

(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
2022 年 6 月 2 日 (02.06.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/110674 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 67/02 (2006.01) *C08L 79/00* (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/093042

(22) 国际申请日: 2021 年 5 月 11 日 (11.05.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202011340933.7 2020 年 11 月 25 日 (25.11.2020) 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: 莫文杰 (MO, Wenjie); 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)。黄险波 (HUANG, Xianbo); 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, Nانبiao); 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)。朱文 (ZHU, Wen); 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)。龚德君 (GONG, Dejun); 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)。冯健 (FENG, Jian); 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)。付学俊 (FU, Xuejun); 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 AND TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦 B 塔 4416 室, 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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: GLASS FIBER REINFORCED PBT/PC ALLOY WITH HIGH STRENGTH, LOW WARPAGE AND HIGH THERMAL DEFORMATION TEMPERATURE, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种具有高强度、低翘曲和高热变形温度的玻纤增强PBT/PC合金及其制备方法和应用

(57) Abstract: Provided is a glass fiber reinforced PBT/PC alloy with a high strength, a low warpage and a high thermal deformation temperature, a preparation method therefor and the use thereof. The PBT/PC alloy comprises the following components in parts by weight: 37.3%-64.6% of a PBT resin; 0-37.3% of a PC resin, 25%-40% of glass fibers, 0.2%-1.5% of a transesterification inhibitor and 0.2%-0.5% of an antioxidant; the PBT resin is a PBT resin with a terminal carboxyl group content of less than 10 mmol/kg, and the terminal carboxyl group content is tested based on GB/T 14190-2017; and the PC resin is a PC resin with a terminal hydroxyl content of less than 10 ppm. By selecting the content of a terminal carboxyl group in PBT and the content of terminal hydroxyl group in PC, the alloy has a better tensile strength, thermal deformation temperature and warping degree, and can be applied to household electrical appliances requiring high thermal deformation temperature and low warpage.

(57) 摘要: 本发明提供了具有高强度、低翘曲和高热变形温度的玻纤增强PBT/PC合金及其制备方法和应用。所述PBT/PC合金, 按重量份计算, 包括如下组分: PBT树脂37.3-64.6%; PC树脂0-37.3%; 玻璃纤维25-40%; 酯交换抑制剂0.2-1.5%; 抗氧化剂0.2-0.5%; 所述PBT树脂为端羧基含量低于10mmol/kg的PBT树脂, 端羧基含量测试方法根据GB/T 14190-2017; 所述PC树脂是端羟基含量低于10ppm的PC树脂。通过对PBT中端羧基含量及PC中端羟基含量的选择, 使得合金具有更佳的拉伸强度、热变形温度、翘曲度, 可以应用于要求高热变形温度, 低翘曲的家电产品上。

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))。

一种具有高强度、低翘曲和高热变形温度的玻纤增强 PBT/PC 合金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，更具体地涉及一种具有高强度、低翘曲和高热变形温度的玻纤增强 PBT/PC 合金及其制备方法和应用。

背景技术

PBT 树脂是一种结晶性的热塑性塑料，结晶速度快，具有耐化学药品性、耐热性好等优点，但是又存在成型收缩率大、缺口冲击强度低等缺点。PC 作为一种非结晶型工程塑料，综合性能优异，特别是冲击强度高、尺寸稳定性好，但 PC 流动性差、耐溶剂性差、易磨损且价格较高。将 PBT 与 PC 共混，可取长补短，得到综合性能优异的合金材料。在家电和风扇行业中，为了解决玻纤增强 PBT 翘曲的问题，常在 PBT 中加入 PC。但是，PBT 和 PC 共混，由于钛酸酯类催化剂的残留，在挤出过程中会发生酯交换反应，使得合金的结晶温度降低，成型时间延长，热变形温度降低，耐热性下降。目前主要通过加入酯交换抑制剂来抑制两者的酯交换反应。

现有技术中，如 CN106336640A 公开采用聚碳化二亚胺、无水磷酸二氢钠（AMSP）、磷酸三苯酯（TPP）等作为酯交换抑制剂来猝灭 PBT 中残余的催化剂从而抑制酯交换反应，使 PC/PBT 耐热性能更好。但是，仅采用酯抑制剂的手段对性能的改善依然有限，有必要作进一步的改善。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术的不足，提供一种具有高强度、低翘曲和高热变形温度的玻纤增强 PBT/PC 合金。

