

(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22日 (22.12.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/202160 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 69/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/083635
- (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:
201510340275.4 2015年6月18日 (18.06.2015) 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)。 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)。 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)。 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)。 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 510520 (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 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)。 董相茂 (DONG, Xiang-mao); 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)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。



WO 2016/202160 A1

(54) Title: POLYCARBONATE COMPOSITION AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种聚碳酸酯组合物及其制备方法

(57) Abstract: Disclosed in the invention is a polycarbonate composition comprising the following components at the following parts by weight: a. 30-85 parts by weight of polycarbonate; b. 8-50 parts by weight of terpolymer; c. 5-25 parts by weight of phosphoric ester flame retardant; d. 0.01-10 parts by weight of pyrazine-containing prepolymer; and e. 0.01-10 parts by weight of fluorine-containing prepolymer, wherein a sum of the parts by weight of the five components recited in a, b, c, d, and e is 100. By adding specific contents of pyrazine-containing prepolymer and fluorine-containing prepolymer to a formulation of the polycarbonate composition, the polycarbonate composition of the invention has significantly improved thermotolerance, and is able to maintain satisfactory mechanical performance and appearance.

(57) 摘要: 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-85份的聚碳酸酯; b、8份-50份的三元共聚物; c、5份-25份的磷酸酯阻燃剂; d、0.01份-10份的含磷预聚体; e、0.01份-10份的含氟预聚体; 其中, a、b、c、d、e五种组分的重量份之和为100份。本发明通过选用在聚碳酸酯组合物配方中添加特定含量的含磷预聚体和含氟预聚体, 能够明显改善聚碳酸酯组合物的耐热性, 同时该聚碳酸酯组合物能够保持很好的力学性能以及外观。

说明书

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，且聚碳酸酯 PC 的氧指数比较高，本身具有一定的防火性，可以达到 UL94 阻燃级别的 V-2 级，被广泛应用于电子电器和办公室用品以及手机等行业中，近年来，小型化和轻量化，薄壁化，无卤化的需求越来越迫切，为了满足这些需求，对聚碳酸酯组合物材料的阻燃要求越来越高，特别是要求薄制品的阻燃级别达 V-0，且燃烧时间越短越好，发烟量越小越好。

目前可以通过加入阻燃剂来提高聚碳酸酯的阻燃性能，如磷酸酯类阻燃剂，但此类阻燃剂的加入会降低聚碳酸酯的耐热性能。因此在一些使用环境比较高的场合，以及加工条件苛刻的要求下，往往外观，性能，以及阻燃得不到均衡。

到目前为止，关于含磷预聚体和含氟预聚体的含量对所述聚碳酸酯组合物的耐热性及其力学性能和外观的影响未见报道。

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特定含量的含磷预聚体和含氟预聚体，能够明显改善聚碳酸酯组合物的耐热性，同时该聚碳酸酯组合物能够保持很好的力学性能以及外观。

发明内容

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耐热性能得到明显提高，且能保持很好的力学性能以及外观的聚碳酸酯组合物。

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-85 份的聚碳酸酯；

- b、8 份-50 份的三元共聚物；
- c、5 份-25 份的磷酸酯阻燃剂；
- d、0.01 份-10 份的含磷预聚体；
- e、0.01 份-10 份的含氟预聚体；

其中，a、b、c、d、e 五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、50 份-75 份的聚碳酸酯；
- b、8 份-35 份的三元共聚物；
- c、5 份-25 份的磷酸酯阻燃剂；
- d、0.05 份-5 份的含磷预聚体；
- e、0.05 份-8 份的含氟预聚体；

其中，a、b、c、d、e 五种组分的重量份之和为 100 份。

更优选地，一种聚碳酸酯组合物，按重量份计，包括以下组成：

- a、50 份-70 份的聚碳酸酯；
- b、8 份-30 份的三元共聚物；
- c、5 份-18 份的磷酸酯阻燃剂；
- d、0.1 份-1 份的含磷预聚体；
- e、0.1 份-4 份的含氟预聚体；

