



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111500056 A

(43)申请公布日 2020.08.07

(21)申请号 202010335233.2

C08K 5/134(2006.01)

(22)申请日 2020.04.24

(71)申请人 上海锦湖日丽塑料有限公司

地址 201106 上海市闵行区华漕镇纪高路
1399号

(72)发明人 刘伟兴 董涵 查超 周霆

(74)专利代理机构 上海段和段律师事务所

31334

代理人 李佳俊 郭国中

(51) Int. Cl.

C08L 77/02(2006.01)

C08L 55/02(2006.01)

C08L 51/00(2006.01)

C08L 35/06(2006.01)

C08L 83/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS合金及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS合金及其制备方法,包括以下重量份含量的各组分:PA树脂:40~80,ABS树脂:15~55,相容剂:2~5,耐刮擦剂:0.5~10,抗氧剂:0.1~2,润滑剂:0.1~2;所述合金的制备方法包括如下步骤:(a)将PA树脂、ABS树脂、耐刮擦剂、相容剂、抗氧剂和润滑剂加入混合搅拌机中进行混合;(b)将步骤a所得混合物通过双螺杆挤出机共混造粒,经过熔融挤出,造粒即得到PA/ABS合金。与现有技术相比,本发明使用了芳香族物质作为PA/ABS的耐刮擦剂,由于这种耐刮擦剂接枝了反应性官能团,提高表面硬度和耐刮擦性的同时增加了与PA/ABS的相容性。

1. 一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS的合金,其特征在于,该合金包括以下重量份含量的各组分:

| | |
|--------|---------|
| PA 树脂 | 40~80, |
| ABS 树脂 | 15~55, |
| 耐刮擦剂 | 0.5~10, |
| 相容剂 | 2~5, |
| 抗氧化剂 | 0.1~2, |
| 润滑剂 | 0.1~2。 |

2. 根据权利要求1所述的高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS的合金,其特征在于,所述的PA树脂为常规缩聚的聚酰胺树脂,乌氏粘度计法测得粘度为2.0~3.0。

3. 根据权利要求1所述的高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS的合金,其特征在于,所述的ABS树脂重均分子量为120000~160000,橡胶含量为5~30%,丙烯腈含量为20~30%,苯乙烯含量为40~70%,在220℃/10kg条件下的熔融指数为10~20g/min。

4. 根据权利要求1所述的高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS的合金,其特征在于,所述的耐刮擦剂为芳香族高分子,且其主链接枝了与PA/ABS反应的活性官能团;其中,所述活性官能团的接枝比例为5~10%。

5. 根据权利要求4所述的高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS的合金,其特征在于,所述芳香族高分子选自聚苯硫醚、多聚磷酸、聚酰胺、苯乙烯中的至少一种;所述活性官能团包括马来酸酐和甲基丙烯酸缩水甘油酯中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS的合金,其特征在于,所述的相容剂为带有环氧基团、马来酸酐基团的共聚物中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS的合金,其特征在于,所述的抗氧化剂为四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八烷醇酯、三(2,4-二叔丁基)亚磷酸苯酯或双十八烷基季戊四醇双亚磷酸酯中的一种或几种。

8. 根据权利要求1所述的高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS的合金,其特征在于,所述的润滑剂为硅油、硅酮粉、石蜡、硬脂酸、硬脂酸丁酯、油酰胺或乙撑双硬脂酰胺中的一种或几种。

9. 一种根据权利要求1所述的高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS合金的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(a) 将PA树脂、ABS树脂、耐刮擦剂、相容剂、抗氧化剂和润滑剂加入混合搅拌机中进行混合;

(b) 将步骤(a)所得混合物通过双螺杆挤出机共混造粒,经过熔融挤出,造粒即得到PA/ABS合金。

10. 根据权利要求9所述的高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS合金的制备方法,其特征在于,步骤(a)中,所述混合搅拌机转速为100~300r/min,混合10~30min;

