(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
2025 年 6 月 19 日 (19.06.2025)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2025/124261 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 77/02 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/136871

(22) 国际申请日: 2024 年 12 月 4 日 (04.12.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311697315.1 2023年12月12日 (12.12.2023) 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 510663 (CN)。

(72) 发明人: 付大炯 **(FU, Dajiong)**; 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 510663 (CN)。叶南飚 **(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 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 510663 (CN)。安朋 **(AN, Peng)**; 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 510663 (CN)。方冲 **(FANG, Chong)**; 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 510663 (CN)。叶士兵 **(YE, Shibing)**; 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 510663 (CN)。张永 **(ZHANG, Yong)**; 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 510663 (CN)。

(74) 代理人: 深圳智趣知识产权代理事务所(普通合伙) **(SHENZHEN IPLUS INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY (GENERAL PARTNERSHIP))**; 中国广东省深圳市福田区莲花街道紫荆社区新闻路1号中电信息大厦西座618 518000 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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 2025/124261 A1

(54) **Title:** BLACK PA/ABS RESIN COMPOSITION AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种黑色PA/ABS树脂组合物及其制备方法

(57) **Abstract:** Disclosed is a black PA/ABS resin composition, comprising the following components in parts by weight: 30-80 parts of PA6 resin, 10-30 parts of ABS resin, 10-30 parts of an inorganic filler, 0.1-1 part of carbon black, and 0.1-1 part of an auxiliary agent. By using the polymer composition provided by the present invention to carry out laser marking on products, images are clear, mark colors are stable, and the mark warpage is low.

(57) 摘要: 本发明公开了一种黑色PA/ABS树脂组合物，按照重量份包括以下组份：PA6树脂30 ~ 80份，ABS树脂10 ~ 30份，无机填料10 ~ 30份，炭黑0.1 ~ 1份，助剂0.1 ~ 1份。利用本发明提供的高分子组合物对产品进行激光打标，图像清晰，标识色泽稳定，标识翘曲度低。

说　　明　　书

一种黑色 PA/ABS 树脂组合物及其制备方法

技术领域

本发明属于高分子材料技术领域，尤其涉及一种黑色 PA/ABS 树脂组合物及其制备方法。

背景技术

改性塑料在各行行业中具有广泛的应用，包括汽车、消费电子等。随着社会信息化的发展趋势，对产品的量化、识别以及可追踪性的要求越来越高，对产品进行有效的标识标记是市场的重要需求。

目前，激光打标技术由于清洁环保、效率高等优点，受到越来越广泛的青睐和应用。在市场中，黑色的塑料产品占了非常大的比例，对黑色产品的激光打标需求是非常巨大的，黑打白是目前激光打标在改性塑料产品打标应用的一个主流。但是目前在实际的应用中，存在着打标不清晰、色泽不稳定，翘曲度高的问题，需要对相关的产品进行优化。

发明内容

本发明实施例提供一种黑色 PA/ABS 树脂组合物，按照重量份包括以下组份：PA6 树脂 30~80 份，ABS 树脂 10~30 份，无机填料 10~30 份，炭黑 0.1~1 份，助剂 0.1~1 份。

优选地，按照重量份包括以下组份：PA6 树脂 50~60 份，ABS 树脂 20~25 份，无机填料 20~25 份，炭黑 0.4~0.6 份，助剂 0.2~0.4 份。

具体地，PA6 树脂的相对粘度为 2.0-3.0。具体的粘度测试方法

请参照 ISO 307-2007，其中，PA6 树脂的所使用的溶剂为 25℃的 96%浓硫酸。

PA 树脂占所述黑色 PA/ABS 树脂组合物质量百分比不低于 39%，进一步地，不低于 50%。

具体地，ABS 树脂为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物。熔融指数范围为 30~70g/ml，测试标准为 ISO 1133-2022，熔融指数测试的温度 220℃和负载为 10kg。