其中，a、b、c、d、e 五种组分的重量份之和为 100 份。

含磷预聚体的测试方法为：将组合物粒子用分析纯级别的甲醇，温度为 85℃进行索式抽提 48 小时后，取出抽提液 2uL，在常温中以一定的流速进入苯乙烯类吸附谱柱，根据流出时间与总流出时间的积分面积配比来算体系中总含磷预聚体的含量；

含氟预聚体的测试方法为：将组合物粒子放置在 Ar/O₂ 气流中 900 摄氏度中燃烧处理，产生的气体吸收液吸收，使离子色谱法（IC 法）比定量。

当含磷预聚体的含量超过 10 份，不容易在体系中形成均一的分散，发烟量不会得到抑制，反而会加速烟释放速率，发烟量增大，同时更容易导致表面外观问题。

当含氟预聚体的重量份超过 10 份，由于成纤严重，改性后的组合物会产生滞留流动性，导致加工困难，无法顺利成型复杂制件以及薄壁制件，同时热稳定

性也会降低。

其中，所述含磷预聚体选自分子量为 200 道尔顿-1000 道尔顿的含有 (GO) $3P=O$ 结构的磷酸芳基酯单体的聚合物，选自十二烷基磷酸苯酯、磷酸乙基二苯酯、双酚 A-双(磷酸二苯基酯)二聚体、双酚 A-双(磷酸二苯基酯)三聚体、磷酸二丁基苯酯、磷酸三甲苯酯、异丙基化磷酸三苯酯磷酸对甲苯酯、异丙基化磷酸三苯酯磷酸二苯酯二聚体、异丙基化磷酸三苯酯磷酸二苯酯三聚体中的一种或几种；优选为双酚 A-双(磷酸二苯基酯)二聚体、双酚 A-双(磷酸二苯基酯)三聚体、磷酸三甲苯酯、异丙基化磷酸三苯酯磷酸对甲苯酯、异丙基化磷酸三苯酯磷酸二苯酯二聚体、异丙基化磷酸三苯酯磷酸二苯酯三聚体的一种或几种。

其中，所述含氟预聚体选自氟化乙烯、二氟乙烯、四氟乙烯、六氟乙烯、偏氟乙烯的聚合物、四氟乙烯与六氟乙烯的共聚物中的一种或几种；优选为四氟乙烯；其中，含氟预聚体的聚合度小于等于 50 万，大于等于 10 万。

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；

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 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，所述三元共聚物选自本体聚合法、乳液聚合法、本体-悬浮聚合法制备的三元共聚物的一种或几种。

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，并同时加入聚合调节剂和自由基引发剂，将单体混合物在 80°C-120°C 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°C-80°C，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，所述三元共聚物，按重量份计，选自包含如下 b.1 在 b.2 上的接枝共聚物：

b.1、5 份-95 份的 b.1.1 和 b.1.2 的混合物：

b.1.1、50 份-95 份的苯乙烯、苯乙烯衍生物如 α -甲基苯乙烯、对苯甲基苯乙烯，二乙烯基苯乙烯，甲基丙烯酸 C1-C8-烷基酯、丙烯酸 C1-C8-烷基酯、二甲基硅氧烷、苯基硅氧烷、多烷基硅氧烷的一种或几种；

b.1.2、5 份-50 份的丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸 C1-C8-烷基酯、丙烯酸 C1-C8-烷基酯的一种或几种；

b.2、5 份-95 份的聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯无规共聚物及嵌段共聚物、丙烯腈-丁二烯无规共聚物及嵌段共聚物、聚丁二烯和聚异戊二烯共聚物、乙烯和 a-烯烃共聚物、乙烯和 a-不饱和羧酸酯共聚物、乙烯-丙烯-非共轭二烯三元共聚物、丙烯酰橡胶、有机硅氧烷橡胶的一种或几种。

优选地，所述三元共聚物选自丙烯腈-苯乙烯共聚物 AS、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物 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-苯乙烯三元共聚物 MBS 中的一种或几种；优选为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物 ABS 和/或甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物 MBS；其中，MBS 的粒径优选在 0.1 μ m-0.5 μ m，本体聚合法 ABS 粒径优选 0.1 μ m-2 μ m，乳液聚合法 ABS 粒径优选 0.05 μ m-0.2 μ m。

