

(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 3 月 1 日 (01.03.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/036374 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 69/00 (2006.01) **C08K 3/22** (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01) **C08K 13/02** (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/096147

(22) 国际申请日: 2017 年 8 月 7 日 (07.08.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201610736446.X 2016 年 8 月 26 日 (26.08.2016) 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)。

(72) 发明人: 杨燕(YANG, Yan); 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)。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 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)。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)。刘奇祥(LIU, Qixiang); 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)。

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路 191 号中石化大厦 B 塔 44 楼, Guangdong 510620 (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: PC ALLOY MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATIONS THEREOF

(54) 发明名称: 一种 PC 合金材料及其制备方法和应用

(57) Abstract: A PC alloy material. The PC alloy material comprises the components calculated in parts by weight: 54 to 91 parts of polycarbonate, 4 to 61 parts of polyethylene terephthalate-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate, 0 to 32 parts of fibrous filler and 0 to 6 parts of other assistants. The PC alloy is modified by using polyester, so that the obtained PC alloy material overcomes the defects of the existing PC alloy material, has good flowability, good warping property, good internal stress property, good demolding property and good color and luster, and is especially suitable for being prepared into thin-walled products.

(57) 摘要: 一种 PC 合金材料, 其包括如下按重量份计算的组分: 聚碳酸酯 54~91 份; 聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯 4~61 份; 纤维状填料 0~32 份; 其他助剂 0~6 份。采用聚酯对 PC 合金进行改性, 使获得的 PC 合金材料克服了现有 PC 合金材料的不足, 其同时具有良好的流动性、翘曲性能、内应力性能、脱模性能、色泽, 特别适用于制成薄壁制品。

WO 2018/036374 A1

一种 PC 合金材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及高分子材料技术领域，特别涉及一种 PC 合金材料及其制备方法和应用。

背景技术

聚碳酸酯（PC）是性能优异的工程塑料，具有良好的综合性能，机械强度高、耐冲击韧性好、尺寸稳定、电绝缘性好；但 PC 同时也有熔体粘度大、流动性差、耐溶剂性差，在溶剂和碱性环境下易发生应力开裂和溶胀，对缺口的敏感性较大，加工时容易发生应力开裂，且加工温度较高。选择特殊聚酯改善 PC 性能，获得综合性能优异的复合材料，是一种较为有效、简便的改性途径。

聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4- 环己烷二甲醇酯具有冲击强度高、突出的透明度、高光泽、耐热性好、弯曲不泛白、耐划痕、耐老化、防静电、耐化学性优异、耐水解、流动性好、着色力强、易于成型加工、卫生性好（符合 FDA）等优点。

虽然现有技术有采用聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4- 环己烷二甲醇酯对 PC 进行改性，但是其制品在流动性、翘曲性能、内应力性能、脱模性能、色泽等方面未能达到很好的效果，特别是作为薄壁制品方面，上述性能的不足尤其明显。

发明内容

本发明的目的是为了解决现有技术的不足，提供一种 PC 合金材料，该材料同时具有良好的流动性、翘曲性能、内应力性能、脱模性能、色泽，特别适用于制成薄壁制品。

本发明的另一目的在于提供所述 PC 合金材料的制备方法。

本发明的另一目的在于提供所述 PC 合金材料的应用。

本发明的上述目的通过如下技术方案予以实现。

一种 PC 合金材料，包括如下按重量份计算的组分：

聚碳酸酯 54~91 份；

聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯 4~61 份；

纤维状填料 0~32 份；

其他助剂 0~6 份。

优选地，所述 PC 合金材料包括如下按重量份计算的组分：

聚碳酸酯 54~91 份；

聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯 4~61 份；

纤维状填料 0~32 份；

其他助剂 0~6 份；

所述 PC 合金材料中，含有铝元素、铜元素及锆元素，铝元素的含量为 0.1~500ppm；铜元素的含量为 0.1~500ppm；锆元素的含量为 0.1~500ppm。

发明人意外发现，在上述配方中，额外地添加铝元素、铜元素和锆元素，并控制其含量在某范围内，能进一步提升聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯改性 PC 的翘曲性能、内应力性能、脱模性能、色泽。

当添加的铝元素、铜元素或锆元素中任一种元素含量过高时，无法起到上述效果。

优选地，所述 PC 合金材料中，铝元素的含量优选为 1~300ppm，更优选为 1~100ppm。更进一步地，铝元素的优选含量为 10~90ppm，更优选为 20~70ppm。

优选地，所述 PC 合金材料中，铜元素的含量优选为 1~300ppm，更优选为 1~100ppm。更进一步地，铜元素的优选含量为 10~90ppm，更优选为 20~70ppm。

优选地，所述 PC 合金材料中，锆元素的含量优选为 1~300ppm，更优选为 1~100ppm。更进一步地，锆元素的优选含量为 6~80ppm，更优选为 12~60ppm。