步骤(b)中,所述熔融挤出的温度为170~230℃,螺杆转速为200~500rpm,压力为2~

3MPa。

一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料领域,涉及一种高表面硬度高耐刮擦性的PA/ABS合金及其制备方法,尤其是涉及一种高分子耐刮擦剂和使用该耐刮擦剂提高PA/ABS表面硬度和耐刮擦性的制备方法。

背景技术

[0002] PA/ABS合金具有优异的力学性能和热性能,应用在汽车、家电、数码产品等领域,具有优异的表面光泽和质感。但是PA/ABS表面硬度低,一般铅笔硬度只有B,耐刮擦性差,很容易在制件表面留下划痕,尤其对于汽车内饰的PA/ABS来讲,由于经常碰触,耐刮擦性更是评估材料好坏的重要因素之一。

[0003] 以前的专利都只是通过加入单独加入PMMA或者硅系润滑剂,利用PMMA的高硬度和硅系润滑剂降低表面摩擦系数的方法来提高耐刮擦性。如公开专利CN107987523A公开了一种添加PMMA的方法提升PA/ABS材料的耐刮性能;如中国专利CN101463188B公开了一种使用聚甲基丙烯酸甲酯提高PA的表面硬度和耐刮擦性,替代PA/ABS合金材料。这些方法虽然在一定程度上能够提高其表面硬度和材料的耐刮擦性能,但提高效果不明显,对于PA产品相容性还存在很大的问题,材料性能下降比较明显。

发明内容

[0004] 针对现有技术的缺陷,本发明的目的在于提供一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS合金及其制备方法。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0006] 本发明提供了一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS的合金,该合金包括以下重量份含量的组分:

| | | |
|--------|--------|---------|
| [0007] | PA 树脂 | 40~80, |
| | ABS 树脂 | 15~55, |
| | 耐刮擦剂 | 0.5~10, |
| [0008] | 相容剂 | 2~5, |
| | 抗氧化剂 | 0.1~2, |
| | 润滑剂 | 0.1~2。 |

[0009] 优选地,所述的PA树脂为常规缩聚的聚酰胺树脂,乌氏粘度计法测得粘度为2.0~3.0。

[0010] 优选地,所述的ABS树脂重均分子量为120000~160000,橡胶含量为5~30%,丙烯腈含量为20~30%,苯乙烯含量为40~70%,在220℃/10kg条件下的熔融指数为10~20g/min。

[0011] 优选地,所述的耐刮擦剂为芳香族高分子,重均分子量为80000~120000,更优选为

含苯环的高分子,且其主链接枝了与PA/ABS反应的活性官能团;其中,所述活性官能团的接枝比例为5-10%。

[0012] 优选地,所述芳香族高分子选自聚苯硫醚(PPS)、多聚磷酸(PPA)、聚酰胺(PA)、苯乙烯中的至少一种;所述活性官能团包括马来酸酐和甲基丙烯酸缩水甘油酯中的至少一种。

[0013] 更优选地,所述耐刮擦剂选自苯乙烯-丙烯腈接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(SAN-g-GMA)、PPA-g-MAH、PA6T(聚对苯二甲酰己二胺)-g-MAH中的至少一种。

[0014] 本发明通过添加耐刮擦剂,可以有效改善材料的物性以及耐刮擦性能。不接枝活性官能团的产品效果较差,产品的物性下降比较明显。且耐刮擦剂的分子量太低会造成材料的物性下降明显。

[0015] 优选地,所述的相容剂为带有环氧基团、马来酸酐基团的共聚物中的一种或几种。更优选为甲基丙烯酸/丙烯腈/苯乙烯共聚物、丙烯酸/马来酸酐类共聚物或者丙烯腈-苯乙烯共聚物-功能化马来酸酐中的一种或几种。

[0016] 优选地,所述的抗氧化剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八烷醇酯、三(2,4-二叔丁基)亚磷酸苯酯或双十八烷基季戊四醇双亚磷酸酯中的一种或几种;

[0017] 优选地,所述的润滑剂为硅油、硅酮粉、石蜡、硬脂酸、硬脂酸丁酯、油酰胺或乙撑双硬脂酰胺中的一种或几种。更优选为硅油、硅酮粉、季戊四醇酯、乙撑双硬脂酰胺中的一种或几种。

