

(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 2022/111024 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 55/02 (2006.01) *C08K 5/5313* (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01) *C08K 13/02* (2006.01)
C08K 5/5399 (2006.01) *C08K 3/32* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/120547

(22) 国际申请日: 2021 年 9 月 26 日 (26.09.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202011374962.5 2020 年 11 月 30 日 (30.11.2020) 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: 秦旺平 (**QIN, Wangping**); 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, 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)。王亮 (**WANG, Liang**); 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)。刘凯 (**LIU, Kai**); 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)。付锦锋 (**FU, Jinfeng**); 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)。杨霄云 (**YANG, Xiaoyun**); 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)。陈平绪 (**CHEN, Pingxu**); 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, 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:** FLAME-RETARDANT ABS COMPOSITION, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种阻燃 ABS 组合物及其制备方法和应用

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention is a flame-retardant ABS composition, comprising the following components in parts by weight: 45-84.8 parts of an ABS resin; 10-25 parts of a cyclic phosphazene compound; 3-18 parts of an organic phosphinate; 2-10 parts of a nitrogen-based flame retardant; and 0.2-2 parts of a processing aid. In the present invention, the cyclic phosphazene compound, the organic phosphinate, and the nitrogen-based flame retardant are compounded, so that the ABS composition can also maintain mechanical properties and gloss while reaching a level above the flammability rating V-1. Also disclosed is an application of the composition in preparation of a household appliance housing product.

(57) 摘要: 本发明公开了一种阻燃 ABS 组合物, 包括如下重量份的组分: ABS 树脂 45~84.8 份; 环状磷腈化合物 10~25 份; 有机次膦酸盐 3~18 份; 氮系阻燃剂 2~10 份; 加工助剂 0.2~2 份。本发明采用环状磷腈化合物、有机次膦酸盐与氮系阻燃剂复配, 使得 ABS 组合物能够达到具有 V-1 阻燃等级以上的情况下, 还能够保持力学性能和光泽度。该组合物可以用于制备家用电器外壳制品中的应用。

WO 2022/111024 A1

一种阻燃 ABS 组合物及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及工程塑料领域，更具体地，涉及一种阻燃 ABS 组合物及其制备方法和应用。

背景技术

ABS 属于三元共聚物，其化学结构中含有聚丁二烯橡胶组份，具有易燃性，相比工程材料，其在燃烧过程中难以成炭，实现高等级阻燃性能具有较大技术难度。目前 ABS 材料常用作家用电器的外壳，这些产品在使用过程中会因过热、漏电、和老化等原因引起火灾，对人们的生命造成巨大威胁。阻燃 ABS 目前都可以实现 V-0，V-1 和 V-2 阻燃等级，但是只有 V-2 等级可以实现无卤阻燃，V-0 等级目前只有溴系阻燃体系才可以实现，也就是有卤阻燃，溴系阻燃 ABS 材料在燃烧过程中会产生较大的烟雾及毒气，对人体健康会造成很大伤害，无卤阻燃体系在燃烧过程中产生的危害性较小，是未来阻燃材料的发展趋势，也一直成为研究的热点，但是目前能够满足无卤 V-0 阻燃 ABS 材料，都存在一些性能上的缺陷，比如力学性能差，限制了无卤阻燃 ABS 材料的应用。

无卤阻燃目前也存在需要加入大量含磷阻燃剂才能达到阻燃效果，但是有机磷的加入会使材料塑化，力学性能损失严重，尤其是冲击性能下降超过 80%。

中国专利 (CN102690491A) 公开了一种耐热无卤阻燃 ABS 类树脂组合物及其制备方法，该专利虽然公开了磷-氮系阻燃剂和有机次磷酸盐复配提高其阻燃，但是其光泽度下降，冲击强度低，有的只能达到 3 KJ/m^2 且该专利只能部分达到 V-0 阻燃等级。