优选地，铝元素以铝盐或铝的氧化物的形式存在于 PC 合金材料中。所述铝盐包括但不限于氯化铝、硫酸铝、硝酸铝或磷酸铝等。所述铝的氧化物包括但不限于三氧化二铝。

优选地，铜元素以铜盐或铜的氧化物的形式存在于 PC 合金材料中。所述铜盐包括但不限于氯化铜、硝酸铜、硫酸铜、磷酸铜。所述铜的氧化物包括但不限于氧化铜或氧化亚铜。

优选地，锆元素以锆盐或锆的氧化物的形式存在于 PC 合金材料中。所述锆盐包括但不限于氯化锆、硝酸锆、硫酸锆、磷酸锆。所述锆的氧化物包括但不限于氧化锆。

优选地，所述聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯的熔点为 290~310℃。

更优选地，所述聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯中 1,4-环己烷二甲

醇结构单元(CHDM)和乙二醇结构单元(EG)的摩尔比为 80:20~20:80。

更优选地,所述聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯中 1,4-环己烷二甲醇结构单元(CHDM)和乙二醇结构单元(EG)的摩尔比为 60:40~70:30 或 30:70~40:60。

在合金组合物中,添加纤维状填料可以进一步提升其力学性能。因此,优选所述 PC 合金材料中纤维状填料的含量大于 0 份。

所述纤维状填料可以是金属纤维、碳纤维、塑料纤维、玻璃纤维中的一种或几种;优选玻璃纤维;其中,所述玻璃纤维选自粗纺纤维、长玻璃纤维、短玻璃纤维中的一种或几种,优选为 M-玻璃、E-玻璃、A-玻璃、S-玻璃、R-玻璃、C-玻璃中的一种或几种,更优选为 E-玻璃、A-玻璃、C-玻璃。以上玻璃纤维可以是经过浆料和粘合促进剂进行表面处理的,也可以是对表面部分覆盖处理,还可以是表面不进行任何处理;所述玻璃纤维的直径为 1 μ m~25 μ m,优选为 3 μ m~20 μ m,最优选为 4 μ m~15 μ m。

优选地,当所述 PC 合金材料含有铝元素、铜元素及锆元素时,其所含的铝元素、铜元素及锆元素的含量按照如下方法进行测试:

在分析天平中精确称量 PC 合金材料的颗粒 2g,倒入 100ml 消解瓶中,然后加入 97%的浓硫酸 5ml,在预设温度 300℃铁板加热仪器中加热 10 分钟,然后再加入 68%的硝酸 5ml,再保持加热 20 分钟,使颗粒物完全分解后冷却至室温,加入 20ml 的双氧水中和酸性至 pH 值为 7 后,用去离子水稀释上述液体,将液体通过进样管导入 ICP 检测仪器中测定铝元素、铜元素及锆元素的含量。

根据不同的用途需要,本发明的 PC 合金材料还可以进一步包括其他助剂,如抗氧化剂、光稳定剂、抗冲改性剂、阻燃剂、荧光增白剂、润滑剂、增塑剂、增韧剂、增稠剂、抗静电剂、脱模剂、颜料等。

所述抗氧化剂可以是本领域常用的抗氧化剂,其可选自受阻胺类抗氧剂、受阻酚类抗氧剂或亚磷酸酯类抗氧剂中的一种或几种,例如 1010、168、1076、445、1098 中的一种或者两种及以上的混合物。

所述增韧剂可以是本领域常用的增韧剂,例如 EVA 型增韧剂、EMA 型增韧剂、ASA 型增韧剂、AES 型增韧剂、SAS 型增韧剂、丙烯酸酯类增韧剂、有机硅增韧剂中的一种或多种混合物。

所述光稳定剂可以是本领域常用的光稳定剂,例如受阻胺类或紫外线吸收剂中的一种或几种的混合,具体可以列举出 UV-944、UV-234、770DF、328、531、5411 中的一种或者两种及以上的混合物。

所述抗冲改性剂可以是本领域常用的抗冲改性剂,例如 PTW、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 SEBS 中的一种或者两种的混合物。

所述阻燃剂可以是本领域常用的阻燃剂,例如磷系阻燃剂,具体可以为双酚 A 双(二苯基磷酸酯)BDP、RDP、甲基膦酸二甲酯 (DMMP) 和乙基膦酸二乙酯 (DEEP) 中的一种或者两种及以上的混合物。

所述荧光增白剂可以是本领域常用的荧光增白剂,例如双三嗪氨基二苯乙烯。

所述润滑剂可以是本领域常用的润滑剂,例如季戊四醇酯、蒙旦蜡、硅油中的一种或者两种及以上的混合物。

所述增塑剂可以是本领域常用的增塑剂,例如甘油、柠檬酸、柠檬酸丁酯、环氧大豆油等中的一种或者两种及以上的混合物。

所述增稠剂可以是本领域常用的增稠剂,例如无机增稠剂、聚丙烯酸酯增稠剂。

所述抗静电剂为永久性抗静电剂,可以是本领域常用的永久性抗静电剂,例如 PELESTAT-230、PELESTAT-6500、SUNNICO ASA-2500 中的一种或者两种及以上的混合物。

