

(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)



(10) 国际公布号
WO 2018/095188 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 69/00 (2006.01) **C08L 51/04** (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01) **C08L 91/06** (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01) **C08L 27/18** (2006.01)
C08K 3/10 (2018.01) **C08K 5/42** (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/107745

(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:

201611026960.0 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)。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)。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)。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, 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)。

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

(54) 发明名称: 一种聚碳酸酯组合物及其制备方法

(57) Abstract: Provided is a polycarbonate composition, comprising the following components in parts by weight: 35-85 parts of polycarbonate; 0-40 parts of graft copolymer; 5-30 parts of fire retardant; 5-40 parts of mineral filler; on the basis of the total weight of the polycarbonate composition, the weight content of elemental chromium is 10-200 ppm. By means of adding to the polycarbonate composition a chromium-containing compound having a low chromium content and reducing or avoiding the addition of other chromium-containing compounds, and controlling to within a range of 10-200 ppm the content of elemental chromium in the polycarbonate composition, the resulting polycarbonate composition has a higher forming toughness and thermo-oxidative stability is significantly improved.

(57) 摘要: 一种聚碳酸酯组合物, 按重量份计, 包括以下组份: 35 份-85 份的聚碳酸酯; 0 份-40 份的接枝共聚物; 5 份-30 份的阻燃剂; 5 份-40 份的矿物填料; 其中, 基于聚碳酸酯组合物的总重量, 铬元素的重量含量为 10ppm-200ppm。通过在聚碳酸酯组合物中添加具有较低可溶性铬含量的含铬化合物以及减少或者避免其它含铬化合物的加入, 将聚碳酸酯组合物中铬元素的含量控制在 10-200ppm 范围内, 可以使制得的聚碳酸酯组合物具有较高的成型韧性, 且具有明显改善的热氧稳定性。

WO 2018/095188 A1

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种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铬含量的含铬化合物以及减少或者避免其它含铬化合物的加入，将聚碳酸酯组合物中铬元素的含量控制在 10-200ppm 范围内，可以使制得的聚碳酸酯组合物具有较高的成型韧性，且具有明显改善的热氧稳定性。

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较高的成型韧性，且具有明显改善的热氧稳定性的聚碳酸酯组合物。

[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：

35 份-85 份的聚碳酸酯；

0 份-40 份的接枝共聚物；

5 份-30 份的阻燃剂；

5 份-40 份的矿物填料。

[0007] 其中，基于聚碳酸酯组合物的总重量，铬元素的重量含量为 10ppm-200ppm。

[0008] 所述铬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 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铬元素含量，检出限为 2ppm。

[0009] 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铬含量的含铬化合物，以及减少或者避免其它含铬化合物的加入，并将聚碳酸酯组合物中铬元素的含量控制在 10ppm-200ppm 范围内，铬是硬度最大的金属，能溶于强碱溶液中，少量的铬盐类存在于组合物体系中有助于体系的酸碱稳定性平衡，可以使制得的聚碳酸酯组合物具有较高的成型韧性，且具有明显改善的热氧稳定性。当铬元素的含量高于 200ppm 时，黏附在矿物填料上会对加工螺杆有破坏作用，当铬元素的含量低于 10ppm 时，对酸碱平衡作用小。

[0010] 优选的，基于聚碳酸酯组合物的总重量，铬元素的重量含量为 30ppm-150ppm，更优选为 60ppm-120ppm。

[0011] 其中，所述铬元素来源于含铬化合物，所述含铬化合物选自 60℃纯净水中的 pH 值不小于 5.5 且不大于 8.5 的含铬的化合物，优选为铬的卤化物（如氯化铬、氟化铬等）、铬的磺化物（如硫酸铬，磺酸铬等）或铬的有机络合物中的一种或几种。

[0012] 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。

[0013] 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℃。

[0014] 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。

[0015] 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。

[0016] 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。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] 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。

[0020] 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。

[0021] 所述矿物填料，具体可以为滑石粉、硅灰石、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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 合适的抗滴落剂为优选为氟化聚烯烃, 如聚四氟乙烯。