具体地，ABS 树脂中丁二烯含量 16~26wt%，优选地，ABS 树脂中丁二烯含量为 18~20wt%。ABS 树脂中橡胶相的平均粒径 100~500nm，优选的，ABS 树脂橡胶相的平均粒径为 150-500nm。申请人发现，在本发明限定的 ABS 树脂的橡胶相粒径下，能够更好的实现 PA6/ABS 合金的复配效果。

橡胶粒径测试方法为：通过注塑成型样条，通过溶剂刻蚀的方法将橡胶相刻蚀；然后通过 SEM 进行观察，对刻蚀后的橡胶相孔洞直径进行统计计算出平均粒径。

具体地，无机填料为滑石粉、碳酸钙、高岭土、玻纤粉、云母或硅灰石中的至少一种。无机填料的加入有利于改善翘曲，提高材料的刚性，同时有利于炭黑的分散，提高打标标记的白度。其中，无机填料的平均粒径数值范围为 5-15 微米。

粒径的测试方法采用激光衍射法测量。

具体地，炭黑可以以母粒形式添加，炭黑母粒以聚乙烯为载体树脂，所述炭黑母粒中炭黑含量为 40~60wt%。炭黑可选择灯黑、乙炔

黑、炉黑和槽黑中的至少一种。

具体地，助剂为抗氧化助剂，为受阻酚类、受阻胺类、亚磷酸酯类或硫醚类中的一种或多种。具体地为抗氧剂 1010、抗氧剂 1098，抗氧剂 168、抗氧剂 412S。

本发明还提供一种如上所述高分子组合物的制备方法，包括：

按照重量份将各原料组分加入高混机混合均匀，并加入双螺杆挤出机中进行熔融混炼，牵引造粒。

按照上述制备方法制备一种黑色 PA/ABS 树脂组合物。

本发明还提供如上所述激光标识的高分子组合物在激光打标材料中的应用，尤其适用黑打白的激光打标的应用。

利用本发明提供的高分子组合物对产品进行激光打标，ABS 树脂和无机填料可以提高组合物的激光标识效果，在组合物产品上标识呈现的图像清晰，标识色泽稳定，产品翘曲度低。

具体实施方式

为了使本技术领域的人员更好地理解本发明方案，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。

以下实施例和对比例所用的 PA6 树脂，ABS 树脂，滑石粉，炭黑和抗氧剂的种类和型号如下所述：

尼龙 6：PA6-1，M2000 粘度 2.0，新会美达；

尼龙 6：PA6-2，HY2500A 粘度 2.5，江苏海阳；

尼龙 66：PA66， U2501，粘度 2.1，英威达；

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物：ABS-1 D-670，丁二烯含量 18.5%，

平均粒径 150~300nm，国乔石油化学；

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物：ABS-2： 745N，丁二烯含量 24%，平均粒径 150~300nm，锦湖；

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物：ABS-2：D-670，丁二烯含量 18.5%，平均粒径 350-500nm，国乔石油化学；

丙烯腈-苯乙烯共聚物：SAN，SAN310，市售；

滑石粉： AH-1250N6，平均粒径 6-10um；

炭黑：PE2718，炭黑含量 50wt%，载体树脂为聚乙烯，表 1-2 中炭黑的用量已经折算为纯的炭黑的重量份；

助剂：抗氧剂 1098，市售。

实施例 1

按照表 1 所示的组分含量将各原料组分加入高混机混合均匀，并加入双螺杆挤出机中进行熔融混炼，牵引造粒，注塑色板，并对色板进行激光打标的效果进行评价。其中，注塑板为 60*50*2mm 的色板，采用 TETE 牌红外激光打标设备进行打标，固定打标高度 60cm，打标功率 30%，扫描速度 1500mm/s，频率 30HZ。