因此，目前现有的 ABS 组合物存在无法同时保证无卤 V-1 阻燃等级以上和力学性能高的问题。

发明内容

本发明为克服现有的 ABS 组合物光泽度低、冲击强度低、以及不能满足无卤 V-1 级以上阻燃等级的缺陷，提供一种阻燃 ABS 组合物。

本发明的另一目的在于提供所述阻燃 ABS 组合物的制备方法。

本发明的另一目的在于提供所述阻燃 ABS 组合物的应用。

为解决上述技术问题，本发明采用的技术方案是：

一种阻燃 ABS 组合物，包括如下按重量份计算的组分：

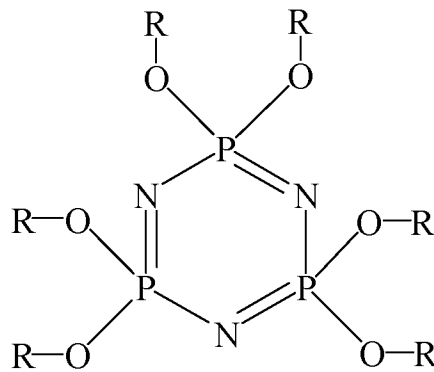
ABS 树脂	45~84.8 份；
环状磷腈化合物	10~25 份；
有机次膦酸盐	3~18 份；
氮系阻燃剂	2~10 份；
加工助剂	0.2~2 份。

本发明采用环状磷腈化合物、有机次膦酸盐与氮系阻燃剂的复配，提升了阻燃体系的阻燃效率，降低了阻燃剂的添加量，最大程度地保留了 ABS 的物理性能，保持所述组合物具有 V-1 阻燃的情况下，还能够保持力学性能和光泽度。其中引入氮系阻燃剂能够降低有机磷总含量，提高力学性能，氮系阻燃剂的含量少，其光泽度又能保持在较高水平。

所述 ABS 树脂的相对密度为 1.03~1.08%，聚丁二烯含量为 12~25%。

优选地，所述环状磷腈化合物、有机次膦酸盐与氮系阻燃剂的重量份比为 (3~2) : (1.5~1) : (1~0.5)，当上述环状磷腈化合物、有机次膦酸盐与氮系阻燃剂的比值在这个范围内，光泽度保持较高水平。

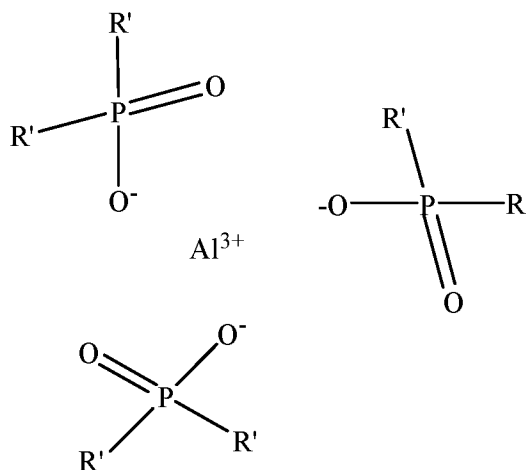
优选地，所述环状磷腈化合物为以下结构通式的化合物：



其中，R 基团选自 -SiOH₂、-NHR、-NH₂、-NR₂、-NCH₃、-NO₃、-NCO、-N(CH₃)、-CH₃ 或 -C₆H₅ 中的一种。

更优选地，所述环状磷腈化合物的 R 基团选自 -C₆H₅。

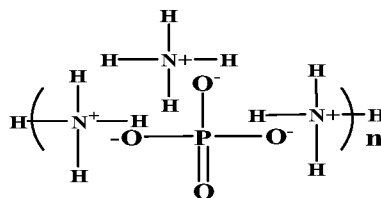
优选地，所述有机次膦酸盐为以下结构通式的化合物：



其中 R'选自 -SiH₃、-SiCl₃、-SiHCl₂、-SiHO₃、-((CH₃)₅Si)₂O、-NHR、-NH₂、-NR₂、-NCH、-NO₃、-C(CH₃)₃、-NCO、-N(CH₃)或 -C₂H₅ 中的一种。