所述脱模剂可以是本领域常用的脱模剂,例如硅油、石蜡、白矿油、凡士林中的一种或者两种及以上的混合物。

所述颜料可以是本领域常用的颜料,例如炭黑、钛白粉、黑种、酞菁蓝、荧光橙等中的一种或者两种及以上的混合物。

所述 PC 合金材料的翘曲性采用二次元观察偏离距离,最大翘曲度 γ 小于 100,表面张力大于 44 达因,色泽偏差小于 1.5%。

表面张力测试可以参照如下方法进行:采用乙醇和水配制好的不同达因溶液,用棉签蘸某一达因溶液在平放的方板表面涂布(涂布面积 $> 3\text{cm}^2$),如在 2 秒钟内不收缩,可再使用标值较高达因溶剂重试;若在 2 秒钟内发生收缩,破裂成许多小液滴,则表明上一次使用的达因溶剂所标的数字就是该板表面张力。

色泽测试可以参照如下方法进行:采用色差仪,测颜色 L、a、b 三组数据并

计算比色后的 ΔE 、 ΔL 、 Δa 、 Δb 四组色差数据。

计算色差 $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ 。

本发明所述 PC 合金材料的制备方法，包括如下步骤：

1) 按照配方含量称量各组分，并将需要预烘干处理的聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯、纤维状填料、其他助剂进行 120℃~130℃预烘干处理；

2) 将预烘干处理的聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯、纤维状填料、其他助剂、分别经过高混机混合均匀；

3) 将混合均匀的聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯、其他助剂，铝盐或铝的氧化物、铜盐或铜的氧化物及锆盐或锆的氧化物分别通过主喂料口，纤维状填料通过主喂料口或侧喂料口，加入到双螺杆挤出机中，双螺杆挤出机的温控设置温度为 200℃~280℃；

4) 冷却、切粒。

优选地，所述 PC 合金材料的制备方法，包括如下步骤：

1) 按照配方含量称量各组分，并将需要预烘干处理的聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯、纤维状填料、其他助剂进行 120℃~130℃预烘干处理，预烘干时间设定为 4h~6h，得到预烘干处理的聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯、纤维状填料、其他助剂；

2) 将预烘干处理的聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯、纤维状填料、其他助剂、分别经过高混机混合均匀，混合温度为 30℃~50℃，混合时间设定在 5min~15min；

3) 将混合均匀的聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯、其他助剂，铝盐或铝的氧化物、铜盐或铜的氧化物及锆盐或锆的氧化物分别通过主喂料口，纤维状填料通过主喂料口或侧喂料口，加入到双螺杆挤出机中，双螺杆挤出机的温控设置温度为 200℃~280℃，其中并设置至少 1 个抽真空，抽真空可以位于输料段的末端，熔融段的前端以及计量段部分；

4) 将得到熔体经过模头，模头孔数量范围为 4~30 个，因此可以得到直径为 0.5mm~10mm 的条状组合物的熔融长条；熔融长条通过 20℃~25℃的水槽冷却口，引入到切粒机中进行均化切粒，得到的粒子通过筛空输送除湿后得到最终的 PC

合金材料。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

本发明采用聚酯对 PC 合金进行改性，使获得的 PC 合金材料克服了现有 PC 合金材料的不足，其同时具有良好的流动性、翘曲性能、内应力性能、脱模性能、色泽，特别适用于制成薄壁制品。特别的，在 PC 合金材料添加特定含量的铝元素、铜元素和锆元素后，所得 PC 合金材料的翘曲性能、内应力性能、脱模性能、色泽得到进一步的提升。

具体实施方式

以下结合具体实施例对本发明进行阐述，然而本发明的保护范围并非仅仅局限于以下实施例，实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。凡在本专利的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明要求的保护范围之内。

实施例中，各性能按照如下方案进行测试：

(1) 流动性测试 MFR：根据测定 ASTM D1238，测试条件为 260℃，5kg。

(2) 翘曲性能

采用二次元观察偏离距离，用最大翘曲度表征

$$\gamma = h/l * a。$$

h 为制件与参考对象制件的最大距离，l 为制件在参考对象的投影长度，a 为制件垂直于参考对象方向的长度。

(3) 内应力测试

丙酮浸泡试验：PC 合金材料在常温下的丙酮溶剂中浸泡 1 小时，取出风干后进行观察开裂情况。

无可见裂纹评价为好，有裂缝判为差。

(4) 粘附力，表面张力测试

评估方法为，当表面张力 ≤ 44 达因判定为差，当表面张力 > 44 达因判定为好
测试方法如下：

采用乙醇和水配制好的不同达因溶液，用棉签蘸某一达因溶液在平放的合金方板表面涂布（涂布面积 $> 3\text{cm}^2$ ），如在 2 秒钟内不收缩，可再使用标值较高达因溶剂重试；若在 2 秒钟内发生收缩，破裂成许多小液滴，则表明上一次使用的