实施例 2-8 以及对比例 1-3 按照表 1 中指定的组分含量，并参照实施例 1 所示的方法制备组合物，并注塑色板，以及对色板进行激光打标的色差和翘曲效果进行评价。

表 1.各实施例组分（重量份）

各组分含量	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
PA6-1	40	80	50		50	50	50
PA6-2				50			
ABS-1	10	30	20	20			20

ABS-2					20		
ABS-3						20	
滑石粉	10	30	20	20	20	20	10
炭黑	0.1	1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
抗氧剂 1098	0.1	1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

表 2.各对比例组分（重量份）

各组分含量	对比例 1	对比例 2	对比例 3
PA6-1		50	50
PA66	50		
ABS-1	20		20
SAN		20	
滑石粉	20	20	5
炭黑	0.4	0.4	0.4
抗氧剂 1098	0.2	0.2	0.2

本发明中色差测试可利用色差测试仪，测试打标后的 L 值确定打标后的白度，其中，L 值越高打标越白。翘曲测试可对注塑的 100*100*1.5mm 方板测试方翘曲高度，具体操作为将注塑的方板水平放置在台面上，利用重物如砝码压住方板的一角，用卡尺测试对角距离台面的翘曲的最大距离。

表 2 为实施例 1-7 和对比例 1-3 的注塑板进行激光打标后的性能测试结果。

表 2.各实施例和对比例测试结果

测试项目	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	对比例 1	对比例 2	对比例 3
翘曲程度(mm)	5	6	6	6.5	6	6	5.5	9.5	9.8	11
激光打标后的 L 值	27.12	26.98	26.87	26.93	26.95	26.94	26.99	20.5	19.6	18.7

根据实施例 1-8 可知，本发明的黑色 PA/ABS 树脂组合物的耐翘

曲性优异、打标效果清晰，翘曲程度可低于 6.5mm，激光达标后的 L 值可达 26 以上。

显然，上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例，而并非对实施方式的限定。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。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之中。

以上所述仅是本发明的部分实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1、一种黑色 PA/ABS 树脂组合物，其特征在于，按照重量份包括以下组份：PA6 树脂 30~80 份，ABS 树脂 10~30 份，无机填料 10~30 份，炭黑 0.1~1 份，助剂 0.1~1 份。

2、根据权利要求 1 所述的黑色 PA/ABS 树脂组合物，其特征在于，按照重量份包括以下组份：PA6 树脂 50~60 份，ABS 树脂 20~25 份，无机填料 20~25 份，炭黑 0.4~0.6 份，助剂 0.2~0.4 份。

3、根据权利要求 1 所述的黑色 PA/ABS 树脂组合物，其特征在于，PA6 树脂的相对粘度为 2.0-3.0。

4、根据权利要求 1 所述的黑色 PA/ABS 树脂组合物，其特征在于，ABS 树脂中丁二烯含量 16~26wt%。。

5、根据权利要求 4 所述的黑色 PA/ABS 树脂组合物，其特征在于，所述 ABS 树脂中橡胶相的平均粒径 100~500nm。

6、根据权利要求 1 所述的黑色 PA/ABS 树脂组合物，其特征在于，无机填料为滑石粉、碳酸钙、高岭土、玻纤粉、云母或硅灰石中的至少一种。

7、根据权利要求 1 所述的黑色 PA/ABS 树脂组合物，其特征在于，炭黑以母粒形式添加，炭黑母粒以聚乙烯为载体树脂，所述炭黑母粒中炭黑含量为 40~60wt%。

8、根据权利要求 1 所述的黑色 PA/ABS 树脂组合物，其特征在于，助剂为抗氧化助剂，为受阻酚类、受阻胺类、亚磷酸酯类或硫醚类中的一种或多种。

9、一种如权利要求 1 至 8 所述黑色 PA/ABS 树脂组合物的制备方法，其特征在于，包括：

按照重量份将各原料组分加入高混机混合均匀，并加入双螺杆挤出机中进行熔融混炼，牵引造粒。

10、根据权利要求 1 至 8 所述的黑色 PA/ABS 树脂组合物在激光打标材料中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2024/136871

