(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 3 月 3 日 (03.03.2022)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2022/041591 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 59/00 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/137746

(22) 国际申请日: 2020 年 12 月 18 日 (18.12.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202010879523.3 2020年8月27日 (27.08.2020) 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: 曹绍强 (CAO, Shaoqiang); 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, Guangdong 510663 (CN)。 陈锋 (CHEN, Feng); 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)。 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)。

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT AND TRADEMARK AGENCY

(54) **Title:** POLYOXYMETHYLENE COMPOSITION, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种聚甲醛组合物及其制备方法和应用

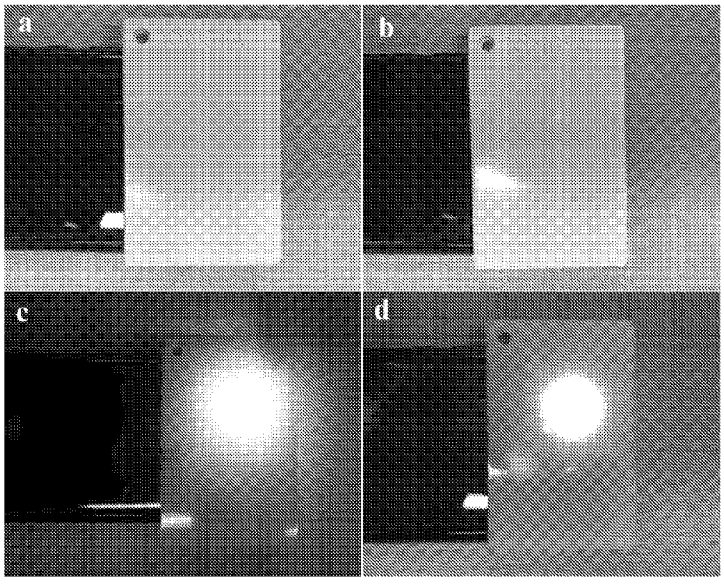


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed are a polyoxymethylene composition, a preparation method therefor and the use thereof. The polyoxymethylene composition comprises the following components: polyoxymethylene, titanium dioxide, a lubricant, a main antioxidant, an auxiliary antioxidant and carbon black. According to the present invention, a small amount of the titanium dioxide and a trace amount of the carbon black are added to the polyoxymethylene and the other components for mutual cooperation, so as to prepare the polyoxymethylene composition. The polyoxymethylene composition has a good shading performance, also maintains a relatively high L value, and avoids the degradation and foaming of polyoxymethylene or a decrease in the mechanical properties of a finished product due to the

WO 2022/041591 A1

[见续页]

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))。

addition of a large amount of titanium dioxide. The preparation process of the polyoxymethylene composition is simple and convenient, suitable for industrialized large-scale production, and beneficial to the further popularization and use of the composition.

(57) 摘要：本发明公开了一种聚甲醛组合物及其制备方法和应用。所述聚甲醛组合物包括如下组分：聚甲醛，钛白粉，润滑剂，主抗氧剂，辅助抗氧剂，炭黑。本发明将少量的钛白粉、微量的炭黑加入聚甲醛及其他组分中，互相配合制备得到聚甲醛组合物。该聚甲醛组合物具有优异的遮光性能，同时保持了较高L值，并且避免了添加大量钛白粉导致的聚甲醛降解发泡或成品机械性能下降。该聚甲醛组合物的制备过程简单便捷，适用于工业化大规模生产，利于该组合物的进一步推广应用。

一种聚甲醛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技术领域，更具体的，涉及一种聚甲醛组合物及其制备方法和应用。

背景技术

聚甲醛（POM）是一种表面光滑、有光泽的硬而致密的材料，颜色为淡黄色，薄壁部分呈半透明。POM 的力学性能优异，强度、刚度高，弹性好，减磨耐磨性好，电绝缘性较好，已广泛应用于电子电气、机械、仪表、日用轻工、汽车、建材、农业等领域。