达因溶剂所标的数字就是该板表面张力。

是否容易脱漆：

表面张力的变化，体现在对 PC 合金材料制品上漆时，是否容易造成脱漆。表面张力越大，漆与 PC 合金材料的结合度更牢固，不容易掉漆。

采用十字画格法测试漆膜情况，GB/T 9286，刀口宽度约为 10mm~12mm，每 1mm~1.2mm 为间隔，共有 10 格，直线划下时会出现 10 条间隔相同的直线刀痕，于直线刀痕的垂直位置划下，便成为 10*10 的 100 格的正方形，百格刀划下去的时候应该割到见到底材，不可只割在涂料上，否则测试便不成立。当百格刀划完之后，用胶带测试会不会脱落，首先，胶带贴于百格位置，以手指压下将胶带紧密贴附，再以瞬间的力道将胶带撕起，目视素材上的涂料是否有脱落现象此外，以 JIS 标准而言，指定厂牌与型号 3M 的 Transparent Tape 600。

(5) 脱模性，注塑温度在 280℃，在注射速度 50%时，冷却时间 10s，材料与模具能否直接脱离。易脱除判定为好，需要手动取件判定为差。

(6) 色泽采用以下方法：在标准 C 光源下氧化镁标准白板作为基准，从试样对红、绿、蓝三色光的反射率计算所得的数值，评价其偏黄程度，数值越小越好。

聚碳酸酯为芳香族聚碳酸酯（牌号：PC L-1250Y）。

聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯为 Eastman 产品：

聚酯 A 为聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯，其熔点为 290℃， $n(\text{CHDM}):n(\text{EG})=80:20$ 。

聚酯 B 为聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯，其熔点为 295℃， $n(\text{CHDM}):n(\text{EG})=65:35$ 。

聚酯 C 为聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯，其熔点为 300℃， $n(\text{CHDM}):n(\text{EG})=50:50$ 。

聚酯 D 为聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯，其熔点为 305℃， $n(\text{CHDM}):n(\text{EG})=35:65$ 。

聚酯 E 为聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯，其熔点为 310℃， $n(\text{CHDM}):n(\text{EG})=20:80$ 。

实施例及对比例中，所用的铝元素的来源均为市售的铝盐或铝的氧化物。所

用的铜元素的来源均为市售的铜盐或铜的氧化物。所用的锆元素的来源均为市售的锆盐或锆的氧化物，其他未特别指明的原料均为普通市售产品。

实施例及对比例中，所述 PC 合金材料的制备方法，包括如下步骤：

1) 按照配方含量称量各组分，并将需要预烘干处理的聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯、纤维状填料、其他助剂进行 120℃~130℃ 预烘干处理；

2) 将预烘干处理的聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯、纤维状填料、其他助剂分别经过高混机混合均匀；

3) 将混合均匀的聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯、其他助剂，铝盐或铝的氧化物、铜盐或铜的氧化物、锆盐或锆的氧化物分别通过主喂料口，纤维状填料通过主喂料口或侧喂料口，加入到双螺杆挤出机中，双螺杆挤出机的温控设置温度为 200℃~280℃；

4) 冷却、切粒。通过检测粒料中铝元素和铜元素的含量，从而调节铝盐或铝的氧化物、铜盐或铜的氧化物、锆盐或锆的氧化物的加入量。

例如：

1) 取 70Kg 聚碳酸酯树脂，30Kg 聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯，进行 120℃~130℃ 预烘干处理；

2) 预烘干处理后的聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯经过高混机混合均匀；

3) 将混合均匀的聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯、分别通过主喂料口，加入到双螺杆挤出机中，双螺杆挤出机的温控设置温度为 200℃~280℃；取相对于聚碳酸酯树脂和聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯总重量 0.06% 的三氧化二铝、0.04% 的氧化铜、0.05% 的氧化锆在主喂料口加入；

4) 冷却、切粒。对粒料中铝元素的含量进行检测，测得其中铝元素含量为 310ppm，铜元素含量为 305ppm，锆元素含量为 312 ppm。

实施例 0~32 及对比例 1~3

按表 1 至表 6 的配方，制备实施例 0~32 及对比例 1~3 的 PC 合金材料，其性能测试，见表 7。从实施例 1~32 可以看出，当 PC 合金材料中添加铝元素、锆元素和铜元素后 PC 合金材料的翘曲、内应力、脱模性、色泽性能明显提升。从

对比例 1~3 可以看出,当添加的铝元素、铜元素、锆元素任意之一的含量过高时,PC 合金材料的翘曲、内应力、色泽性能会受到明显的影响。

表 1

	实施 例 0	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
聚碳酸酯树脂 /kg	70	70	70	70	70	70	70	70
聚酯 A/kg	30	30	30	30	30	30	30	30
锆元素来源	——	氧化锆	氧化锆	氧化锆	氧化锆	氧化锆	氧化锆	氧化锆
铜元素来源	——	氧化铜	氧化铜	氧化铜	氧化铜	氧化铜	氧化铜	氧化铜
铝元素来源	——	三氧化 二铝	三氧化 二铝	三氧化 二铝	三氧化 二铝	三氧化 二铝	三氧化 二铝	三氧化 二铝
锆元素含量/ ppm	——	12	30	60	6	10	65	80
铜元素含量/ ppm	——	21	45	68	10	18	72	88
铝元素含量/ ppm	——	20	45	70	11	18	75	90