[0018] 本发明还提供了一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS合金的制备方法,包括以下步骤:

[0019] (a) 将PA树脂、ABS树脂、耐刮擦剂、相容剂、抗氧化剂和润滑剂加入混合搅拌机中进行混合;

[0020] (b) 将步骤(a)所得混合物通过双螺杆挤出机共混造粒,经过熔融挤出,造粒即得到PA/ABS合金。

[0021] 优选地,步骤(a)中,所述混合搅拌机转速为100~300r/min,混合10~30min;

[0022] 步骤(b)中,所述熔融挤出的温度为170~230℃,螺杆转速为200~500rpm,压力为2~3MPa。

[0023] 与现有技术相比,本发明具有如下的有益效果:

[0024] 1、本发明选择接枝活性官能团的芳香族物质作为耐刮擦剂,芳香族物质具有高表面硬度,注塑时能提高材料表面硬度和耐刮擦性。

[0025] 2、本发明通过选择接枝活性官能团的芳香族物质作为耐刮擦剂,其主链接枝的活性官能团能够与PA/ABS反应,提高材料的相容性,达到更好的耐刮擦效果而不致分层。

[0026] 3、本发明通过各组分的特定组合,制备得到了铅笔硬度达H以上、耐摩擦划痕等级在0.7以下、洛氏硬度在120以上的高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS合金。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术

人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0028] 以下对比例和实施例使用的原料具体为:

[0029] PA树脂为东丽的PA6 1017,其粘度为2.5;

[0030] ABS树脂为高桥石化的ABS3453,其重均分子量为10w,橡胶含量为14%,丙烯腈含量为26%,苯乙烯含量为60%,在220℃/10kg条件下的熔融指数为10g/min;

[0031] 相容剂为中石化的SMA218;

[0032] 耐刮擦剂为日之升制备的苯乙烯-丙烯腈接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯SAN-g-GMA;其重均分子量为8w,接枝率为2%;

[0033] 抗氧化剂为BASF公司的IRGANOX 1010;

[0034] 润滑剂为晨光GM-100硅酮粉。

[0035] 实施例1-4

[0036] 实施例1-4提供了一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS合金,其各组分及重量份数如表1所示。所述制备方法如下:

[0037] 将PA,ABS,耐刮擦剂,相容剂,抗氧化剂、润滑剂在转速为100~300r/min的高速混合机中混合10-30min,将混合均匀后的物料加入双螺杆挤出机熔融共混挤出,控制挤出温度为170~230℃,螺杆转速为200~500rpm,压力为2~3MPa,经过水下切粒烘干后得到产品。

[0038] 对比例1

[0039] 对比例1提供了一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS合金,其各组分及重量份数如表1所示。所述制备方法与实施例1相同。

[0040] 对比例2

[0041] 对比例2提供了一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS合金,其各组分及重量份数如表1所示。所述制备方法与实施例3相同。

[0042] 表1

| 组分 | 对比例1 | 对比例2 | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 实施例4 |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| PA树脂 | 50 | 70 | 50 | 50 | 70 | 70 |
| ABS树脂 | 45 | 25 | 45 | 40 | 25 | 20 |
| 相容剂 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 耐刮擦剂 | / | / | 1 | 10 | 1 | 10 |
| 抗氧化剂 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 润滑剂 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |

[0044] 注:表1中“/”表示不含该组分

[0045] 实施例5

[0046] 一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS合金的制备方法,该方法是将1017型PA树脂80重量份,ABS3453树脂15重量份,SMA218相容剂5重量份,耐刮擦剂0.5重量份,3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八烷醇酯抗氧化剂2重量份,二甲基硅油润滑剂2重量份在高速混合机混合均匀,将混合均匀后的物料加入双螺杆挤出机熔融共混挤出,控制挤出温度为230~270℃,螺杆转速为200~500rpm,压力为2~3MPa,经过水下切粒烘干后得到产品。