POM 中通常会加入钛白粉、炭黑作为光屏蔽剂来使用，以反射紫外光、提高 POM 对紫外光的耐候性。钛白粉、炭黑作为光屏蔽剂加入时的添加量一般为 0.5~10 份。由于钛白粉和炭黑的加入会影响到 POM 的颜色，一般情况下，当 POM 制品颜色较深时，通常使用炭黑作为光屏蔽剂，当 POM 制品颜色较白时，通常使用钛白粉作为光屏蔽剂。中国专利 CN104371267A 公开了一种汽车用耐候性聚甲醛共混物，该聚甲醛共混物由聚甲醛树脂、紫外线吸收剂、光稳定剂、光屏蔽剂等组成，其中光屏蔽剂添加量为 0.5~5%，包括钛白粉、炭黑等。该聚甲醛共混物旨在提高聚甲醛树脂的耐紫外光和耐热氧老化性能，不涉及聚甲醛共混物的遮光性能，也不涉及聚甲醛共混物的颜色。

POM 不完全遮光，当其颜色为白色，且厚度小于 5mm 时制成的薄壁产品，会有部分透光，而现有技术中对 POM 的遮光改性报道较少。由于市场选择、产品设计等原因，电脑键盘的内部键轴等产品部件厚度很薄，约为 2.0mm，需要为白色，并且有遮光的需求，要求使用的材料在薄壁情况下保持不透光。因而要使 POM 在前述行业得到应用，必须进行遮光改性。

因此，急需开发出一种在薄壁情况下具有遮光性能的白色 POM。

发明内容

本发明为克服上述现有技术所述的薄壁 POM 的遮光性能差的缺陷，提供一种聚甲醛组合物。

本发明的另一目的在于提供上述聚甲醛组合物的制备方法。

本发明的又另一目的在于提供上述聚甲醛组合物的应用。

为解决上述技术问题，本发明采用的技术方案是：

一种聚甲醛组合物，包括如下重量份的组分：

聚甲醛 85~98 份，

钛白粉 5~12 份，

润滑剂 1.2~2.5 份，

主抗氧剂 0.1~0.5 份，

辅助抗氧剂 0.1~0.3 份，

炭黑 0.000008~0.00005 份。

发明人通过研究发现，在 POM 组合物中通过添加钛白粉和微量的炭黑，其二者互相配合，能够极大地提升 POM 的遮光性能，使得 POM 组合物达到优异的遮光效果。

发明人研究发现，钛白粉在 POM 体系中添加量较大的时候，可以达到遮光的效果，但是钛白粉添加量较大会使得 POM 降解发泡，无法生产造粒。炭黑加入 POM 体系，非常容易造成 POM 颜色变黑。本申请中，非常微量的炭黑加入，对 POM 组合物的白色不会有明显影响，POM 组合物可以保持较高的白色 L 值；同时由于钛白粉添加量的减少，大大降低了钛白粉对 POM 的降解作用，使得 POM 组合物不会出现生产过程中的降解发泡情况，或 POM 组合物成品机械性能下降。

可选地，所述钛白粉为锐钛型钛白粉或金红石型钛白粉。

优选地，所述钛白粉为金红石型钛白粉。

钛白粉有金红石和锐钛型两种晶型，金红石钛白粉，即 R 型钛白粉；锐钛型钛白粉，即 A 型钛白粉。两种钛白粉均具有遮盖力强，着色力高等特点。但金红石型钛白粉具有更出众的分散性、高白度，锐钛型钛白粉的稳定性和分散性相对较差，且在高温下会转化为金红石型钛白粉。

所述炭黑的平均粒径为 14~55nm。

优选地，所述炭黑的平均粒径为 14~20nm。

炭黑的平均粒径影响其着色强度。一般来讲，炭黑的平均粒径越低，其着色强度越强。当炭黑的平均粒径过低，炭黑易团聚，难分散，与其他原料混合后分散效果较差。本申请的技术方案选用平均粒径合适的炭黑，可以以较少的添加量

达到有效的遮光作用。

由于聚甲醛易受酸分解，本领域技术人员在制备 POM 材料时，通常采用 pH ≥6.5 的原料。

优选地，所述炭黑的 pH=6.5~8.5。

炭黑的 pH 检测方法按照《ISO 787-9 颜料和体质颜料的通用试验方法》第 9 部分:水悬浮液 pH 值的测定：称取 5g 样品加至 50ml 去离子水中，混合均匀、静置后，使用 pH 计测试 pH 值。