表 2

	实施 例 8	实施 例 9	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	实施 例 17
聚碳酸酯 树脂/kg	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
聚酯 A/kg	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
锆元素来 源	氧化 锆	氧化 锆	氧化 锆	氧化 锆	氧化 锆	氧化 锆	氧化 锆	氧化 锆	氧化 锆	氧化 锆
铜元素来 源	氧化 铜	氧化 铜	氧化 铜	氧化 铜	氧化 铜	氧化 铜	氧化 铜	氧化 铜	氧化 铜	氧化 铜
铝元素来 源	三氧 化二 铝	三氧 化二 铝	三氧 化二 铝	三氧 化二 铝	三氧 化二 铝	三氧 化二 铝	三氧 化二 铝	三氧 化二 铝	三氧 化二 铝	三氧 化二 铝

锆元素含量/ppm	1	5	95	100	110	300	0.1	0.7	312	487
铜元素含量/ppm	1	9	92	100	120	289	0.1	0.6	305	481
铝元素含量/ppm	1	8	95	100	110	300	0.1	0.8	310	495

表 3

	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22
聚碳酸酯树脂/kg	70	70	70	70	70
聚酯 A/ kg	30				
聚酯 B/ kg		30			
聚酯 C/ kg			30		
聚酯 D/ kg				30	
聚酯 E/kg					30
锆元素来源	氧化锆	氧化锆	氧化锆	氧化锆	氧化锆
铜元素来源	氧化铜	氧化铜	氧化铜	氧化铜	氧化铜
铝元素来源	三氧化二铝	三氧化二铝	三氧化二铝	三氧化二铝	三氧化二铝
锆元素含量/ ppm	25	25	25	25	25
铜元素含量/ ppm	33	33	33	33	33
铝元素含量/ ppm	33	33	33	33	33

表 4

	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26
聚碳酸酯树脂/kg	54	91	70	70
聚酯 A/ kg	30	30	4	61
锆元素来源	氧化锆	氧化锆	氧化锆	氧化锆
铜元素来源	氧化铜	氧化铜	氧化铜	氧化铜
铝元素来源	三氧化二铝	三氧化二铝	三氧化二铝	三氧化二铝
锆元素含量/ ppm	25	25	25	25

铜元素含量/ppm	33	33	33	33
铝元素含量/ppm	33	33	33	33

表 5

	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31		实施例 32	
聚碳酸酯树脂/kg	70	70	70	70	70		70	
聚酯 A/ kg	30	30	30	30	30		30	
锆元素来源	氯化锆	硝酸锆	硫酸锆	氧化锆	氧化锆		氧化锆	
铜元素来源	氯化铜	硫酸铜	硝酸铜	氧化亚铜	氧化铜		氧化铜	
铝元素来源	三氧化 二铝	三氧化 二铝	三氧化 二铝	三氧化二铝	三氧化二铝		三氧化二铝	
锆元素含量/ ppm	25	25	25	25	25		25	
铜元素含量/ ppm	33	33	33	33	33		33	
铝元素含量/ ppm	33	33	33	33	33		33	
其他助剂类别	——	——	——	——	增塑剂		增韧剂 抗氧剂 纤维状填料	
其他助剂名称及 用量/kg	——	——	——	——	甘油	1	EVA 型	1
							1010	0.5
							玻璃纤 维	0.5

表 6

	对比例 1	对比例 2	对比例 3
聚碳酸酯树脂/份	70	70	70
聚酯 A/份	30	30	30
锆元素来源	氧化锆	氧化锆	氧化锆
铜元素来源	氧化铜	氧化铜	氧化铜
铝元素来源	三氧化二铝	三氧化二铝	三氧化二铝