其中，所述磷酸酯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。

该聚碳酸酯组合物还可以包括其它助剂;所述其它助剂选自稳定剂、抗氧剂、阻燃增效剂、润滑剂、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,二甲基苯磷酸酯,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。

合适的抗氧剂包括酚类抗氧剂,并更具体的为 2,6-二叔丁基-4-甲基酚,正十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯,四(亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯)甲烷,三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰酸酯,4,4-丁基双-(3-甲基-6-叔丁基酚),三甘醇-双(3-(3-叔丁基-羟基-5-甲基苄基)丙酸酯和 3,9-双(2-(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙酰氧剂-1,1-二甲基苯基-2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷等。

合适的阻燃增效剂包括无机填料如金属氧化物,碳酸盐,磷酸盐,硅酸盐,硫化物,含硅物质,具体如钛白粉,滑石粉,水滑石,硫酸钡,碳酸钙,硫化锌,硅灰石和硅氧烷,硅酮。

合适的润滑剂包括脂肪族单羧酸,二羧酸或者三羧酸,具体如棕榈酸,硬脂酸,戊酸,己酸,葵酸,十二烷基酸,二十烷基酸,二十二烷基酸,二十四烷基酸,二十六烷基酸,三十烷基酸,三十四烷基酸,褐煤酸,戊二酸,己二酸和壬二酸等。

合适的增塑剂为邻苯二甲酸酯。

合适的填料包括各种柱状的,球状的,针状的以及不规则状的如玻纤,碳纤维,棉纤维,金属,金属化合物等。

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:

将聚碳酸酯、三元共聚物、磷酸酯阻燃剂、含磷预聚体、含氟预聚体、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。

本发明与现有技术相比，具有如下有益效果：

本发明通过选用在聚碳酸酯组合物配方中添加特定含量的含磷预聚体和含氟预聚体，能够明显改善聚碳酸酯组合物的耐热性，同时该聚碳酸酯组合物能够保持很好的力学性能以及外观。

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：

耐热性的测试方法：使用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℃ 下滞留 5 分钟聚碳酸酯组合物，测定注射前后的粘均分子量，评价组合物的稳定性。“注射后的粘均分子量”和“注射前的粘均分子量”的差的绝对值越小越优选。这里，差的绝对值低于 2000 时，评价为“良好 (G)”，差的绝对值为 5000 以上、低于 10000 时，评价为“中等 (M)”，差的绝对值为 10000 以上时，评价为“不良 (NG)”。

2.0mm 的阻燃测试方法：UL94：注塑成 1.5mm 厚度，125mm 长度以及 13mm 宽度的条状样条，根据垂直燃烧火焰时间以及滴落引燃现象的评价方法判定 V-0，V-1，V-2 级别；

发烟量的测试方法：使用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℃ 下注射 4mm*100mm*100mm 外形完整，料质均匀的样件，在天平中燃烧，对燃烧的 RSR 数据曲线处理后，通过生烟速度 SPR，生烟总量 TSP，烟参数 SP，烟因子 SF 综合评价动态的燃烧行为，评价手段是结果为大，中，小。

外观的测试方法：使用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℃ 下滞留 5 分钟，注射 2mm*100mm*100mm 样件，通过观测样件表面情况，评价组合物的稳定性。这里，无任何水花银纹麻点，评价为“良好 (G)”，有轻微麻点或者长度小于 1mm 水花银纹，评价为“中等 (M)”，严重麻袋以及数量较多且长度大于 1mm，评价为“不良 (NG)”。

含磷预聚体的测试方法为：将组合物粒子用分析纯级别的甲醇，温度为 85℃ 进行索式抽提 48 小时后，取出抽提液 2uL，在常温中以一定的流速进入苯乙烯类吸附谱柱，根据流出时间与总流出时间的积分面积配比来算体系中总含磷预