本发明的另一个目的在于提供所述 PBT/PC 合金的制备方法。

本发明的另一个目的在于提供所述 PBT/PC 合金的应用。

本发明上述目的通过如下技术方案予以实现：

一种高强度、高热变形温度的玻纤增强 PBT/PC 合金，按重量份计算，包括如下组分：

PBT 树脂 37.3~64.6%；

PC 树脂 10~37.3%；

玻璃纤维 25~40%;

酯交换抑制剂 0.2~1.5%;

抗氧剂 0.2~0.5%;

所述 PBT 树脂为端羧基含量不高于 10mmol/kg 的 PBT 树脂, 端羧基含量测

5 试方法根据 GB/T 14190-2017;

所述 PC 树脂是端羟基含量不高于 10ppm 的 PC 树脂;

所述酯交换抑制剂为聚碳化二亚胺。

端羟基含量的测试方法如下: 用 Bruker AVANCE III HD 600 MHz 核磁仪测试 PC 树脂的 ^3P 核磁共振波谱。以浓度为 4.0mg/mL 的环己醇作为内标物, 以浓度为 5mg/mL 的乙酰丙酮铬作为松弛剂, 以 2-氯-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁磷杂戊环作为磷化试剂。将 25mgPC 树脂溶解于 400 μL 氘代吡啶/氘代氯仿 (体积比 1.6:1) 中, 加入 150 μL 松弛剂, 150 μL 内标物和 75 μL 磷化试剂作为测试样品。测试条件: 室温, 90°脉冲角度, 25s 脉冲间隔, 250s 信号采集时间, 61.9ppm 扫描宽度。端羟基含量计算如下:

$$15 \quad A = \frac{\frac{c \times 150}{100.16} \times \frac{B_1}{B_2} \times 17}{m \times 10^{-3}}$$

其中 A (ppm) 是 PC 树脂的端羟基含量; c 是内标物的浓度; 150 (μL) 是内标物的体积; 100.16 (mmg/mmol) 是环己醇的摩尔质量; m (mg) 是 PC 树脂的质量; B_1 是 PC 树脂的端羟基峰面积, B_2 是环己醇的羟基峰面积。

发明人意外发现, 控制 PBT 树脂的端羧基含量及 PC 树脂的端羟基含量在上述范围内, 能使 PBT/PC 合金的拉伸强度、热变形温度、翘曲度得到进一步的提高。PBT/PC 合金在生产过程中会发生酯交换反应, 使得材料的力学性能和热变形温度下降, PBT 的端羧基和 PC 的端羟基会加剧酯交换反应, 而通过选取低端羧基含量的 PBT 和低端羟基含量的 PC, 同时加入酯交换抑制剂聚碳化二亚胺, 可以抑制酯交换反应, 从而提高材料的性能。

25 更优选地, 所述 PBT 树脂为端羧基含量为 1~10mmol/Kg 的 PBT 树脂。

更优选地, 所述 PC 树脂是端羟基含量为 1~10ppm 的 PC 树脂。

本发明所述的 PBT、PC 均可在市面购买。

优选地, 所述玻璃纤维为平均直径为 7~17 μm , 平均长度为 3~5mm 的玻璃

纤维。

本发明所述玻璃纤维种类不限，优选为无碱玻璃纤维。

本发明所述抗氧剂可选自常用的抗氧剂。优选地，所述抗氧剂为受阻酚类抗氧剂、亚磷酸酯类抗氧剂、硫代酯类抗氧剂中的一种或几种。

5 所述 PBT/PC 合金的制备方法，包括如下步骤：

S1.PBT 树脂、PC 树脂进行烘干；

S2.将 S1.烘干后的 PBT 树脂、PC 树脂与聚碳化二亚胺，抗氧剂混合，从双螺杆挤出机的主喂料口喂料，玻璃纤维从双螺杆挤出机的侧喂料口喂料；

S3.设置双螺杆挤出机各区的温度为 220~250℃，进行挤出；

10 S4.挤出后进行后处理，得到所述 PBT/PC 合金。

优选地，S1.中，烘干的条件为在 120~140℃下烘干 4~6h。

优选地，S3.中，双螺杆挤出机的转速为 300-400rpm。

优选地，S4.中，所述后处理包括冷却、风干、切粒、包装等步骤。

所述 PBT/PC 合金在制备兼具高强度、高热变形温度、低翘曲性能的产品中
15 的应用。更具体地，所述产品为家电产品。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