更优选地，所述有机次膦酸盐的 R'选自 -C₂H₅。

优选地，所述氮系阻燃剂为具有以下结构通式的化合物：



其中聚合度 n 满足：2 ≤ n < 1600，所述氮系阻燃剂中的磷含量 30%~32%，氮含量为 14%~16%，磷氮元素有助于促进阻燃效率，提升阻燃性能。

氮元素的测试方法：采用氧弹燃烧法进行前处理，然后用离子色谱进行分析。氧弹燃烧法是取 5-10g 左右样品，在高压氧的密闭系统内完全燃烧，通过碱溶液来吸收样品燃烧后的残余气体，用离子色谱仪测量吸收液中元素出峰时间和面积，用外标法定量。

磷元素的含量的测试方法为：取 0.4~0.6 g 待测样品粒子置于圆底烧瓶，加 10 mL 浓 H₂SO₄ 和 5 mL H₂O₂，置于 480℃ 的电热板进行消解直至完全碳化，需要 35min-45min；碳化结束后进行冷却 5min，然后加适量 H₂O₂，判断是否完全碳化，未完全则继续加 H₂O₂ 直至完全碳化，然后在 100 mL 容量瓶中进行冷却定容，过滤，离心取上清液，然后进行电感耦合等离子体发射光谱测试 ICP。

优选地，所述加工助剂为抗氧剂、润滑剂或抗滴落剂中的至少一种。

所述抗氧剂选自烷基单酚类，烷基多酚类、硫代双酚类中的一种或几种。

所述润滑剂选自硬脂酰胺类润滑剂，例如 EBS B50、EB-FF、EBS P400 或

WK1890。

优选地，所述抗滴落剂选自聚四氟乙烯类化合物。

本发明还提供一种阻燃 ABS 组合物的制备方法，包括以下步骤：

S1.称量 ABS 树脂、环状磷腈化合物、有机次膦酸盐、氮系阻燃剂以及加工助剂后，将上述原料投入混料机中混合均匀，得到预混料；

S2.将步骤 S1 制备好的预混料送入挤出机中挤出，后加工得到阻燃 ABS 组合物。

所述后加工为过水冷却，造粒。

所述阻燃 ABS 组合物在制备家用电器、办公用品中的应用。

与现有技术相比，本发明的有益效果是：

本发明提供一种阻燃 ABS 组合物，采用环状磷腈化合物、有机次膦酸盐与氮系阻燃剂的复配，所述组合物具有 V-1 等级以上阻燃的情况下，还能够保持力学性能和光泽度。其中引入氮系阻燃剂能够降低有机磷总含量，提高力学性能和耐热性能，氮系阻燃剂的含量少，其光泽度又能保持在较高水平。

具体实施方式

下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，但本发明的实施方式不限于此。

本发明所采用的试剂、方法和设备，如无特殊说明，均为本技术领域常规试剂、方法和设备。

以下实施例及对比例中采用的原料如下：

ABS 树脂：苯乙烯-丙烯腈-丁二烯共聚物，ABS 0215A，吉林石化，相对密度 1.04g/cm^3 ，聚丁二烯含量 19%；

环状磷腈化合物 A：结构中 R 基团为 $-\text{C}_6\text{H}_5$ ，HT-231，山东泰星新材料股份有限公司；

环状磷腈化合物 B：结构中 R 基团为 $-\text{CH}_3$ ，市售；

环状磷腈化合物 C：结构中 R 基团为 $-\text{F}$ ，市售；

环状磷腈化合物 D：结构中 R 基团为 $-\text{NH}_2$ ，市售；

有机次膦酸盐 A：结构中 R'为 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 基团，M-116，上海力道公司；

有机次膦酸盐 B：结构中 R'基团为 $-\text{NH}_2$ ，市售；

有机次膦酸盐 C：结构中 R'基团为异丁基，市售；

有机次膦酸盐 D: 二乙基次膦酸锌, YT-ZDP950, 安庆市月铜铝业公司;
 氮系阻燃剂 A: 聚磷酸铵, 磷含量 32%, 聚合度 n 为 1500, 氮含量为 14%~16%,
 吴江市明凯精细化工有限公司;

氮系阻燃剂 B: 聚磷酸铵, 磷含量 31%, 聚合度 n 为 1200, 市售;