锆元素含量/ ppm	88	532	117
铜元素含量/ ppm	92	99	125
铝元素含量/ ppm	549	107	543

表 7

	MFR	翘曲 ($\gamma \times 100$)	内应力	表面张力 /达因	是否容易脱漆	脱模性	色泽 (%)
实施例 0	40	8.90	差	43	容易	差	3.1
实施例 1	40	0.04	好	47	不容易	好	0.3
实施例 2	40	0.04	好	47	不容易	好	0.3
实施例 3	40	0.04	好	47	不容易	好	0.3
实施例 4	40	0.14	好	46	不容易	好	0.5
实施例 5	40	0.15	好	46	不容易	好	0.5
实施例 6	40	0.14	好	46	不容易	好	0.5
实施例 7	40	0.15	好	46	不容易	好	0.5
实施例 8	40	0.22	好	46	不容易	好	0.6
实施例 9	40	0.23	好	46	不容易	好	0.6
实施例 10	40	0.22	好	46	不容易	好	0.6
实施例 11	40	0.23	好	46	不容易	好	0.6
实施例 12	40	0.34	好	46	不容易	好	0.7
实施例 13	40	0.35	好	46	不容易	好	0.7
实施例 14	40	0.41	好	46	不容易	好	0.8
实施例 15	40	0.40	好	46	不容易	好	0.8
实施例 16	40	0.40	好	46	不容易	好	0.8
实施例 17	40	0.42	好	46	不容易	好	0.8
实施例 18	40	0.04	好	47	不容易	好	0.3
实施例 19	40	0.03	好	47	不容易	好	0.3
实施例 20	40	0.04	好	47	不容易	好	0.3
实施例 21	40	0.03	好	47	不容易	好	0.3

实施例 22	40	0.04	好	47	不容易	好	0.3
实施例 23	42	0.04	好	47	不容易	好	0.3
实施例 24	38	0.06	好	47	不容易	好	0.4
实施例 25	38	0.05	好	47	不容易	好	0.4
实施例 26	43	0.06	好	47	不容易	好	0.4
实施例 27	40	0.04	好	47	不容易	好	0.3
实施例 28	40	0.04	好	47	不容易	好	0.3
实施例 29	40	0.04	好	47	不容易	好	0.3
实施例 30	40	0.04	好	47	不容易	好	0.3
实施例 31	40	0.04	好	47	不容易	好	0.3
实施例 32	40	0.05	好	47	不容易	好	0.4
对比例 1	40	8.5	差	43	容易	好	2.8
对比例 2	40	8.6	差	43	容易	好	2.9
对比例 3	40	9.3	差	43	容易	好	3.4

权 利 要 求 书

1. 一种 PC 合金材料，包括如下按重量份计算的组分：

聚碳酸酯 54~91 份；

聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯 4~61 份；

纤维状填料 0~32 份；

其他助剂 0~6 份。

2. 根据权利要求 1 所述 PC 合金材料，包括如下按重量份计算的组分：

聚碳酸酯 54~91 份；

聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯 4~61 份；

纤维状填料 0~32 份；

其他助剂 0~6 份；

所述 PC 合金材料中，含有铝元素、锆元素和铜元素，铝元素的含量为 0.1~500ppm，优选为 1~300 ppm，更优选为 1~100ppm；铜元素的含量为 0.1~500ppm，优选为 1~300 ppm，更优选为 1~100ppm；锆元素的含量为 0.1~500ppm，优选为 1~300 ppm，更优选为 1~100ppm。

3. 根据权利要求 2 所述 PC 合金材料，其特征在于，铝元素以铝盐或铝的氧化物的形式存在于 PC 合金材料中；铜元素以铜盐或铜的氧化物的形式存在于 PC 合金材料中；锆元素以锆盐或锆的氧化物的形式存在于 PC 合金材料中。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述 PC 合金材料，其特征在于，铝元素以氯化铝、硝酸铝、硫酸铝、磷酸铝或三氧化二铝的形式存在于 PC 合金材料中；铜元素以氯化铜、硝酸铜、硫酸铜、磷酸铜、氧化铜或氧化亚铜的形式存在于 PC 合金材料中；锆元素以氯化锆、硝酸锆、硫酸锆、磷酸锆、氧化锆的形式存在于 PC 合金材料中。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述 PC 合金材料，其特征在于，所述聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯的熔点为 290~310℃。

6. 根据权利要求 5 所述 PC 合金材料，其特征在于，所述聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯中 1,4-环己烷二甲醇酯结构单元和对苯二甲酸乙二醇酯结构单元的摩尔比为 80:20~20:80，优选为 60:40~70:30 或 30:70~40:60。

7. 根据权利要求 2 所述 PC 合金材料，其特征在于，所述 PC 合金材料中，铝元素、铜元素及锆元素的含量按照如下方法进行测试：在分析天平中精确称量 PC 合金材料的颗粒 2g，倒入 100ml 消解瓶中，然后加入 97%的浓硫酸 5ml，在预设温度 300℃铁板加热仪器中加热 10 分钟，然后再加入 68%的硝酸 5ml，再保持加热 20 分钟，使颗粒物完全分解后冷却至室温，加入 20ml 的双氧水中和酸性至 pH 值为 7 后，用去离子水稀释上述液体，将液体通过进样

管导入 ICP 检测仪器中测定铝元素、铜元素及锆元素的浓度。

8. 根据权利要求 2 所述 PC 合金材料，其特征在于，所述 PC 合金材料的翘曲性采用二次元观察偏离距离，最大翘曲度 γ 小于 100，表面张力大于 44 达因，色泽偏差小于 1.5%。