本发明所述 PBT/PC 合金，通过对 PBT 中端羧基含量及 PC 中端羟基含量的选择，使得合金具有更佳的拉伸强度、热变形温度、翘曲度，所述合金的拉伸强度>130MPa，热变形温度>120℃，翘曲度<3mm，可以应用于要求高热变形温度，
20 低翘曲的家电产品上。

具体实施方式

下面结合具体实施例和对比例对本发明做进一步的详细说明，但本发明并不限于下述实施例。

实施例中，未有特别说明的原料均为常规市售商品。

25 PBT 树脂 1：选用仪征 GX121J，端羧基含量为 8mmol/kg；

PBT 树脂 2：选用仪征 GX122J，端羧基含量为 4 mmol/kg；

PBT 树脂 3：选用仪征 GX110，端羧基含量为 24 mmol/kg；

PC 树脂 1：选用韩国三养 3030PJ，端羟基含量为 3ppm；

PC 树脂 2：选用 LG、1300 03 NP，端羟基含量为 8ppm；

PC 树脂 3: 选用日本出光 FN2200, 端羟基含量为 150ppm;

玻璃纤维, 选用 ECS13-3.0-T436W (无碱玻纤, 玻纤平均直径 13 μm , 平均长度 3.0mm, 泰山玻璃纤维有限公司)

酯交换抑制剂: 选用 Stabilizer 9000 聚碳化二亚胺 (昆山鼎发化工);

5 抗氧化剂: 分别选用 RIANOX 1010, RIANOX 168 (利安隆)。

测试方法:

PBT 树脂中, 端羧基含量测试方法根据 GB/T 14190-2017;

PC 树脂中, 端羟基含量的测试方法如下: 用 Bruker AVANCE III HD 600 MHz 核磁仪测试 PC 树脂的 ^{31}P 核磁共振波谱。以浓度为 4.0mg/mL 的环己醇作为内
10 标物, 以浓度为 5mg/mL 的乙酰丙酮铬作为松弛剂, 以 2-氯-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁磷杂戊环作为磷化试剂。将 25mgPC 树脂溶解于 400 μL 氘代吡啶/氘代氯仿 (体积比 1.6:1) 中, 加入 150 μL 松弛剂, 150 μL 内标物和 75 μL 磷化试剂作为测试样品。测试条件: 室温, 90°脉冲角度, 25s 脉冲间隔, 250s 信号采集时间, 61.9ppm 扫描宽度。端羟基含量计算如下:

$$15 \quad A = \frac{\frac{c \times 150}{100.16} \times \frac{B_1}{B_2} \times 17}{m \times 10^{-3}}$$

其中 A (ppm) 是 PC 树脂的端羟基含量; c 是内标物的浓度; 150 (μL) 是内标物的体积; 100.16 (mmg/mmol) 是环己醇的摩尔质量; m (mg) 是 PC 树脂的质量; B_1 是 PC 树脂的端羟基峰面积, B_2 是环己醇的羟基峰面积。

20 将待测的 PBT/PC 合金样品置于 120℃ 的除湿干燥箱中烘干 4h, 然后进行相关性测试。

拉伸强度测试: 根据标准 ISO 527-2:2016 注塑拉伸样条, 测试拉伸强度 S, 单位 MPa;

热变形温度测试: 根据标准 ISO 75-2:2013 注塑热变形样条, 测定 1.80Mpa 的热变形温度 T, 单位℃;

25 翘曲度测试: 将 PBT/PC 合金注塑成 100*100*1.5mm 方板, 用 1kg 重物压住其中一角, 用游标卡尺测量对角到水平面的高度 h, 单位 mm。实施例 1~18 及对比例 1~6

按照表 1~表 3 的配方, 制备实施例 1~18 及对比例 1~6, 具体制备步骤如下:

S1.PBT 树脂、PC 树脂在 120~140℃下烘干 4~6h;

S2.将 S1.烘干后的 PBT 树脂、PC 树脂与聚碳化二亚胺, 抗氧剂混合, 从双螺杆挤出机的主喂料口喂料, 玻璃纤维从双螺杆挤出机的侧喂料口喂料;

S3.设置双螺杆挤出机各区的温度为 220~250℃, 进行挤出, 双螺杆挤出机的
5 转速为 300-400rpm。;