加工助剂: 烷基单酚类抗氧化剂, Irganox 1010, 巴斯夫公司;

硬质酰胺类润滑剂, EBS B50, 常州可赛公司;

聚四氟乙烯类抗滴落剂, SN80-SA7, 广州熵能公司。

下面结合实施例来详细说明本发明。

下面实施例 1~19 和对比例 1~5 均通过以下方法制备阻燃 ABS 组合物, 按照表 1-表 4 的重量比称取各组分; 具体步骤如下:

S1. 称量 ABS 树脂、环状磷腈化合物、有机次膦酸盐、氮系阻燃剂以及加工助剂后, 将上述原料投入高速搅拌混料机中混合均匀, 得到预混料;

S2. 将步骤 S1 制备好的预混料送入挤出机中, 挤出, 挤出温度为 190-220℃, 螺杆主机转速 400r/min, 喂料转速 350r/min, 然后过水冷却, 造粒得到阻燃 ABS 组合物。

表 1 实施例 1~8 的配方

质量份数	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
ABS 树脂	70	70	70	70	70	70	70	70
环状磷腈化合物 A	10	15	20	25	20	20	20	10
有机次膦酸盐 A	10	10	10	10	3	15	18	3
氮系阻燃剂 A	5	5	5	5	5	5	5	2
加工助剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

表 2 实施例 9~15 的配方

质量份数	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
ABS 树脂	70	70	70	70	70	70	70
环状磷腈化合物 A	20	20	20	20	—	—	—
环状磷腈化合物 B	—	—	—	—	20	—	—

环状磷腈化合物 C	—	—	—	—	—	20	—
环状磷腈化合物 D	—	—	—	—	—	—	20
有机次膦酸盐 A	10	10	10	10	10	10	10
氮系阻燃剂 A	2	6	7	10	5	5	5
加工助剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

表 3 实施例 16~19 的配方

质量份数	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19
ABS 树脂	70	70	70	70
环状磷腈化合物 A	20	20	20	20
有机次膦酸盐 A	—	—	—	10
有机次膦酸盐 B	10	—	—	—
有机次膦酸盐 C	—	10	—	—
有机次膦酸盐 D	—	—	10	—
氮系阻燃剂 A	5	5	5	—
氮系阻燃剂 B	—	—	—	5
加工助剂	0.5	0.5	0.5	0.5

表 4 对比例 1~5 的配方

质量份数	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
ABS	70	70	70	70	70
环状磷腈化合物 A	20	20	—	—	30
有机次膦酸盐 A	10	—	—	10	10
氮系阻燃剂 A	—	—	5	—	20
加工助剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

表 5 性能测试方法:

检测项目	执行标准	测试条件	单位
悬臂梁缺口冲击强度	ISO 180/1A:2000	4 mm, 23°C	KJ/m ²
垂直燃烧	UL 94 : 2015	2.0 mm	/
光泽度	ISO-2813 : 2014	60° Ave.	/

表 6 各实施例和对比例的数据

	悬臂梁缺口冲击强度 (KJ/m ²)	光泽度	阻燃等级
--	--------------------------------	-----	------

实施例 1	21	78	V-0
实施例 2	19	79	V-0
实施例 3	17	85	V-0
实施例 4	16	86	V-0
实施例 5	19	78	V-0
实施例 6	15	84	V-0
实施例 7	14	78	V-0
实施例 8	16	79	V-0
实施例 9	18	79	V-0
实施例 10	16	84	V-0
实施例 11	14	82	V-0
实施例 12	13	80	V-0
实施例 13	17	83	V-1
实施例 14	15	81	V-1
实施例 15	16	82	V-1
实施例 16	15	82	V-1
实施例 17	14	81	V-1
实施例 18	12	80	V-1
实施例 19	15	82	V-1
对比例 1	9	81	V-2 达不到
对比例 2	8	83	V-2 达不到
对比例 3	8	82	V-2 达不到
对比例 4	9	79	V-2 达不到
对比例 5	5	60	V-0