[0025] 合适的增塑剂为邻苯二甲酸酯。

[0026] 所述润滑剂为滑石粉、乙撑双硬脂酰胺 EBS、芥酸酰胺、硬脂酸锌、硅油、C 蜡中的一种或者两种及以上的混合物。

[0027] 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。

[0028] 合适的着色剂包括各种颜料, 染料, 如炭黑等。

[0029] 上述聚碳酸酯组合物的制备方法, 包括如下步骤:

- 1) 将含铬化合物与乙醇配成质量分数为 12.5ppm-2000ppm 的乙醇悬浊液;
- 2) 将 1) 乙醇悬浊液用液体泵匀速喷淋在含有定量聚碳酸酯和矿物填料的高混机中进行共混, 得到预处理的聚碳酸酯混合物;
- 3) 将预处理的聚碳酸酯混合物、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。

[0030] 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铬含量的含铬化合物以及减少或者避免其它含铬化合物的加入, 将聚碳酸酯组合物中铬元素的含量控制在 10-200ppm 范围内, 可以使制得的聚碳酸酯组合物具有较高的成型韧性, 且具有明显改善的热氧稳定性。

具体实施方式

[0031] 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。

[0032] 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) (艾迪科);

矿物填料: 滑石粉 H30, (林华成);

本发明中使用的含铬化合物均来源于市购;

氯化铬, 60℃纯净水中的 pH 为 6.5;

氟化铬, 60℃纯净水中的 pH 为 6.8;

硫酸铬, 60℃纯净水中的 pH 为 6.0;

磺酸铬, 60℃纯净水中的 pH 为 5.8;

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: C 蜡;

抗滴落剂: PTFE (聚四氟乙烯);

着色剂: 炭黑 M717。

[0033] 各性能的测试标准或方法:

铬元素含量的测试方法: 称取 200mg 聚碳酸酯组合物 (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铬元素含量, 检出限为 2ppm。;

热氧稳定性的测定方法: 将挤出的粒子在 270℃注塑温度下成型为 100mm*100mm*2mm 的测试板材, 注塑后放置在 25℃温度以及 25%湿度的恒温恒湿环境下 48h 后, 记录 YI 值为 YI0, 后将测试板放于 85℃恒温烘箱烘烤 200h 后取出, 放置在 25℃温度以及 25%湿度的恒温恒湿环境下 48h 后, 记录 YI 值为 YI, 通过公式 $YI - YI0$ 计算等级, 计算值 < 3 为等级 1, 3 < 计算值 < 5 为等级 2; 5 < 计算值 < 8 为等级 3; 计算值 > 8 为等级 4;

成型韧性的测试标准: 按照 ASTM D256 标准 I 型样条, 精细打磨到 2mm, 放于跨距为 40mm 的测试仪上, 测试速度为 2mm/min, 记录位移在 6mm 处的作用力, 作用力越大, 成型韧性越高, 若在 6mm 处已经发生断裂, 则记录作用力为 0。

[0034]

实施例 1-16 及对比例 1-2: 聚碳酸酯组合物的制备

将含铬化合物与乙醇配成质量分数为 12.5ppm-2000ppm 的乙醇悬浊液; 将乙醇悬浊液用液体

泵匀速喷淋在含有定量聚碳酸酯和矿物填料的高混机中进行共混，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、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；对聚碳酸酯组合物进行性能测试，数据见表 1。

[0035] 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		40	40	40	40	40	40	40	40	40
ABS		19	19	19	19	19	19	19		19
MBS									19	
BDP		15	15	15	15	15	15	15	15	15
矿物填料		20	20	20	20	20	20	20	20	20
其它助剂	稳定剂	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	润滑剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	抗滴落剂	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
含铬化合物		氯化铬	硫酸 铬	氯化铬	氟化铬	氟化 铬	硫酸铬	氯化铬	磷酸 铬	氯化 铬
铬元素含量（基于整个组合物）ppm		60	100	120	30	150	10	200	100	100
成型韧性（J/m）		110	108	113	100	98	95	92	93	109
热氧稳定性（等级）		1	1	1	2	2	3	3	2	1

