 钙, 含量, PC, polycarbonate, graft copolymer, ABS, acrylonitrile butadiene styrene, toughening, flame retardant, mineral filler, Ca, calcium, content, ppm, %

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105102538 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B. V.) 25 November 2015 (25.11.2015), description, paragraphs [0077], [0078], [0082] and [0465], and embodiment 10	1-9, 11
X	CN 105482425 A (KINGFA SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 13 April 2016 (13.04.2016), description, paragraphs [0006]-[0011], [0020]-[0027], [0033] and [0034]	1, 5-9, 11
X	CN 105504745 A (KINGFA SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 April 2016 (20.04.2016), description, paragraphs [0006]-[0027] and [0033]	1, 5-9, 11
X	CN 105482426 A (KINGFA SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 13 April 2016 (13.04.2016), description, paragraphs [0007]-[0030], [0038] and [0039]	1, 5-9, 11

☒ 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 09 January 2018	Date of mailing of the international search report 24 January 2018
--	---

Name and mailing address of the ISA
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
YUE, Ruijuan
Telephone No. (86-10) 53962215

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/107746

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014339586 A1 (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B. V.) 20 November 2014 (20.11.2014), the description	1-12
A	JP 2004244531 A (TOHO TENAX CO. LTD.) 02 September 2004 (02.09.2004), the description	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/107746

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105102538 A	25 November 2015	US 2014275382 A1	18 September 2014
		EP 2970654 A1	20 January 2016
		US 9624370 B2	18 April 2017
		WO 2014141178 A1	18 September 2014
CN 105482425 A	13 April 2016	WO 2017107634 A1	29 June 2017
		CN 105482425 B	22 March 2017
CN 105504745 A	20 April 2016	None	
CN 105482426 A	13 April 2016	WO 2017107635 A1	29 June 2017
		CN 105482426 B	31 May 2017
US 2014339586 A1	20 November 2014	US 9553244 B2	24 January 2017
		WO 2014186548 A1	20 November 2014
JP 2004244531 A	02 September 2004	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/107746

A. 主题的分类

C08L 69/00(2006.01)i; C08K 13/02(2006.01)i; C08K 3/16(2006.01)i; C08K 3/10(2018.01)i; C08L 55/02(2006.01)i; C08L 51/04(2006.01)i; C08K 5/42(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 69/-; C08K 13/-; C08K 3/-; C08L 55/-; C08L 51/-; C08K 5/-

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, EPDOC, CNPAT, CNKI: 聚碳酸酯, 接枝共聚物, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯, 光泽, 阻燃剂, 矿物填料, 钙, 含量, PC, polycarbonate, graft copolymer, ABS, acrylonitrile butadiene styrene, toughening, flame retardant, mineral filler, Ca, calcium, content, ppm, %

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 105102538 A (沙特基础全球技术有限公司) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 说明书第[0077]-[0078], [0082], [0465]段, 实施例10	1-9, 11
X	CN 105482425 A (金发科技股份有限公司) 2016年 4月 13日 (2016 - 04 - 13) 说明书第[0006]-[0011], [0020]-[0027], [0033]-[0034]段	1, 5-9, 11
X	CN 105504745 A (金发科技股份有限公司) 2016年 4月 20日 (2016 - 04 - 20) 说明书第[0006]-[0027], [0033]段	1, 5-9, 11
X	CN 105482426 A (金发科技股份有限公司) 2016年 4月 13日 (2016 - 04 - 13) 说明书第[0007]-[0030], [0038]-[0039]段	1, 5-9, 11
A	US 2014339586 A1 (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 2014年 11月 20日 (2014 - 11 - 20) 说明书全文	1-12
A	JP 2004244531 A (TOHO TENAX CO. LTD.) 2004年 9月 2日 (2004 - 09 - 02) 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

2018年 1月 9日

国际检索报告邮寄日期

2018年 1月 24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

受权官员

岳瑞娟

电话号码 (86-10)010-53962215

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/107746

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	105102538	A	2015年 11月 25日	US	2014275382	A1	2014年 9月 18日
				EP	2970654	A1	2016年 1月 20日
				US	9624370	B2	2017年 4月 18日
				WO	2014141178	A1	2014年 9月 18日
CN	105482425	A	2016年 4月 13日	WO	2017107634	A1	2017年 6月 29日
				CN	105482425	B	2017年 3月 22日
CN	105504745	A	2016年 4月 20日	无			
CN	105482426	A	2016年 4月 13日	WO	2017107635	A1	2017年 6月 29日
				CN	105482426	B	2017年 5月 31日
US	2014339586	A1	2014年 11月 20日	US	9553244	B2	2017年 1月 24日
				WO	2014186548	A1	2014年 11月 20日
JP	2004244531	A	2004年 9月 2日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)