S4.挤出后进行后处理, 得到所述 PBT/PC 合金。

实施例及对比例的性能测试见表 4。

表 1

	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
PBT 树脂 1	59.3	49.4	39.3	34.65	53.1	49.4	45.9	42.4
PC 树脂 1	10	20	30	34.65	21.2	20	18.4	16.9
玻璃纤维	30	30	30	30	25	30	35	40
聚碳化二 亚胺	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
抗氧剂 1010	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

表 2

	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
PBT 树脂 1	49.7	49.4	48.9	48.4	49.4	/	/
PBT 树脂 2	/	/	/	/	/	49.4	49.4
PC 树脂 1	20	20	20	20	/	20	/
PC 树脂 2	/	/	/	/	20	/	20
玻璃纤维	30	30	30	30	30	30	30
聚碳化二 亚胺	0.2	0.5	1	1.5	0.5	0.5	0.5
抗氧剂 168	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

表 3

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
PBT 树脂 1	49.4	/	29.3	64.3
PBT 树脂 3	/	49.4	/	/
PC 树脂 1	/	20	40	5
PC 树脂 3	20	/	/	/
玻璃纤维 1	30	30	30	30
聚碳化二亚胺	0.5	0.5	0.5	0.5
抗氧剂 1010	0.2	0.2	0.2	0.2

表 4

	拉伸强度 S/MPa	热变形温度 T/°C	翘曲度 h/mm
实施例 1	142	150	2.34
实施例 2	144	132	1.24
实施例 3	140	128	0.64
实施例 4	143	125	0.26
实施例 5	130	125	1.02
实施例 6	144	132	1.24
实施例 7	145	143	1.86
实施例 8	148	150	2.44
实施例 9	134	122	1.26
实施例 10	144	132	1.24
实施例 11	144	140	1.24
实施例 12	142	143	1.26
实施例 13	143	131	1.24
实施例 14	143	133	1.26
实施例 15	141	130	1.28
对比例 1	122	117	1.26
对比例 2	120	115	1.22
对比例 3	124	110	0.18

对比例 4	142	178	3.46
-------	-----	-----	------

从实施例 2 与对比例 1、对比例 2 对比可以看出，当 PBT 的端羧基含量、PC 的酚羟基含量任一超出所述范围，产品的拉伸强度、热变形温度出现明显的下降。

- 5 从对比例 3 可以看出，当 PC 的添加量过高，虽然翘曲性能变好，但对拉伸强度、热变形温度迅速下降。从对比例 4 可以看出，当 PBT 的添加量过高，组合物翘曲性能迅速下降。

1、一种高强度、高热变形温度的玻纤增强 PBT/PC 合金，其特征在于，按重量份计算，包括如下组分：

PBT 树脂 37.3~64.6%；

PC 树脂 10~37.3%；

5 玻璃纤维 25~40%；

酯交换抑制剂 0.2~1.5%；

抗氧剂 0.2~0.5%；

所述 PBT 树脂为端羧基含量不高于 10mmol/kg 的 PBT 树脂，端羧基含量测试方法根据 GB/T 14190-2017；

10 所述 PC 树脂是端羟基含量不高于 10ppm 的 PC 树脂；

所述酯交换抑制剂为聚碳化二亚胺。

2、根据权利要求 1 所述 PBT/PC 合金，其特征在于，所述 PBT 树脂为端羧基含量为 1~10mmol/kg。

3、根据权利要求 1 所述 PBT/PC 合金，其特征在于，所述 PC 树脂是端羟基含量
15 为 1~10ppm。

4、根据权利要求 1 所述 PBT/PC 合金，其特征在于，所述玻璃纤维为平均直径为 7~17 μm ，平均长度为 3~5mm 的玻璃纤维。

5、根据权利要求 1 或 4 所述 PBT/PC 合金，其特征在于，所述玻璃纤维为无碱玻璃纤维。

20 6、根据权利要求 1 所述 PBT/PC 合金，其特征在于，所述抗氧剂为受阻酚类抗氧剂、亚磷酸酯类抗氧剂、硫代酯类抗氧剂中的一种或几种。

7、根据权利要求 1~6 任一项所述 PBT/PC 合金的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