续表 1：

	实施 例	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 例 1	对比 例 2
--	---------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	-----------	-----------

		10								
	PC	85	70	35	55	65	39	35	45	45
	ABS		10	40	14	5			19	19
	MBS						30	34		
	BDP	10	15	9	10	9	10	10	15	15
	矿物填料	10	10	15	15	15	15	15	15	15
其它 助剂	稳定剂	5		5	5	5	5	5	5	5
	润滑剂	0.3		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	抗滴落剂	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
含铬化合物		氯化 铬	磺酸铬	氟化 铬	氯化 铬	磺酸铬	硫酸铬	磺酸 铬	氯化铬	氟化铬
铬元素含量（基于 整个组合物）ppm		85	112	130	160	175	190	185	20	500
成型韧性 （J/m）		83	91	86	93	90	86	85	60	72
热氧稳定性（等 级）		3	1	3	2	2	3	3	4	4

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铬含量的含铬化合物，将聚碳酸酯组合物中铬元素的含量控制在 10-200ppm 范围内，可以使制得的聚碳酸酯组合物具有较高的成型韧性，且具有明显改善的热氧稳定性，对比例 1-2 中，聚碳酸酯组合物中铬元素的含量低于 10ppm 或高于 200ppm 时，聚碳酸酯组合物的成型韧性较低，热氧稳定性较差。

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：
35 份-85 份的聚碳酸酯；
0 份-40 份的接枝共聚物；
5 份-30 份的阻燃剂；
5 份-40 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，铬元素的重量含量为 10ppm-200ppm。
3. 根据权利要求 2 所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，所述铬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铬元素含量，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，铬元素的重量含量为 30ppm-150ppm，优选为 60ppm-120ppm。
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 1-4 任一项所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，所述铬元素来源于含铬化合物，所述含铬化合物选自 60℃纯净水中的 pH 值不小于 5.5 且不大于 8.5 的含铬的化合物，优选为铬的卤化物、铬的磺化物或铬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) 将含铬化合物与乙醇配成质量分数为 12.5ppm-2000ppm 的乙醇悬浊液；
- 2) 将 1) 乙醇悬浊液用液体泵匀速喷淋在含有定量聚碳酸酯和矿物填料的高混机中进行共混，得到预处理的聚碳酸酯混合物；
- 3) 将预处理的聚碳酸酯混合物、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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/107745

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; C08L 91/06 (2006.01) i; C08L 27/18 (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; 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)

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI; 聚碳酸酯, 接枝共聚物, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯, 增韧, 阻燃剂, 矿物填料, 铬, 含量, PC, polycarbonate, graft copolymer, ABS, acrylonitrile butadiene styrene, toughening, flame retardant, mineral filler, Cr, chromium, 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 1659225 A (MBA POLYMERS CO., LTD.) 24 August 2005 (24.08.2005), description, page 15, paragraphs 2-5, page 16, paragraph 4, page 17, paragraph 3 and page 28, paragraph 1	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 06 January 2018	Date of mailing of the international search report 29 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
LING, Hui
Telephone No. (86-10) 53962219

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2017/107745

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101076559 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 21 November 2007 (21.11.2007), description, page 2, paragraphs 2 and 3, and page 10, paragraph 4 to page 11, paragraph 1	1-9, 11
X	US 2009304762 A1 (BAYER MATERIAL SCIENCE LLC.) 10 December 2009 (10.12.2009), claims 1 and 12; and description, paragraphs [0037] and [0042]	1-9, 11
A	JP 2008214554 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 18 September 2008 (18.09.2008), entire document	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/107745