9. 权利要求 2~8 任意一项所述 PC 合金材料的制备方法，包括如下步骤：

- 1) 按照配方含量称量各组分，并将需要预烘干处理的聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯、纤维状填料、其他助剂进行 120℃~130℃预烘干处理；
- 2) 将预烘干处理的聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯、纤维状填料、其他助剂分别经过高混机混合均匀；
- 3) 将混合均匀的聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯、其他助剂，铝盐或铝的氧化物、铜盐或铜的氧化物及锆盐或锆的氧化物分别通过主喂料口，纤维状填料通过主喂料口或侧喂料口，加入到双螺杆挤出机中，双螺杆挤出机的温控设置温度为 200℃~280℃；
- 4) 冷却、切粒。

10. 权利要求 1~8 任意一项所述 PC 合金材料在制备薄壁制品中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/096147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 69/00 (2006.01) i; C08L 67/02 (2006.01) i; C08L 23/08 (2006.01) i; C08K 3/22 (2006.01) i; C08K 13/02 (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 C08L 67 C08L 23 C08K 3 C08K 13

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)

USTXT; CPRSABS; EPTXT; CNKI; CNTXT; DWPI; SIPOABS: 金发科技股份有限公司, 杨燕, 李明昆, 何继辉, 佟伟, 谢修好, 刘奇祥, 丁超, 叶南飏, PC 合金, 聚碳酸酯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯-1, 4-环己烷二甲醇酯, 纤维状填料, 助剂, 铝元素, 铜元素, 锆元素, 流动性, 翘曲性能, 内应力性能, 脱模性能, 薄壁制品, 金属纤维, 碳纤维, 塑料纤维, 玻璃纤维, PC alloy material, polycarbonate, polyethylene terephthalate-1, 4-cyclohexanedimethanol terephthalate, fibrous filler, assistant, aluminum, copper, zirconium, liquidity, warping property, internal stress property, demolding property, thin-walled product, metal fiber, carbon fiber, plastic fiber, glass fiber

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106336639 A (KINGFA SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL CO., LTD.), 18 January 2017 (18.01.2017), claims 1-10	1-10
PX	CN 106317828 A (XIE, Xiang), 11 January 2017 (11.01.2017), claims 1, 5, 6 and 10	1, 5, 6, 10
PX	CN 106317829 A (SHEN, Liyuan), 11 January 2017 (11.01.2017), claims 1, 5, 6 and 10	1, 5, 6, 10
PX	CN 106118010 A (CHEN, Zhifeng), 16 November 2016 (16.11.2016), claims 1, 5, 6 and 10	1, 5, 6, 10
PX	CN 106349677 A (ZHENG, Wen), 25 January 2017 (25.01.2017), claims 1, 5, 6 and 11	1, 5, 6, 10
PX	CN 106221175 A (XIE, Xiang), 14 December 2016 (14.12.2016), claims 1, 5, 6 and 11	1, 5, 6, 10

☒ 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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 29 September 2017	Date of mailing of the international search report 25 October 2017
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 KONG, Deming Telephone No. (86-10) 61648524

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2017/096147**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106317827 A (WANG, Peng), 11 January 2017 (11.01.2017), claims 1, 5, 6 and 10	1, 5, 6, 10
PX	CN 106280373 A (XIE, Xiang), 04 January 2017 (04.01.2017), claims 1, 5, 6 and 10	1, 5, 6, 10
PX	CN 106336641 A (SHEN, Liyuan), 18 January 2017 (18.01.2017), claims 1, 5 and 6	1, 5, 6
PX	CN 106349673 A (WANG, Peng), 25 January 2017 (25.01.2017), claims 1, 5 and 6	1, 5, 6
PX	CN 106221173 A (CHEN, Zhifeng), 14 December 2016 (14.12.2016), claims 1, 5 and 6	1, 5, 6
X	CN 104693767 A (SHENZHEN FUHENG NEW MATERIALS CO., LTD.), 10 June 2015 (10.06.2015), description, paragraphs [0002]-[0006] and [0018]	1, 10
Y	CN 104693767 A (SHENZHEN FUHENG NEW MATERIALS CO., LTD.), 10 June 2015 (10.06.2015), description, paragraphs [0002]-[0006] and [0018]	2-9
Y	CN 105482426 A (KINGFA SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL CO., LTD.), 13 April 2016 (13.04.2016), description, paragraphs [0007]-[0011]	2-9
Y	CN 103881346 A (QINGDAO XINZHAN PLASTIC CO., LTD.), 25 June 2014 (25.06.2014), description, paragraph [0012]	9
A	CN 101974218 A (ISSAPOLY MATERIAL TECHNOLOGY (SUZHOU) CO., LTD.), 16 February 2011 (16.02.2011), entire document	1-10
A	JP 2013241506 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.), 05 December 2013 (05.12.2013), entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/096147