S1.PBT 树脂、PC 树脂进行烘干；

25 S2.将 S1.烘干后的 PBT 树脂、PC 树脂与聚碳化二亚胺，抗氧剂混合，从双螺杆挤出机的主喂料口喂料，玻璃纤维从双螺杆挤出机的侧喂料口喂料；

S3.设置双螺杆挤出机各区的温度为 220~250℃，进行挤出；

S4.挤出后进行后处理，得到所述 PBT/PC 合金。

8、根据权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，S3.中，双螺杆挤出机的转速

为 300-400rpm。

9、权利要求 1~6 任一项所述 PBT/PC 合金在制备兼具高强度、高热变形温度、低翘曲性能的产品中的应用。

10、根据权利要求 9 应用，其特征在于，所述产品为家电产品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/093042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/02(2006.01)i; C08L 69/00(2006.01)i; C08L 79/00(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)

C08L67; C08L69

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)

CNABS, CNPAT, EPODOC, WPI, CNKI: 聚碳酸酯, 聚酯, 聚对苯二甲酸丁二醇酯, PC, PBT, 羧基, 羟基, 端, 翘, 翘曲, 热变形, 玻璃纤维, 玻纤, 酯交换, 挤出, polycarbonate, polybutylene terephthalate, polyester, carboxyl, terminal, hydroxyl, warp +, warpage, glass fiber, heat+, screw, extruder

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112625404 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 09 April 2021 (2021-04-09) see entire document	1-10
X	CN 102056988 A (WINTech POLYMER LTD.) 11 May 2011 (2011-05-11) see description paragraphs 30-93, embodiment	1-6
Y	CN 102056988 A (WINTech POLYMER LTD.) 11 May 2011 (2011-05-11) see description paragraphs 30-93, embodiment	7-10
Y	CN 101787183 A (SHANGHAI KUMHOSUNNY PLASTICS CO., LTD.) 28 July 2010 (2010-07-28) see description, paragraphs 9-40	7-10
A	CN 101001914 A (MITSUBISHI ENG PLASTIC CORP.) 18 July 2007 (2007-07-18) see entire document	1-10
A	CN 101445650 A (BEIJING HUATENG HIGHTECH CO., LTD.) 03 June 2009 (2009-06-03) see entire document	1-10
A	CN 105051110 A (TELJIN LIMITED) 11 November 2015 (2015-11-11) see entire document	1-10



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

11 August 2021

Date of mailing of the international search report

20 August 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/093042**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4157325 A (GAF CORP.) 05 June 1979 (1979-06-05) see entire document	1-10
A	US 4195011 A (GAF CORP.) 25 March 1980 (1980-03-25) see entire document	1-10
A	JP 0959493 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD.) 04 March 1997 (1997-03-04) see entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/093042

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	112625404	A	09 April 2021	None	
CN	102056988	A	11 May 2011	CN 102056988 B	17 December 2014
				US 8404763 B2	26 March 2013
				US 2011092616 A1	21 April 2011
				WO 2009150833 A1	17 December 2009
				JP 6038429 B2	07 December 2016
CN	101787183	A	28 July 2010	CN 101787183 B	07 November 2012
CN	101001914	A	18 July 2007	CN 100537660 C	09 September 2009
				WO 2006004005 A1	12 January 2006
CN	101445650	A	03 June 2009	CN 101445650 B	07 March 2012
CN	105051110	A	11 November 2015	TW 201502161 A	16 January 2015
				US 10196515 B2	05 February 2019
				CN 105051110 B	25 May 2018
				KR 102141725 B1	14 September 2020
				TW I606079 B	21 November 2017
				KR 20150132087 A	25 November 2015
				EP 2977409 A1	27 January 2016
				EP 2977409 A4	30 March 2016
				JP 6195904 B2	13 September 2017
				WO 2014148641 A1	25 September 2014
				US 2016024301 A1	28 January 2016
				EP 2977409 B1	25 December 2019
US	4157325	A	05 June 1979	FR 2397438 A1	09 February 1979
				GB 2000794 B	20 January 1982
				GB 2000794 A	17 January 1979
				DE 2825237 A1	25 January 1979
				NL 7807449 A	15 January 1979
				FR 2397438 B1	21 June 1985
				JP S5417959 A	09 February 1979
				CA 1105637 A	21 July 1981
US	4195011	A	25 March 1980	GB 2000796 B	10 February 1982
				FR 2397439 A1	09 February 1979
				GB 2000796 A	17 January 1979
				CA 1104732 A	07 July 1981
				NL 7807450 A	15 January 1979
				JP S5417957 A	09 February 1979
				DE 2826291 A1	25 January 1979
JP	0959493	A	04 March 1997	JP 3487034 B2	13 January 2004

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/093042

A. 主题的分类

C08L 67/02 (2006.01) i; C08L 69/00 (2006.01) i; C08L 79/00 (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)