[0047] 实施例6

[0048] 本实施例与实施例3基本相同,不同之处在于使用了新会美达公司2500型PA6树脂(其粘度为2.5),制备得到一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS合金。

[0049] 实施例7

[0050] 本实施例与实施例2基本相同,不同之处在于使用了新会美达公司2500型PA树脂及奇美公司PA-757型ABS树脂,制备得到了一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS树脂。

[0051] 实施例8

[0052] 一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS合金的制备方法,该方法是将2500型PA树脂40重量份,ABS3453树脂15重量份,SMA218相容剂2重量份,耐刮擦剂1.5重量份,IRGANOX 1010抗氧剂0.1重量份,二甲基硅油润滑剂0.1重量份在高速混合机混合均匀,将混合均匀后的物料加入双螺杆挤出机熔融共混挤出,控制挤出温度为230~270℃,螺杆转速为200~500rpm,压力为2~3MPa,经过水下切粒烘干后得到产品。

[0053] 实施例9

[0054] 本实施例与实施例2基本相同,不同之处在于本实施例采用聚苯硫醚接枝马来酸酐(重均分子量为12W,接枝比例为2%)作为耐刮擦剂,制备得到了一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS树脂。

[0055] 实施例10

[0056] 本实施例与实施例2基本相同,不同之处在于本实施例采用聚酰胺接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(重均分子量为5W,接枝比例为3%)作为耐刮擦剂,制备得到了一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS树脂。

[0057] 对比例3

[0058] 本对比例提供了一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS合金的制备方法,与实施例1基本相同,不同之处仅在于:本对比例采用的耐刮擦剂为PE-g-SAN。

[0059] 对比例4

[0060] 本对比例提供了一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS合金的制备方法,与实施例1基本相同,不同之处仅在于:本对比例采用的耐刮擦剂为PA6-g-GMA,其重均分子量为2.3W。

[0061] 对比例5

[0062] 本对比例提供了一种高表面硬度高耐刮擦性PA/ABS合金的制备方法,与实施例1基本相同,不同之处仅在于:本对比例采用的PA树脂为PA66,其粘度为5.0。

[0063] 性能检测:

[0064] 将上述对比例和实施例制备的组合物粒子充分干燥后,注塑成140*90*3mm的样板和硬度块进行各项性能测试。

[0065] 表2

| | | | | | | | | |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|
| 性能 | 对比例 1 | 对比例 2 | 对比例 3 | 对比例 4 | 对比例 5 | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 |
| 铅笔硬度 | B | B | B | B | B | H | 2H | H |
| 耐摩擦划 痕等级 | 1.2 | 1.1 | 1.0 | 1.1 | 1.1 | 0.52 | 0.12 | 0.48 |
| 洛氏硬度 | 116 | 116 | 115 | 116 | 116 | 125 | 140 | 128 |
| [0066] | | | | | | | | |
| 性能 | 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 | |
| 铅笔硬度 | H | H | 2H | 2H | H | H | F | |
| 耐摩擦划 痕等级 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.12 | 0.48 | 0.6 | 0.7 | |
| 洛氏硬度 | 125 | 126 | 135 | 140 | 138 | 130 | 120 | |

[0067] 注：“耐摩擦划痕等级越高，材料耐刮擦性越差。”

[0068] 各对比例及实施例测试结果如表2所示，铅笔硬度采用140*90*3mm的高光板按GB 6739-2006进行测试，耐摩擦划痕根据神龙D42-1172标准，采用2.4kg砝码负载在140*90*3mm高光板来回摩擦后进行灰度评级。

[0069] 对比对比例1和实施例1及实施例2可以发现，加入1份的耐刮擦剂后，材料的铅笔硬度明显提高，从B提高到H，耐刮擦性也有明显改善；而当耐刮擦剂提高到10份后，材料的铅笔硬度升高到2H，材料刮擦后表面几乎不变色，硬度和耐刮擦性有明显提高。

[0070] 本发明具体应用途径很多，以上所述仅是本发明的优选实施方式。应当指出，以上实施例仅用于说明本发明，而并不用于限制本发明的保护范围。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，这些改进也应视为本发明的保护范围。