从实施例 1~4 看,随着环状磷腈化合物含量的增加,材料保持 V-0 阻燃等级,其缺口冲击强度有所下降,这是因为环状磷腈化合物,氮系阻燃剂与 ABS 树脂相容性稍差,对于性能具有一定负面影响,但是整体性能较好,具有产业化应用价值,正是因为环状磷腈化合物与有机次膦酸盐的存在,所以下降幅度不大;由于 3~4 的环状磷腈化合物、有机次膦酸盐和氮系阻燃剂具有较好的配比,其光泽

度较高。

从实施例 2 和 5~7 看，随着有机次膦酸盐含量的增加，依然保持 V-0 阻燃，有机次膦酸盐与 ABS 树脂相容性较差，其缺口冲击强度下降，但是因为实施例 6 环状磷腈化合物、有机次膦酸盐和氮系阻燃剂具有较好的配比，其光泽度较高。

从实施例 9~12 看，随着氮系阻燃剂含量的增加，依然保持 V-0 阻燃，实施例 9 的环状磷腈化合物、有机次膦酸盐与氮系阻燃剂的重量份比在(3~2):(1.5~1):(1~0.5) 之外，其光泽度下降，均差于对比例 10~12。

从实施例 13~15 看，当环状磷腈化合物的 R 基团选择为-CH₃ 和-NH₂ 时的力学性能要好于 R 基团为-F，且阻燃为 V-1 等级。

从实施例 16~18 看，当有机次膦酸盐的 R'基团为-NH₂ 的力学性能要好于 R'基团的异丁基，阻燃为 V-1 等级，选择二乙基次膦酸锌的有机次膦酸盐也能达到 V-1 阻燃，且有较好的力学性能；从实施例 19 看，选择三聚氰胺做氮系阻燃剂，也能达到 V-1 阻燃和较好的力学性能。

从对比例 1~4 看，不加入氮系阻燃剂、环状磷腈化合物或者有机次膦酸盐其中的至少一种，都不能相互配合提高阻燃等级。从对比例 5 看，当时用较大量的环状磷腈化合物与氮系阻燃剂时，虽然能达到 V-0 阻燃，但是其缺口冲击强度和光泽度都剧烈下降。

显然，本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例，而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种阻燃 ABS 组合物，其特征在于，包括如下按重量份计算的组分：

ABS 树脂 45~84.8 份；

环状磷腈化合物 10~25 份；

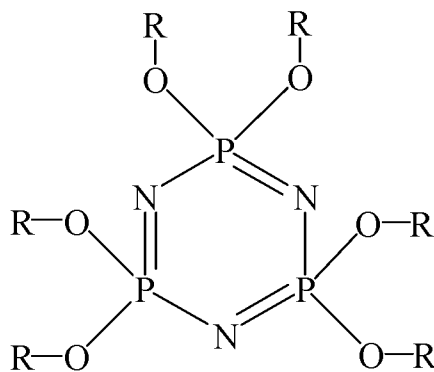
5 有机次膦酸盐 3~18 份；

氮系阻燃剂 2~10 份；

加工助剂 0.2~2 份。

2. 如权利要求 1 所述阻燃 ABS 组合物，其特征在于，所述环状磷腈化合物为以下结构通式的化合物：

10

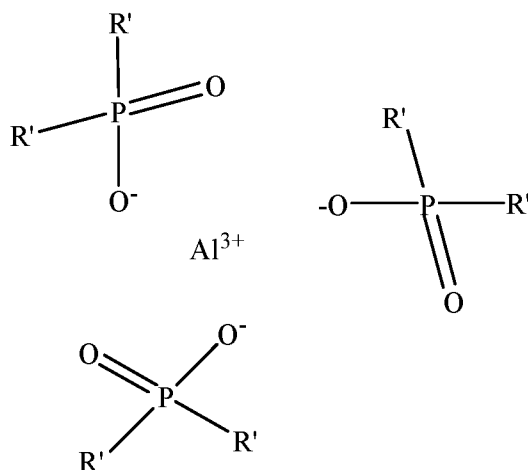


其中，R 基团选自 $-\text{SiOH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NCH}$ 、 $-\text{NO}_3$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 中的一种。