优选地，所述聚甲醛在 190℃、2 .16kg 测试条件下的熔融指数为 1~50g/10min；密度为 1.38~1.43g/cm^3。

所述润滑剂可以是聚甲醛常用的润滑剂。

优选地，所述润滑剂为酰胺类润滑剂和/或聚乙烯类润滑剂。

优选地，所述酰胺类润滑剂和聚乙烯类润滑剂的重量比为（0.2~1.5）：1。

更优选地，所述酰胺类润滑剂和聚乙烯类润滑剂的重量比为 1.5：1。

酰胺类润滑剂具有优秀的高温稳定性和界面润滑作用；聚乙烯类润滑剂作为外润滑剂，可使胶料对加工机械的粘附力大大减小。

所述主抗氧剂可以是聚甲醛常用的主抗氧剂，例如是受阻酚类抗氧剂，优选牌号巴斯夫 IRGANOX 245。

所述辅助抗氧剂可以是聚甲醛常用的辅助抗氧剂。优选地，所述辅助抗氧剂为亚磷酸酯类抗氧剂、硫醚类抗氧剂中的一种或几种。

本发明还保护上述聚甲醛组合物的制备方法，所述制备方法包括如下步骤：

将聚甲醛、钛白粉、润滑剂、主抗氧剂、辅助抗氧剂和炭黑混合，得到预混料，将预混料加入双螺杆挤出机，熔融挤出、冷却、造粒，得到聚甲醛组合物。

优选地，所述双螺杆挤出机由加料口到机头的各螺筒温度分别是：150~170℃、160~180℃、160~180℃、160~180℃、170~190℃、170~190℃、170~190℃、180~200℃、180~200℃、180~200℃，螺杆转速为 250~400 转/分钟，喂料量为 50~200kg/h，真空度为(-0.1)~0MPa。

优选地，所述制备方法中预混料的混合方法为：称取炭黑后将其加至润滑剂中，进行预分散，再将含有炭黑的润滑剂与其他原料进行混合得到预混料。

使用预分散的方法添加、混合炭黑，可以在炭黑添加量较少的情况下，以较短的时间将其与其他原料混合均匀。

本发明还保护上述聚甲醛组合物在制备薄壁的POM制品中的应用。

本发明中，所述薄壁所指的厚度范围为1~3mm。

与现有技术相比，本发明的有益效果是：

本发明将少量的钛白粉、微量的炭黑加入聚甲醛及其他组分中，互相配合制备得到聚甲醛组合物。该聚甲醛组合物具有优异的遮光性能，同时保持了较高白色L值，并且避免了添加大量钛白粉导致的POM在生产过程中降解发泡或成品机械性能下降。该聚甲醛组合物的制备过程简单便捷，适用于工业化大规模生产，利于该组合物的进一步推广应用。

附图说明

图1为遮光效果分级标准示意图，其中图a为遮光效果1级，图b为遮光效果2级，图c为遮光效果3级，图d为遮光效果4级。

具体实施方式

下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明。

实施例中的原料均可通过市售得到，具体如下：

POM　POM M25 云南云天化股份有限公司，熔指为 2.5g/10min(190℃/2.16KG)，密度为1.4g/cm^3；

POM M450 云南云天化股份有限公司，熔指为 45g/10min(190℃/2.16KG)，密度为1.4g/cm^3；

钛白粉　TR-33，金红石型钛白粉，江西添光化工有限公司；

VK-TA18，锐钛型钛白粉，杭州智钛净化科技有限公司；

炭黑 HIBLACK 49L，德固赛碳黑，平均粒径19nm，pH=8.0；

HIBLACK 970LB，德固赛碳黑，平均粒径14nm，pH=8.0；

HIBLACK 160B，德固赛碳黑，平均粒径55nm，pH=8.5；

酰胺类润滑剂　B50，N,N'-乙撑双硬脂酰胺，印尼EBS润滑剂；

聚乙烯类润滑剂　1105A，2,5-呋喃二酮与乙烯和 1-丙烯的聚合物，日本三井化学；

主抗氧剂巴斯夫IRGANOX 245，受阻酚类抗氧剂，二[3-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-5-甲基苯丙酸]三聚乙二醇，；

亚磷酸酯类抗氧剂　SONOX 168，亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯，佛山市沅胜化工有限公司；

硫醚类抗氧剂 RIANOX 412S，季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)，天津利安隆新材料股份有限公司。