聚体的含量；

含氟预聚体的测试方法为：将组合物粒子放置在 Ar / O₂ 气流中 900 摄氏度中燃烧处理，产生的气体吸收液吸收，使离子色谱法（IC 法）比定量。

本发明中使用的聚碳酸酯：

组分 a-1：PC 1300-10（韩国 LG）；

组分 a-2：PC 1225（日本帝人）；

本发明中使用的三元共聚物：

组分 b-1：ABS1 乳液法 757（台湾奇美）；

组分 b-2：MBS EM500（韩国 LG）；

本发明中使用的磷酸酯阻燃剂：

组分 c：BDP，双酚 A-双(磷酸二苯基酯)（艾迪科）；

本发明中使用的含磷预聚体：

组分 d-1：双酚 A-双(磷酸二苯基酯)二聚体（艾迪科）；

组分 d-2：双酚 A-双(磷酸二苯基酯)三聚体（艾迪科）；

本发明中使用的含氟预聚体：

组分 e-1：四氟乙烯预聚体，聚合度为 200000（美国 3M）；

组分 e-2：偏氟乙烯预聚体，聚合度为 200000（美国 3M）；

本发明中使用的其它助剂：

组分 f-1：AO1076（十八烷基 3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯）作为抗氧化剂；

组分 f-2：pep-36（亚磷酸酯）作为稳定剂。

实施例 1-15 对比例 1-9：聚碳酸酯组合物的制备

按表 1 的配方将聚碳酸酯、三元共聚物、磷酸酯阻燃剂、含磷预聚体、含氟预聚体、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耐热性、阻燃性、发烟量和外观进行测试，数据见表 1。

表 1 实施例 1-15 及对比例 1-9 的具体配比（重量份）及其测试性能结果

	实 施 例 1	实 施 例	实 施 例 3	实 施 例 4	实 施 例	实 施 例 6	实 施 例	实 施	实 施	实 施	实 施	实 施	实 施	实 施	实 施
--	------------------	-------------	------------------	------------------	-------------	------------------	-------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

		2			5		7	例 8	例 9	例 10	例 11	例 12	例 13	例 14	例 15
组分 a-1	30	60	85				30		85	50	50	50	70	70	70
组分 a-2				30	60	85		60							
组分 b-1	38	12	8.4				38		8.4	35	35	35	10	10	10
组分 b-2				38	12	8.4		12							
组分 c	25	18	5	25	18	5	25	18	5	10	10	10	10	10	10
组分 d	5.9 7	3	0.5 7	5.9 5	4	0.5 2	5.9	5	0.4	0.1	1.5	1	1	5	3
组分 e-1	0.0 3		0.0 3	0.0 5		0.0 8	0.1		0.2	3.9	2.5	3	8	4	6
组分 e-2		6			5			4							
组分 f-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	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	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
耐热性	M	M	G	M	G	G	G	G	G	G	M	G	G	G	M
UL942.0mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
发烟量	中	中	小	中	小	小	小	小	小	小	中	小	小	小	中
外观	M	M	G	M	G	G	G	G	G	G	M	G	G	G	M

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	对比 例 7	对比 例 8	对比 例 9
组分 a-1	30	60	85				30		85
组分 a-2				30	60	85		60	
组分 b-1	17	20.7	8.8				8		11
组分 b-2				29	8	9		19	
组分 c	25	18	5	25	18	5	25	18	5
组分 d	12	0	0.1	0	13	0	22	0	3
组分 e-1	15	0.3	0		0	0		0	0
组分 e-2				15			14		
组分 f-1	0.5	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	0.5
耐热性	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG
UL942.0mm	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-2	V-2

发烟量	大	大	大	大	大	大	大	大	大
外观	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG

从表 1 的实施例和对比例的比较可以看出,选用在聚碳酸酯组合物配方中添加特定含量的含磷预聚体和含氟预聚体,能够明显改善聚碳酸酯组合物的耐热性,同时该聚碳酸酯组合物能够保持很好的力学性能以及外观。