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1659225 A	24 August 2005	US 2011224322 A1	15 September 2011
		ES 2326267 T3	06 October 2009
		US 7884140 B2	08 February 2011
		SI 1495074 T1	31 December 2009
		EP 1495074 A1	12 January 2005
		JP 2005522549 A	28 July 2005
		WO 03087215 A1	23 October 2003
		EP 1495074 B9	21 October 2009
		AT 434019 T	15 July 2009
		CN 1659225 B	27 June 2012
		US 8450382 B2	28 May 2013
		SI EP1495074 T1	31 December 2009
		DE 60328007 D1	30 July 2009
		EP 1495074 B1	17 June 2009
		JP 2009132939 A	18 June 2009
		US 2005179153 A1	18 August 2005
		HK 1073122 A1	31 December 2009
		AU 2003241296 A1	27 October 2003
		WO 2017107634 A1	29 June 2017
		CN 105482425 B	22 March 2017
CN 105482425 A	13 April 2016		
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
CN 101076559 A	21 November 2007	TW 200619317 A	16 June 2006
		KR 20070064364 A	20 June 2007
		EP 1809692 A1	25 July 2007
		WO 2006044257 A1	27 April 2006
		US 2006079615 A1	13 April 2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/107745

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
		JP 2008516070 A	15 May 2008
US 2009304762 A1	10 December 2009	WO 2009148573 A2	10 December 2009
		TW 201008487 A	01 March 2010
		WO 2009148573 A3	11 March 2010
JP 2008214554 A	18 September 2008	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/107745

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; C08L 91/06(2006.01)i; C08L 27/18(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; 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))

WPI; EPDOC; CNPAT; CNKI; 聚碳酸酯, 接枝共聚物, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯, 增韧, 阻燃剂, 矿物填料, 铬, 含量, PC, polycarbonate, graft copolymer, ABS, acrylonitrile butadiene styrene, toughening, flame retardant, mineral filler, Cr, chromium, 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 1659225 A (MBA聚合物公司) 2005年 8月 24日 (2005 - 08 - 24) 说明书第15页第2-5段, 第16页第4段, 第17页第3段, 第28页第1段	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
X	CN 101076559 A (通用电气公司) 2007年 11月 21日 (2007 - 11 - 21) 说明书第2页第2-3段, 第10页第4段至第11页第1段	1-9, 11
X	US 2009304762 A1 (BAYER MATERIAL SCIENCE LLC) 2009年 12月 10日 (2009 - 12 - 10) 权利要求1, 12; 说明书第[0037], [0042]段	1-9, 11
A	JP 2008214554 A (住友金属鉱山株式会社) 2008年 9月 18日 (2008 - 09 - 18) 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 6日

国际检索报告邮寄日期

2018年 1月 29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

凌辉

电话号码 (86-10) 53962219

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/107745

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	1659225	A	2005年 8月 24日	US	2011224322	A1	2011年 9月 15日
				ES	2326267	T3	2009年 10月 6日
				US	7884140	B2	2011年 2月 8日
				SI	1495074	T1	2009年 12月 31日
				EP	1495074	A1	2005年 1月 12日
				JP	2005522549	A	2005年 7月 28日
				WO	03087215	A1	2003年 10月 23日
				EP	1495074	B9	2009年 10月 21日
				AT	434019	T	2009年 7月 15日
				CN	1659225	B	2012年 6月 27日
				US	8450382	B2	2013年 5月 28日
				SI	EP1495074	T1	2009年 12月 31日
				DE	60328007	D1	2009年 7月 30日
				EP	1495074	B1	2009年 6月 17日
				JP	2009132939	A	2009年 6月 18日
				US	2005179153	A1	2005年 8月 18日
				HK	1073122	A1	2009年 12月 31日
				AU	2003241296	A1	2003年 10月 27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
CN	101076559	A	2007年 11月 21日	TW	200619317	A	2006年 6月 16日
				KR	20070064364	A	2007年 6月 20日
				EP	1809692	A1	2007年 7月 25日
				WO	2006044257	A1	2006年 4月 27日
				US	2006079615	A1	2006年 4月 13日
				JP	2008516070	A	2008年 5月 15日
US	2009304762	A1	2009年 12月 10日	WO	2009148573	A2	2009年 12月 10日
				TW	201008487	A	2010年 3月 1日
				WO	2009148573	A3	2010年 3月 11日
JP	2008214554	A	2008年 9月 18日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)