3. 如权利要求 2 所述阻燃 ABS 组合物，其特征在于，所述环状磷腈化合物的 R 基团选用 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 。

15

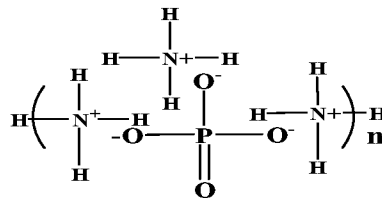
4. 如权利要求 1 所述阻燃 ABS 组合物，其特征在于，所述有机次膦酸盐为以下结构通式的化合物：



其中 R'选自 -SiH₃、-SiCl₃、-SiHCl₂、-SiHO₃、-((CH₃)₅Si)₂O、-NHR、-NH₂、-NR₂、-NCH、-NO₃、-NCO、-C(CH₃)₃、-N(CH₃)或-C₂H₅中的一种。

5. 如权利要求 4 所述阻燃 ABS 组合物，其特征在于，所述有机次膦酸盐的 R'选自 -C₂H₅。

6. 如权利要求 1 所述阻燃 ABS 组合物，其特征在于，所述氮系阻燃剂为具有以下结构通式的化合物：



其中聚合度 n 满足：2 ≤ n < 1600，所述氮系阻燃剂中的磷含量 30%~32%，氮含量为 14%~16%。

7. 如权利要求 1 所述阻燃 ABS 组合物，其特征在于，所述加工助剂为抗氧化剂、润滑剂或抗滴落剂中的至少一种。

8. 如权利要求 7 所述阻燃 ABS 组合物，其特征在于，所述抗滴落剂为聚四氟乙烯类化合物。

9. 如权利要求 1~8 任一项所述阻燃 ABS 组合物的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

S1. 称量 ABS 树脂、环状磷腈化合物、有机次膦酸盐、氮系阻燃剂和加工助剂后，将上述原料投入混料机中混合均匀，得到预混料；

S2. 将步骤 S1 制备好的预混料送入挤出机中挤出，后加工得到阻燃 ABS 组合物。

10. 权利要求 1~8 任一项所述阻燃 ABS 组合物在制备家用电器、办公用品中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/120547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 55/02(2006.01)i; C08L 27/18(2006.01)i; C08K 5/5399(2006.01)i; C08K 5/5313(2006.01)i; C08K 13/02(2006.01)i; C08K 3/32(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)

CNKI, ISI WEB OF SCIENCE, CNABS, CNTXT, VEN: 次膦酸, 磷腈, 氮, 阻燃剂, ABS, Hypophosphorous acid, +Phosphinate, Phosphazene, nitrogenous, flame retardant,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112552634 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 26 March 2021 (2021-03-26) entire description	1-10
X	CN 102307947 A (TORAY INDUSTRIES, INC. et al.) 04 January 2012 (2012-01-04) description 3, 7, 11, 12, 17 and page 19	1-10
A	US 2004192814 A1 (CHEIL IND INC.) 30 September 2004 (2004-09-30) claim 1	1-10
A	WO 0194472 A1 (POLYPLASTICS CO.) 13 December 2001 (2001-12-13) description, pages 2-5	1-10
A	CN 107250267 A (CLARIANT PLASTICS & COATINGS LTD.) 13 October 2017 (2017-10-13) description, pages 2-7	1-10
A	CN 109721768 A (GUANGZHOU CITY YINYUAN NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 May 2019 (2019-05-07) description, pages 1-4	1-10
A	US 2010234495 A1 (CIBA-GEIGY CORPORATION) 16 September 2010 (2010-09-16) description, pages 2-7	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

02 December 2021

Date of mailing of the international search report

30 December 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/CN2021/120547**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004254270 A1 (POLYPLASTICS CO.) 16 December 2004 (2004-12-16) description, pages 1-5	1-10
A	CN 1444632 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 24 September 2003 (2003-09-24) description, pages 1-4	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/120547