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106336639 A	18 January 2017	None	
CN 106317828 A	11 January 2017	None	
CN 106317829 A	11 January 2017	None	
CN 106118010 A	16 November 2016	None	
CN 106349677 A	25 January 2017	None	
CN 106221175 A	14 December 2016	None	
CN 106317827 A	11 January 2017	None	
CN 106280373 A	04 January 2017	None	
CN 106336641 A	18 January 2017	None	
CN 106349673 A	25 January 2017	None	
CN 106221173 A	14 December 2016	None	
CN 104693767 A	10 June 2015	None	
CN 105482426 A	13 April 2016	WO 2017107635 A1	29 June 2017
		CN 105482426 B	31 May 2017
CN 103881346 A	25 June 2014	None	
CN 101974218 A	16 February 2011	CN 101974218 B	11 July 2012
JP 2013241506 A	05 December 2013	JP 5907804 B2	26 April 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/096147

A. 主题的分类

C08L 69/00(2006.01)i; C08L 67/02(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 13/02(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)

C08L69 C08L67 C08L23 C08K3 C08K13

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))

USTXT;CPRSABS;EPTXT;CNKI;CNTXT;DWPI;SIPOABS: 金发科技股份有限公司, 杨燕, 李明昆, 何继辉, 佟伟, 谢修好, 刘奇祥, 丁超, 叶南飏, PC合金, 聚碳酸酯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯, 纤维状填料, 助剂, 铝元素, 铜元素, 锆元素, 流动性, 翘曲性能, 内应力性能, 脱模性能, 薄壁制品, 金属纤维, 碳纤维, 塑料纤维, 玻璃纤维, PC alloy material, polycarbonate, polyethylene terephthalate-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate, fibrous filler, assistant, aluminum, copper, zirconium, liquidity, warping property, internal stress property, demolding property, thin-walled product, metal fiber, carbon fiber, plastic fiber, glass fiber

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
PX	CN 106336639 A (金发科技股份有限公司) 2017年 1月 18日 (2017 - 01 - 18) 权利要求1-10	1-10
PX	CN 106317828 A (谢湘) 2017年 1月 11日 (2017 - 01 - 11) 权利要求1、5、6、10	1、5、6、10
PX	CN 106317829 A (沈丽媛) 2017年 1月 11日 (2017 - 01 - 11) 权利要求1、5、6、10	1、5、6、10
PX	CN 106118010 A (陈志凤) 2016年 11月 16日 (2016 - 11 - 16) 权利要求1、5、6、10	1、5、6、10
PX	CN 106349677 A (郑雯) 2017年 1月 25日 (2017 - 01 - 25) 权利要求1、5、6、11	1、5、6、10
PX	CN 106221175 A (谢湘) 2016年 12月 14日 (2016 - 12 - 14) 权利要求1、5、6、11	1、5、6、10

☒ 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

2017年 9月 29日

国际检索报告邮寄日期

2017年 10月 25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

孔德明

电话号码 (86-10)61648524

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/096147

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
PX	CN 106317827 A (王鹏) 2017年 1月 11日 (2017 - 01 - 11) 权利要求1、5、6、10	1、5、6、10
PX	CN 106280373 A (谢湘) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 权利要求1、5、6、10	1、5、6、10
PX	CN 106336641 A (沈丽媛) 2017年 1月 18日 (2017 - 01 - 18) 权利要求1、5、6	1、5、6
PX	CN 106349673 A (王鹏) 2017年 1月 25日 (2017 - 01 - 25) 权利要求1、5、6	1、5、6
PX	CN 106221173 A (陈志凤) 2016年 12月 14日 (2016 - 12 - 14) 权利要求1、5、6	1、5、6
X	CN 104693767 A (深圳市富恒新材料股份有限公司) 2015年 6月 10日 (2015 - 06 - 10) 说明书第[0002]-[0006]、[0018]段	1, 10
Y	CN 104693767 A (深圳市富恒新材料股份有限公司) 2015年 6月 10日 (2015 - 06 - 10) 说明书第[0002]-[0006]、[0018]段	2-9
Y	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]-[0011]段	2-9
Y	CN 103881346 A (青岛欣展塑胶有限公司) 2014年 6月 25日 (2014 - 06 - 25) 说明书第[0012]段	9
A	CN 101974218 A (大河宝利材料科技苏州有限公司) 2011年 2月 16日 (2011 - 02 - 16) 全文	1-10
A	JP 2013241506 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 2013年 12月 5日 (2013 - 12 - 05) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/096147

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	106336639	A	2017年 1月 18日	无			
CN	106317828	A	2017年 1月 11日	无			
CN	106317829	A	2017年 1月 11日	无			
CN	106118010	A	2016年 11月 16日	无			
CN	106349677	A	2017年 1月 25日	无			
CN	106221175	A	2016年 12月 14日	无			
CN	106317827	A	2017年 1月 11日	无			
CN	106280373	A	2017年 1月 4日	无			
CN	106336641	A	2017年 1月 18日	无			
CN	106349673	A	2017年 1月 25日	无			
CN	106221173	A	2016年 12月 14日	无			
CN	104693767	A	2015年 6月 10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	103881346	A	2014年 6月 25日	无			
CN	101974218	A	2011年 2月 16日	CN	101974218	B	2012年 7月 11日
JP	2013241506	A	2013年 12月 5日	JP	5907804	B2	2016年 4月 26日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)