除非特别说明，本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

实施例 1~13

实施例 1~13 提供一种聚甲醛组合物，该聚甲醛组合物各组分的添加量如表 1 所示。

表 1 实施例 1~13 中各组分加入量（重量份）

		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	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
POM	M25	92	92	92	92	92	92	92	85	98	92	92	92	0
	M450	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	92
钛白粉	金红石型钛白粉	5	5	5	5	5	12	0	5	5	5	5	5	5
	锐钛型钛白粉	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0
润滑剂	酰胺类润滑剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	1.5	0.5	0.5
	聚乙烯类润滑剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
主抗氧剂	受阻酚类抗氧剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
辅助抗氧剂	亚磷酸酯类抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0	0.2
	硫醚类抗氧剂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0
炭黑	49L	0.000015	0.000008	0.00005	0	0	0.000015	0.000015	0.000015	0.000015	0.000015	0.000015	0.000015	0.0000015
	970LB	0	0	0	0.000015	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	160B	0	0	0	0	0.000015	0	0	0	0	0	0	0	0

其中实施例 1 的具体添加量为：

POM 9.2kg，金红石型钛白粉 0.5kg，酰胺类润滑剂 0.05kg，聚乙烯类润滑剂 0.1kg，受阻酚类抗氧剂 0.03kg，亚磷酸酯类抗氧剂 0.02kg，炭黑 49L 0.015g。

实施例 1~12 中聚甲醛组合物的制备方法均为：

将聚甲醛、钛白粉、润滑剂、受阻酚类抗氧剂、辅助抗氧剂和炭黑混合，得

到预混料，将预混料加入双螺杆挤出机，熔融挤出、冷却、造粒，得到聚甲醛组合物。

其中，所述双螺杆挤出机由加料口到机头的各螺筒温度分别是：150~170℃、160~180℃、160~180℃、160~180℃、170~190℃、170~190℃、170~190℃、180~200℃、180~200℃、180~200℃，螺杆转速为 250~400 转/分钟，喂料量为 50~200kg/h，真空度为(-0.1)~0MPa。

实施例 13 聚甲醛组合物的制备方法为：

先将炭黑与润滑剂混合均匀，对炭黑进行预分散，再将混合好的预分散物、聚甲醛、钛白粉、受阻酚类抗氧剂和辅助抗氧剂混合，得到预混料，将预混料加入双螺杆挤出机，熔融挤出、冷却、造粒，得到聚甲醛组合物。

其中，所述双螺杆挤出机由加料口到机头的各螺筒温度分别是：150~170℃、160~180℃、160~180℃、160~180℃、170~190℃、170~190℃、170~190℃、180~200℃、180~200℃、180~200℃，螺杆转速为 250~400 转/分钟，喂料量为 50~200kg/h，真空度为(-0.1)~0MPa。

对比例 1~7

对比例 1~7 提供一种聚甲醛组合物，该聚甲醛组合物各组分的添加量如表 2 所示。

表 2 对比例 1~7 中各组分加入量（重量份）

		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
POM	M25	92	92	92	92	92	92	92
钛白粉	金红石型钛白粉	20	4.5	5	5	0	5	0
润滑剂	酰胺类润滑剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	聚乙烯类润滑剂	1	1	1	1	1	1	1
主抗氧剂	受阻酚类抗氧剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
辅助抗氧剂	亚磷酸酯类抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
炭黑	49L	0.000015	0.000015	0.00007	0.000004	0.000015	0	0

对比例 1、2 与实施例 1 的区别在于，钛白粉的添加量不同，分别为 20 份、

4.5 份；

对比例 3、4 与实施例 1 的区别在于，炭黑的添加量不同，分别为 0.00007 份、0.000004 份；

对比例 5 与实施例 1 的区别在于，没有添加钛白粉；

对比例 6 与实施例 1 的区别在于，没有添加炭黑；

对比例 7 与实施例 1 的区别在于，没有添加钛白粉和炭黑。

对比例 1~7 中聚甲醛组合物的制备方法与实施例 1~12 相同。

性能测试

对上述实施例及对比例制备的聚甲醛组合物进行性能测试。

测试方法具体如下：

遮光效果：将上述实施例及对比例制备的聚甲醛组合物分别通过注塑机注塑为 2.0mm 厚度的色板，采用 LED 灯白光（波长 390~760nm）贴近色板进行照射，观察灯光能否透过色板以及透过色板后光的强弱，对遮光效果进行分级，来表明组合物是否遮光。具体遮光效果分级标准见图 1。

遮光级别	遮光效果	描述
1 级	优	灯光不能透过色板，色板背面完全无光
2 级	次优	灯光极少部分透过色板，色板背面有很轻微的光
3 级	中等	灯光部分透过色板，色板背面有明显的光
4 级	差	灯光全部透过色板，色板背面有强烈的光