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-85份的聚碳酸酯；
 - b、8份-50份的三元共聚物；
 - c、5份-25份的磷酸酯阻燃剂；
 - d、0.01份-10份的含磷预聚体；
 - e、0.01份-10份的含氟预聚体；其中，a、b、c、d、e五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、50份-75份的聚碳酸酯；
 - b、8份-35份的三元共聚物；
 - c、5份-25份的磷酸酯阻燃剂；
 - d、0.05份-5份的含磷预聚体；
 - e、0.05份-8份的含氟预聚体；其中，a、b、c、d、e五种组分的重量份之和为100份。
3. 一种如权利要求1或2所述的聚碳酸酯组合物，按重量份计，包括以下组成：
 - a、50份-70份的聚碳酸酯；
 - b、8份-30份的三元共聚物；
 - c、5份-18份的磷酸酯阻燃剂；
 - d、0.1份-1份的含磷预聚体；
 - e、0.1份-4份的含氟预聚体；其中，a、b、c、d、e五种组分的重量份之和为100份。
4. 根据权利要求1-3任一项所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，所述含磷预聚体选自分子量为200道尔顿-1000道尔顿的含有(GO) $3P=O$ 结构的磷酸芳基酯单体的聚合物，选自十二烷基磷酸苯酯、磷酸乙基二苯酯、双酚A-双(磷酸二苯基酯)二聚体、双酚A-双(磷酸二苯基酯)三聚体、磷酸二丁基苯酯、磷酸三甲苯酯、异丙基化磷酸三苯酯磷酸对甲苯酯、异丙基化磷酸三苯酯磷酸二苯酯二聚体、异丙基化磷酸三苯酯磷酸二苯酯三聚体中的一种或几种；优选为双酚A-双(磷酸

二苯基酯)二聚体、双酚 A-双(磷酸二苯基酯)三聚体、磷酸三甲苯酯、异丙基化磷酸三苯酯磷酸对甲苯酯、异丙基化磷酸三苯酯磷酸二苯酯二聚体、异丙基化磷酸三苯酯磷酸二苯酯三聚体的一种或几种。

5. 根据权利要求 1-3 任一项所述的聚碳酸酯组合物,其特征在于,所述含氟预聚体选自氟化乙烯、二氟乙烯、四氟乙烯、六氟乙烯、偏氟乙烯的聚合物、四氟乙烯与六氟乙烯的共聚物中的一种或几种;优选为四氟乙烯;其中,含氟预聚体的聚合度小于等于 50 万,大于等于 10 万。

6. 根据权利要求 1-3 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;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。

7. 根据权利要求 1-3 任一项所述的聚碳酸酯组合物,其特征在于,所述三元共聚物选自本体聚合法、乳液聚合法、本体-悬浮聚合法制备的三元共聚物的一种或几种。

8. 根据权利要求 1-3 任一项所述的聚碳酸酯组合物,其特征在于,所述三元共聚物,按重量份计,选自包含如下 b.1 在 b.2 上的接枝共聚物:

b.1、5 份-95 份的 b.1.1 和 b.1.2 的混合物:

b.1.1、50 份-95 份的苯乙烯、苯乙烯衍生物如 α -甲基苯乙烯、对苯甲基苯乙烯,二乙烯基苯乙烯,甲基丙烯酸 C1-C8-烷基酯、丙烯酸 C1-C8-烷基酯、二甲基硅氧烷、苯基硅氧烷、多烷基硅氧烷的一种或几种;

b.1.2、5 份-50 份的丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸 C1-C8-烷基酯、丙烯酸 C1-C8-烷基酯的一种或几种;

b.2、5 份-95 份的聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯无规共聚物及嵌段共聚物、丙烯腈-丁二烯无规共聚物及嵌段共聚物、聚丁二烯和聚异戊二烯共聚物、乙烯和 α -烯烃共聚物、乙烯和 α -不饱和羧酸酯共聚物、乙烯-丙烯-非共轭二烯三元共聚物、丙烯酰橡胶、有机硅氧烷橡胶的一种或几种。

9. 根据权利要求 8 所述的聚碳酸酯组合物,其特征在于,所述三元共聚物选自丙烯腈-苯乙烯共聚物 AS、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物 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-苯乙烯三元共聚物 MBS 中的一种或几种；优选为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物 ABS 和/或甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物 MBS；其中，MBS 的粒径优选在 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。