C08L67; C08L69

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))

CNABS, CNPAT, EP0DOC, WPI, CNKI; 聚碳酸酯, 聚酯, 聚对苯二甲酸丁二醇酯, PC, PBT, 羧基, 羟基, 端, 翘, 翘曲, 热变形, 玻璃纤维, 玻纤, 酯交换, 挤出, polycarbonate, polybutylene terephthalate, polyester, carboxyl, terminal, hydroxyl, warp+, warpage, glass fiber, heat+, screw, extruder

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 112625404 A (金发科技股份有限公司) 2021年 4月 9日 (2021 - 04 - 09) 参见全文	1-10
X	CN 102056988 A (胜技高分子株式会社) 2011年 5月 11日 (2011 - 05 - 11) 参见说明书第30-93段, 实施例	1-6
Y	CN 102056988 A (胜技高分子株式会社) 2011年 5月 11日 (2011 - 05 - 11) 参见说明书第30-93段, 实施例	7-10
Y	CN 101787183 A (上海锦湖日丽塑料有限公司) 2010年 7月 28日 (2010 - 07 - 28) 参见说明书第9-40段	7-10
A	CN 101001914 A (三菱工程塑料株式会社; 三菱化学株式会社) 2007年 7月 18日 (2007 - 07 - 18) 参见全文	1-10
A	CN 101445650 A (北京华腾工程新材料有限责任公司等) 2009年 6月 3日 (2009 - 06 - 03) 参见全文	1-10
A	CN 105051110 A (帝人株式会社) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 参见全文	1-10

☒ 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

2021年 8月 11日

国际检索报告邮寄日期

2021年 8月 20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

受权官员

刘晓波

电话号码 010-62084386

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
A	US 4157325 A (GAF CORP) 1979年 6月 5日 (1979 - 06 - 05) 参见全文	1-10
A	US 4195011 A (GAF CORP) 1980年 3月 25日 (1980 - 03 - 25) 参见全文	1-10
A	JP 0959493 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 1997年 3月 4日 (1997 - 03 - 04) 参见全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/093042

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	112625404	A	2021年 4月 9日	无	
CN	102056988	A	2011年 5月 11日	CN	102056988 B 2014年 12月 17日
				US	8404763 B2 2013年 3月 26日
				US	2011092616 A1 2011年 4月 21日
				WO	2009150833 A1 2009年 12月 17日
				JP	6038429 B2 2016年 12月 7日
CN	101787183	A	2010年 7月 28日	CN	101787183 B 2012年 11月 7日
CN	101001914	A	2007年 7月 18日	CN	100537660 C 2009年 9月 9日
				WO	2006004005 A1 2006年 1月 12日
CN	101445650	A	2009年 6月 3日	CN	101445650 B 2012年 3月 7日
CN	105051110	A	2015年 11月 11日	TW	201502161 A 2015年 1月 16日
				US	10196515 B2 2019年 2月 5日
				CN	105051110 B 2018年 5月 25日
				KR	102141725 B1 2020年 9月 14日
				TW	1606079 B 2017年 11月 21日
				KR	20150132087 A 2015年 11月 25日
				EP	2977409 A1 2016年 1月 27日
				EP	2977409 A4 2016年 3月 30日
				JP	6195904 B2 2017年 9月 13日
				WO	2014148641 A1 2014年 9月 25日
				US	2016024301 A1 2016年 1月 28日
				EP	2977409 B1 2019年 12月 25日
US	4157325	A	1979年 6月 5日	FR	2397438 A1 1979年 2月 9日
				GB	2000794 B 1982年 1月 20日
				GB	2000794 A 1979年 1月 17日
				DE	2825237 A1 1979年 1月 25日
				NL	7807449 A 1979年 1月 15日
				FR	2397438 B1 1985年 6月 21日
				JP	S5417959 A 1979年 2月 9日
				CA	1105637 A 1981年 7月 21日
US	4195011	A	1980年 3月 25日	GB	2000796 B 1982年 2月 10日
				FR	2397439 A1 1979年 2月 9日
				GB	2000796 A 1979年 1月 17日
				CA	1104732 A 1981年 7月 7日
				NL	7807450 A 1979年 1月 15日
				JP	S5417957 A 1979年 2月 9日
				DE	2826291 A1 1979年 1月 25日
JP	0959493	A	1997年 3月 4日	JP	3487034 B2 2004年 1月 13日