L 值：CIE 15:2004《比色法》，检测设备：X-rite Color-Eye 7000A；

挤出造粒性：在制备过程中观察粒子情况，正常粒子的表面完好，中间有 1~2 个真空眼，无粉碎；发泡的粒子为膨胀或碎末状；

拉伸强度：ISO527-2《塑料拉伸性能测试》；

缺口冲击强度：ISO180《塑料缺口冲击强度测试》。

实施例 1~13 的测试结果见表 3。

表 3 实施例 1~13 性能测试结果

	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	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
遮光效果	1 级	1 级	1 级	1 级	2 级	1 级	2 级	1 级	1 级	1 级	1 级	1 级	1 级
L 值	89	90	85	89	87	93	89	91	88	89	89	90	89
挤出造粒性	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常
拉伸强度 MPa	58	58	57	57	58	55	57	57	58	59	58	58	57

缺口冲击强度 KJ/m^2	8.8	8.6	8.6	8.7	8.7	7.8	8.7	8.1	8.3	8.2	9.2	8.7	8.7

由表 3 可以看出，实施例 1~13 制备的聚甲醛组合物的遮光效果均为 1 级或 2 级，在 LED 灯光的照射下能够有效遮光。同时，各聚甲醛组合物的 L 值均达到了 85 以上，这说明其外观为白色，没有出现明显的变灰、发黑情况。在上述实施例的制备过程中，各聚甲醛组合物均正常地挤出造粒，没有出现发泡情况，这说明按照本申请技术方案添加钛白粉及炭黑，不会对 POM 进行降解从而影响到聚甲醛组合物的制备。

由表 3 中拉伸强度和缺口抗冲击强度可以看出，实施例 1~13 制备的聚甲醛组合物具有良好的机械性能，其拉伸强度均≥55MPa，缺口冲击强度≥7.8 KJ/m^2。

对比例 1~7 的测试结果见表 4。

表 4 对比例 1~7 性能测试结果

	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
遮光效果	3 级	4 级	1 级	4 级	3 级	4 级	4 级
L 值	90	80	78	89	66	90	75
挤出造粒性	发泡	正常	正常	正常	正常	正常	正常
拉伸强度 MPa	46	59	58	57	58	58	57
缺口冲击强度 KJ/m^2	5.4	8.3	8.2	8.4	8.2	8.6	8.5

由表 4 可以看出，对比例 1 制备的聚甲醛组合物由于其钛白粉添加量过多，一定程度上降解了 POM，导致其在挤出造粒时有发泡现象，且抗拉强度、缺口冲击强度较差，同时影响了遮光效果，其遮光效果为 3 级。对比例 2 的钛白粉添加量过少，遮光效果较差；并且由于钛白粉添加量太少且同时添加有炭黑，导致聚甲醛组合物的 L 值较低，达不到白色要求。对比例 3 的聚甲醛组合物遮光效果良好，机械性能良好，但由于炭黑加入量较多，L 值仅为 78，远低于可以满足需求的 85，聚甲醛整体颜色变深。对比例 4 的炭黑添加量过少，该聚甲醛组合物遮光效果较差。对比例 5 没有添加钛白粉，该聚甲醛组合物颜色较深，L 值为 66，且遮光效果仅为 3 级。对比例 6 没有添加炭黑，该聚甲醛组合物的遮光效果为 4 级，达不到遮光要求。对比例 7 没有添加钛白粉和炭黑，这导致了该聚甲醛组合物遮光效果较差，且颜色较深。

比较实施例 1~13 与对比例 7 的聚甲醛组合物的机械性能，即拉伸强度和缺

口冲击强度，可以看出，除了实施例 6 的机械性能稍低外，其余实施例与对比例 5 的机械性能相当。一般来说，聚甲醛组合物的缺口冲击强度要求≥7.5KJ/m^2，这表示实施例 6 的机械性能也在可以接受的范围内。而实施例 11 中聚甲醛组合物的缺口冲击强度要求为 9.2KJ/m^2，这说明，当酰胺类润滑剂和聚乙烯类润滑剂的重量比为 1.5∶1 时，该聚甲醛组合物具有更好的机械性能。

综上所述可以看出，按照本申请的技术方案制备聚甲醛组合物，在维持白色、提升其遮光性能的同时，其机械性能与未添加钛白粉、炭黑的聚甲醛组合物相比没有明显下降。

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. 一种聚甲醛组合物，其特征在于，包括如下重量份的组分：