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112552634	A	26 March 2021	None			
CN	102307947	A	04 January 2012	CN	102307947	B	25 June 2014
US	2004192814	A1	30 September 2004	US	7148275	B2	12 December 2006
				WO	02100947	A1	19 December 2002
				US	2007060679	A1	15 March 2007
				US	7439287	B2	21 October 2008
				KR	20020094307	A	18 December 2002
				KR	100406593	B1	20 November 2003
				CN	1516721	A	28 July 2004
				CN	1276946	C	27 September 2006
				AT	387474	T	15 March 2008
				JP	2004529258	A	24 September 2004
				JP	4048168	B2	13 February 2008
				DE	60133047	D1	10 April 2008
				DE	60133047	T2	12 March 2009
				ES	2302716	T3	01 August 2008
				EP	1404760	A1	07 April 2004
				EP	1404760	A4	04 May 2005
				EP	1404760	B1	27 February 2008
WO	0194472	A1	13 December 2001	JP	5032731	B2	26 September 2012
				DE	10196299	T1	08 May 2003
				CN	1444632	A	24 September 2003
				CN	1234774	C	04 January 2006
CN	107250267	A	13 October 2017	KR	20180020282	A	27 February 2018
				WO	2016207087	A1	29 December 2016
				JP	2018525449	A	06 September 2018
				TW	201718744	A	01 June 2017
				TW	1707903	B	21 October 2020
				DE	102015211728	A1	29 December 2016
				US	2018171112	A1	21 June 2018
				US	11053375	B2	06 July 2021
				EP	3313920	A1	02 May 2018
CN	109721768	A	07 May 2019	None			
US	2010234495	A1	16 September 2010	TW	200844160	A	16 November 2008
				TW	1429700	B	11 March 2014
				EP	2129744	A1	09 December 2009
				EP	2129744	B1	13 January 2016
				US	2012095140	A1	19 April 2012
				US	8236881	B2	07 August 2012
				WO	2008119693	A1	09 October 2008
				JP	2010523750	A	15 July 2010
				JP	5431300	B2	05 March 2014
				KR	20100015505	A	12 February 2010
				KR	101472608	B1	16 December 2014
				CN	101663374	A	03 March 2010
				CN	101663374	B	15 October 2014
				US	8101678	B2	24 January 2012
US	2004254270	A1	16 December 2004	US	7205346	B2	17 April 2007
				EP	1466946	A1	13 October 2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/120547

Patent document cited in search report				Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
				EP	1466946	A4	03 August 2005		
				EP	1466946	B1	09 November 2011		
				JP	WO2003046084	A1	07 April 2005		
				JP	4220902	B2	04 February 2009		
				CN	1599776	A	23 March 2005		
				CN	1314765	C	09 May 2007		
				WO	03046084	A1	05 June 2003		
				AT	532827	T	15 November 2011		
CN	1444632	A	24 September 2003	JP	5032731	B2	26 September 2012		
				DE	10196299	T1	08 May 2003		
				WO	0194472	A1	13 December 2001		
				CN	1234774	C	04 January 2006		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/120547

A. 主题的分类

C08L 55/02(2006.01)i; C08L 27/18(2006.01)i; C08K 5/5399(2006.01)i; C08K 5/5313(2006.01)i; C08K 13/02(2006.01)i; C08K 3/32(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))

CNKI, ISI WEB OF SCIENCE, CNABS, CNTXT, VEN:次膦酸, 磷腈, 氮, 阻燃剂, ABS, Hypophosphorous acid, +Phosphinate, Phosphazene, nitrogenous, flame retardant,

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 112552634 A (金发科技股份有限公司) 2021年3月26日 (2021 - 03 - 26) 说明书全文	1-10
X	CN 102307947 A (东丽株式会社 等) 2012年1月4日 (2012 - 01 - 04) 说明书第3, 7, 11, 12, 17和19页	1-10
A	US 2004192814 A1 (CHEIL IND INC) 2004年9月30日 (2004 - 09 - 30) 权利要求1	1-10
A	WO 0194472 A1 (POLYPLASTICS CO) 2001年12月13日 (2001 - 12 - 13) 说明书第2-5页	1-10
A	CN 107250267 A (科莱恩塑料和涂料有限公司) 2017年10月13日 (2017 - 10 - 13) 说明书第2-7页	1-10
A	CN 109721768 A (广州市寅源新材料科技有限公司) 2019年5月7日 (2019 - 05 - 07) 说明书第1-4页	1-10
A	US 2010234495 A1 (CIBA GEIGY CORP) 2010年9月16日 (2010 - 09 - 16) 说明书第2-7页	1-10
A	US 2004254270 A1 (POLYPLASTICS CO) 2004年12月16日 (2004 - 12 - 16) 说明书第1-5页	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12月2日