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 77/02(2006.01)i; C08L 55/02(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08K 3/04(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)

IPC: C08L77, C08L55,C08K3

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)

CNTXT, CNKI, WPABS, ENTXT, DWPI, STN, ISI Web of Knowledge: 金发, 尼龙, 聚酰胺, PA, PA6, 尼龙6, ABS, 丙烯腈, 丁二烯, 苯乙烯, 激光, 打标, 标记, 标识, 炭黑, 翘曲, 卷曲, nylon+, polyamide, acrylonitrile, butadiene, styrene, carbon black, laser, mark+, warp+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 117844237 A (KINGFA SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 09 April 2024 (2024-04-09) claims 1-10	1-10
Y	CN 112679943 A (SHANGHAI KINGFA TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD. et al.) 20 April 2021 (2021-04-20) description, paragraphs 5-19	1-10
Y	KR 20030054169 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 02 July 2003 (2003-07-02) claims 1-8	1-10
A	CN 106916444 A (CHONGQING COPOLYFORCE ENGINEERING PLASTICS CO., LTD. et al.) 04 July 2017 (2017-07-04) entire document	1-10
A	CN 114456534 A (TIANJIN KINGFA ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 10 May 2022 (2022-05-10) 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
11 February 2025	**19 February 2025**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2024/136871

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002012733 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 15 January 2002 (2002-01-15) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/136871

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 117844237 A	09 April 2024	None	
CN 112679943 A	20 April 2021	CN 112679943 B	20 April 2021
KR 20030054169 A	02 July 2003	KR 100495449 B1	14 June 2005
CN 106916444 A	04 July 2017	None	
CN 114456534 A	10 May 2022	CN 114456534 B	06 June 2023
JP 2002012733 A	15 January 2002	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2024/136871

A. 主题的分类

C08L 77/02(2006.01)i；C08L 55/02(2006.01)i；C08K 3/34(2006.01)i；C08K 3/04(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)

IPC: C08L77, C08L55,C08K3

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））

CNTXT, CNKI, WPABS, ENTXT, DWPI, STN，ISI Web of Knowledge: 金发，尼龙，聚酰胺，PA，PA6，尼龙6，ABS，丙烯腈，丁二烯，苯乙烯，激光，打标，标记，标识，炭黑，翘曲，卷曲，nylon+，polyamide，acrylonitrile，butadiene，styrene，carbon black，laser，mark+，warp+

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 117844237 A (金发科技股份有限公司) 2024年4月9日 (2024 - 04 - 09) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 112679943 A (上海金发科技发展有限公司等) 2021年4月20日 (2021 - 04 - 20) 说明书第5-19段	1-10
Y	KR 20030054169 A (CHEIL IND INC) 2003年7月2日 (2003 - 07 - 02) 权利要求1-8	1-10
A	CN 106916444 A (重庆科聚孚工程塑料有限责任公司等) 2017年7月4日 (2017 - 07 - 04) 全文	1-10
A	CN 114456534 A (天津金发新材料有限公司) 2022年5月10日 (2022 - 05 - 10) 全文	1-10
A	JP 2002012733 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 2002年1月15日 (2002 - 01 - 15) 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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	国际检索报告邮寄日期
2025年2月11日	2025年2月19日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 刘晓波 电话号码 (+86) 010-62084386

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/136871

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	117844237	A	2024年4月9日	无			
CN	112679943	A	2021年4月20日	CN	112679943	B	2021年4月20日
KR	20030054169	A	2003年7月2日	KR	100495449	B1	2005年6月14日
CN	106916444	A	2017年7月4日	无			
CN	114456534	A	2022年5月10日	CN	114456534	B	2023年6月6日
JP	2002012733	A	2002年1月15日	无			