聚甲醛 85~98 份，钛白粉 5~12 份，润滑剂 1.2~2.5 份，主抗氧剂 0.1~0.5 份，辅助抗氧剂 0.1~0.3 份，炭黑 0.000008~0.00005 份。

2.根据权利要求 1 所述的聚甲醛组合物，其特征在于，所述钛白粉为金红石型钛白粉或锐钛型钛白粉。

3. 根据权利要求 1 所述的聚甲醛组合物，其特征在于，所述炭黑的平均粒径为 14~55nm。

4. 根据权利要求 1 所述的聚甲醛组合物，其特征在于，所述炭黑的平均粒径为 14~20nm。

5. 根据权利要求 1 所述的聚甲醛组合物，其特征在于，所述炭黑的 pH=6.5~8.5。

6. 根据权利要求 1 所述的聚甲醛组合物，其特征在于，所述聚甲醛在温度 190℃、负荷 2.16kg 条件下的熔融指数为 1~50g/10min。

7. 根据权利要求 1 所述的聚甲醛组合物，其特征在于，所述润滑剂为酰胺类润滑剂和/或聚乙烯类润滑剂的混合物。

8. 权利要求 1~7 任一项所述聚甲醛组合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

将聚甲醛、钛白粉、润滑剂、主抗氧剂、辅助抗氧剂和炭黑混合后加入双螺杆挤出机，熔融挤出、冷却、造粒，得到聚甲醛组合物。

9. 权利要求 1~7 任一项所述聚甲醛组合物在制备薄壁的聚甲醛制品中的应用。

10. 根据权利要求 9 所述的应用，其特征在于，所述薄壁所指的厚度范围为 1~3mm。

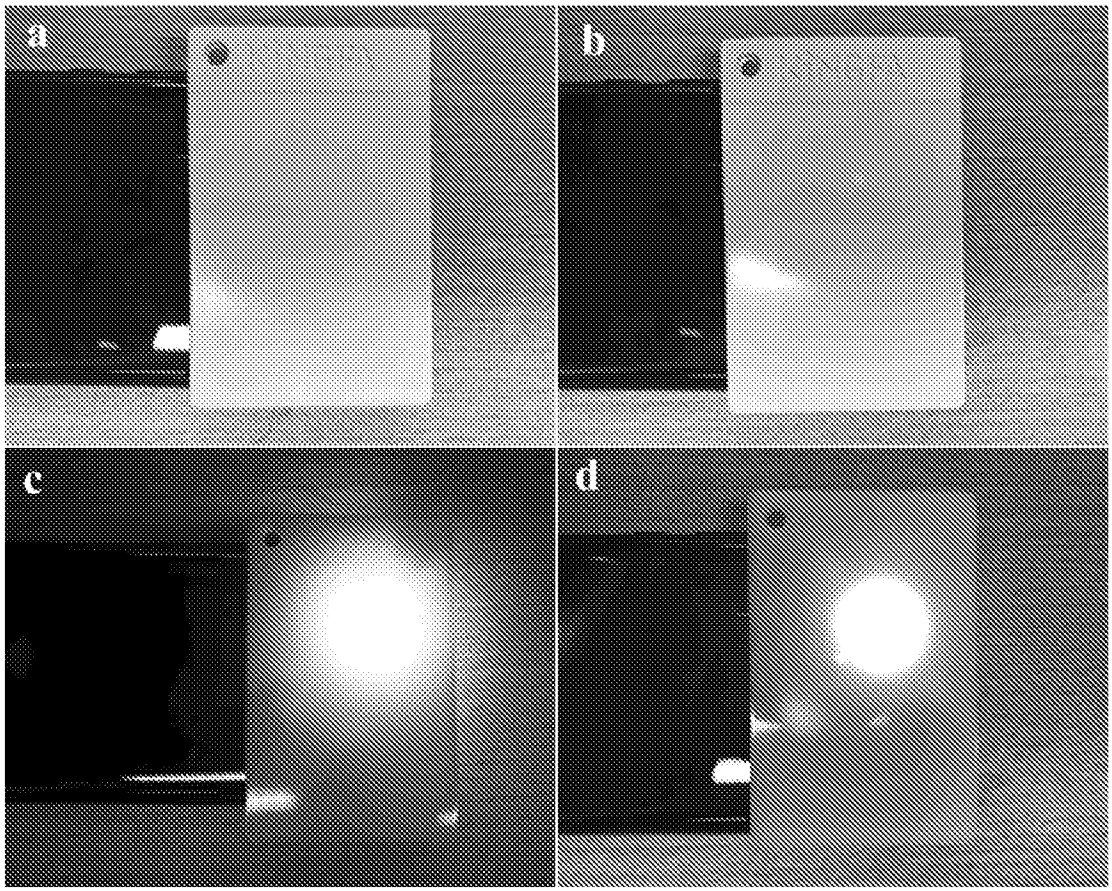


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2020/137746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 59/00(2006.01)i; C08L 23/06(2006.01)i; C08K 13/02(2006.01)i; C08K 3/22(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)

C08L 59/-; C08L 23/-; C08K 13/-; C08K 3/-

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, VEN, CNKI, CNTXT, CNABS, ACS: 聚甲醛, 聚缩醛, 遮光, 阻光, 钛白粉, 氧化钛, 润滑剂, 酰胺, 聚乙烯, 抗氧剂, 炭黑, 碳黑, polyoxymethylene, POM, polyformaldehyde, polyacetal, shading, titanium dioxide, lubricant, amide, polyethylene, PE, antioxidant, carbon black

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112029226 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 04 December 2020 (2020-12-04) claims 1-10	1-10
A	CN 101200570 A (SHANGHAI KINGFATECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD. et al.) 18 June 2008 (2008-06-18) entire document	1-10
A	CN 104371267 A (HENAN ENERGY AND CHEMICAL INDUSTRY GROUP RESEARCH INSTITUTE CO., LTD. et al.) 25 February 2015 (2015-02-25) entire document	1-10
A	CN 103224685 A (SUZHOU SUNWAY POLYMER CO., LTD.) 31 July 2013 (2013-07-31) entire document	1-10
A	CN 109415532 A (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 01 March 2019 (2019-03-01) 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	Date of mailing of the international search report