国际检索报告邮寄日期

2021年12月30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

寿建宏

电话号码 62084481

国际检索报告

国际申请号	
-------	--

PCT/CN2021/120547

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	CN 1444632 A (汎塑料株式会社) 2003年9月24日 (2003 - 09 - 24) 说明书第1-4页	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/120547

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	112552634	A	2021年3月26日	无	
CN	102307947	A	2012年1月4日	CN	102307947 B 2014年6月25日
US	2004192814	A1	2004年9月30日	US	7148275 B2 2006年12月12日
				WO	02100947 A1 2002年12月19日
				US	2007060679 A1 2007年3月15日
				US	7439287 B2 2008年10月21日
				KR	20020094307 A 2002年12月18日
				KR	100406593 B1 2003年11月20日
				CN	1516721 A 2004年7月28日
				CN	1276946 C 2006年9月27日
				AT	387474 T 2008年3月15日
				JP	2004529258 A 2004年9月24日
				JP	4048168 B2 2008年2月13日
				DE	60133047 D1 2008年4月10日
				DE	60133047 T2 2009年3月12日
				ES	2302716 T3 2008年8月1日
				EP	1404760 A1 2004年4月7日
				EP	1404760 A4 2005年5月4日
				EP	1404760 B1 2008年2月27日
WO	0194472	A1	2001年12月13日	JP	5032731 B2 2012年9月26日
				DE	10196299 T1 2003年5月8日
				CN	1444632 A 2003年9月24日
				CN	1234774 C 2006年1月4日
CN	107250267	A	2017年10月13日	KR	20180020282 A 2018年2月27日
				WO	2016207087 A1 2016年12月29日
				JP	2018525449 A 2018年9月6日
				TW	201718744 A 2017年6月1日
				TW	1707903 B 2020年10月21日
				DE	102015211728 A1 2016年12月29日
				US	2018171112 A1 2018年6月21日
				US	11053375 B2 2021年7月6日
				EP	3313920 A1 2018年5月2日
CN	109721768	A	2019年5月7日	无	
US	2010234495	A1	2010年9月16日	TW	200844160 A 2008年11月16日
				TW	1429700 B 2014年3月11日
				EP	2129744 A1 2009年12月9日
				EP	2129744 B1 2016年1月13日
				US	2012095140 A1 2012年4月19日
				US	8236881 B2 2012年8月7日
				WO	2008119693 A1 2008年10月9日
				JP	2010523750 A 2010年7月15日
				JP	5431300 B2 2014年3月5日
				KR	20100015505 A 2010年2月12日
				KR	101472608 B1 2014年12月16日
				CN	101663374 A 2010年3月3日
				CN	101663374 B 2014年10月15日
				US	8101678 B2 2012年1月24日
US	2004254270	A1	2004年12月16日	US	7205346 B2 2007年4月17日
				EP	1466946 A1 2004年10月13日

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/120547

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)	
				EP	1466946	A4	2005年8月3日		
				EP	1466946	B1	2011年11月9日		
				JP	W02003046084	A1	2005年4月7日		
				JP	4220902	B2	2009年2月4日		
				CN	1599776	A	2005年3月23日		
				CN	1314765	C	2007年5月9日		
				WO	03046084	A1	2003年6月5日		
				AT	532827	T	2011年11月15日		
CN	1444632	A	2003年9月24日	JP	5032731	B2	2012年9月26日		
				DE	10196299	T1	2003年5月8日		
				WO	0194472	A1	2001年12月13日		
				CN	1234774	C	2006年1月4日		