10. 根据权利要求 1-3 任一项所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，所述磷酸酯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 1-3 任一项所述的聚碳酸酯组合物，其特征在于，还包括其它助剂；所述其它助剂选自稳定剂、抗氧剂、阻燃增效剂、润滑剂、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：

将聚碳酸酯、三元共聚物、磷酸酯阻燃剂、含磷预聚体、含氟预聚体、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/CN2016/083635

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: dimer phosphate ester, trimer phosphate ester, polycarbonate, acrylonitrile butadiene styrene resin, ABS resin, phosphite, phosphate, fluoro resin, polytetrafluoroethylene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102093688 A (CHANGZHOU UNIVERSITY), 15 June 2011 (15.06.2011), claims 1 and 2	1-12
X	CN 101418118 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY), 29 April 2009 (29.04.2009), description, page 1, line 6 to page 2, line 26	1-12
X	CN 102352096 A (SUZHOU HUAMAO ENGINEERING PLASTICS CO., LTD.), 15 February 2012 (15.02.2012), claims 1-3	1-12
PX	CN 104962059 A (KINGFA SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL CO., LTD.), 07 October 2015 (07.10.2015), claims 1-12	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search

18 August 2016 (18.08.2016)

Date of mailing of the international search report

08 September 2016 (08.09.2016)

Name and mailing address of the ISA/CN:
 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

TANG, Shaohua

Telephone No.: (86-10) **62084439**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/083635

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102093688 A	15 June 2011	None	
CN 101418118 A	29 April 2009	CN 101418118 B	27 April 2011
CN 102352096 A	15 February 2012	None	
CN 104962059 A	07 October 2015	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/083635

<p>A. 主题的分类</p> <p>C08L 69/00(2006.01) i</p> <p>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</p>																	
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C08L69/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 聚碳酸酯, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂, ABS树脂, 磷酸酯, 磷酸酯二聚体, 磷酸酯三聚体, 氟树脂, 聚四氟乙烯 polycarbonate, acrylonitrile butadiene styrene resin, ABS resin, phosphite, phosphate, fluoro resin, polytetrafluoroethylene</p>																	
<p>C. 相关文件</p> <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 102093688 A (常州大学) 2011年 6月 15日 (2011 - 06 - 15) 权利要求1和2</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101418118 A (北京化工大学) 2009年 4月 29日 (2009 - 04 - 29) 说明书第1页6行至第2页26行</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 102352096 A (苏州锋茂工程塑料有限公司) 2012年 2月 15日 (2012 - 02 - 15) 权利要求1-3</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 104962059 A (金发科技股份有限公司) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 权利要求1-12</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 102093688 A (常州大学) 2011年 6月 15日 (2011 - 06 - 15) 权利要求1和2	1-12	X	CN 101418118 A (北京化工大学) 2009年 4月 29日 (2009 - 04 - 29) 说明书第1页6行至第2页26行	1-12	X	CN 102352096 A (苏州锋茂工程塑料有限公司) 2012年 2月 15日 (2012 - 02 - 15) 权利要求1-3	1-12	PX	CN 104962059 A (金发科技股份有限公司) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 权利要求1-12	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 102093688 A (常州大学) 2011年 6月 15日 (2011 - 06 - 15) 权利要求1和2	1-12															
X	CN 101418118 A (北京化工大学) 2009年 4月 29日 (2009 - 04 - 29) 说明书第1页6行至第2页26行	1-12															
X	CN 102352096 A (苏州锋茂工程塑料有限公司) 2012年 2月 15日 (2012 - 02 - 15) 权利要求1-3	1-12															
PX	CN 104962059 A (金发科技股份有限公司) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 权利要求1-12	1-12															
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																	
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																	
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2016年 8月 18日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2016年 9月 8日</p>															
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>唐少华</p> <p>电话号码 (86-10)62084439</p>															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/083635

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	102093688	A	2011年 6月 15日	无			
CN	101418118	A	2009年 4月 29日	CN	101418118	B	2011年 4月 27日
CN	102352096	A	2012年 2月 15日	无			
CN	104962059	A	2015年 10月 7日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)