25 May 2021	**08 June 2021**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2020/137746

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 112029226 A	04 December 2020	None	
CN 101200570 A	18 June 2008	None	
CN 104371267 A	25 February 2015	None	
CN 103224685 A	31 July 2013	None	
CN 109415532 A	01 March 2019	EP 3472233 A1	24 April 2019
		US 2020308465 A1	01 October 2020
		KR 20190014537 A	12 February 2019
		WO 2017221102 A1	28 December 2017

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2020/137746

A. 主题的分类

C08L 59/00(2006.01)i; C08L 23/06(2006.01)i; C08K 13/02(2006.01)i; C08K 3/22(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)

C08L 59/-; C08L 23/-; C08K 13/-; C08K 3/-

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）)

WPI, EPODOC, VEN, CNKI, CNTXT, CNABS, ACS：聚甲醛，聚缩醛，遮光，阻光，钛白粉，氧化钛，润滑剂，酰胺，聚乙烯，抗氧剂，炭黑，碳黑，polyoxymethylene, POM, polyformaldehyde, polyacetal, shading, titanium dioxide, lubricant, amide, polyethylene, PE, antioxidant, carbon black

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 112029226 A (金发科技股份有限公司) 2020年 12月 4日 (2020-12-04) 权利要求1-10	1-10
A	CN 101200570 A (上海金发科技发展有限公司等) 2008年 6月 18日 (2008-06-18) 全文	1-10
A	CN 104371267 A (河南能源化工集团研究院有限公司等) 2015年 2月 25日 (2015-02-25) 全文	1-10
A	CN 103224685 A (苏州旭光聚合物有限公司) 2013年 7月 31日 (2013-07-31) 全文	1-10
A	CN 109415532 A (沙特基础工业全球技术公司) 2019年 3月 1日 (2019-03-01) 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	国际检索报告邮寄日期
2021年 5月 25日	2021年 6月 8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 张娜 电话号码 (86-10) 62084469

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2020/137746

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	112029226	A	2020年 12月 4日	无			
CN	101200570	A	2008年 6月 18日	无			
CN	104371267	A	2015年 2月 25日	无			
CN	103224685	A	2013年 7月 31日	无			
CN	109415532	A	2019年 3月 1日	EP	3472233	A1	2019年 4月 24日
				US	2020308465	A1	2020年 10月 1日
				KR	20190014537	A	2019年 2月 12日
				WO	2017221102	A1	2017年 12月 28日