



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104145013 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 12

(21) 申请号 201380011572. 3 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2013. 02. 21 *C11D 3/37*(2006. 01)
(30) 优先权数据 *C08K 5/42*(2006. 01)
61/604, 070 2012. 02. 28 US *C11D 11/00*(2006. 01)
61/659, 766 2012. 06. 14 US *B29C 47/08*(2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *C11D 1/22*(2006. 01)
2014. 08. 28 *C11D 17/00*(2006. 01)
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/027127 2013. 02. 21
(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/130333 EN 2013. 09. 06
(71) 申请人 沙特基础创新塑料 IP 私人有限责任
公司
地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市
(72) 发明人 罗伯特·罗素·加卢奇
富兰克林·J·埃伦斯贝克
(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240
代理人 余刚 张英

权利要求书4页 说明书31页

(54) 发明名称

用于清洁混合装置以提高聚碳酸酯产量的方法和组合物

(57) 摘要

本发明公开了用于清洁混合装置的方法和组合物,其提高了随后在所述混合装置中生产的聚碳酸酯树脂的产量和质量,同时减少了用于清洁和/或更换所需的时间。使用包括涂覆有烷基芳基磺酸盐水溶液的聚碳酸酯树脂粒料的清洁混合物来净化所述混合装置。

1. 一种清洁用于混合、模制或者挤出含聚碳酸酯树脂的熔融处理设备的清洁混合物，包括：

使用包括 50wt% 至 99.5wt% 的聚碳酸酯树脂粒料和 0.5wt% 至 50wt% 的包含烷基芳基磺酸盐的水溶液的清洁混合物（净化液）来净化所述熔融处理设备，其中，所述烷基芳基磺酸盐以所述溶液的 0.2wt% 至 50wt% 的量存在于所述溶液中，所述溶液具有 6.0 至 7.9 的 pH；

将所述熔融处理设备加热至 250°C 至 380°C 的温度；并且

运行所述设备以在清洁所述熔融处理设备的同时获得净化树脂。

2. 根据权利要求 1 所述的清洁混合物，其中，所述烷基芳基磺酸盐以所述溶液的 5wt% 至 50wt% 存在于所述溶液中。

3. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的清洁混合物，进一步包括：

将芳基磺酸盐表面活性剂涂覆粒料的第一部分进料至所述熔融处理设备中，其中，所述熔融处理设备以 25rpm 至 150rpm 的速率运行；以及

将芳基磺酸盐表面活性剂涂覆粒料的第二部分进料至所述熔融处理设备中，其中，所述熔融处理设备以 150rpm 至 500rpm 的速率运行；

其中，所述涂覆粒料包括具有 6.0 至 7.9 的 pH、10wt% 至 40wt% 的烷基芳基磺酸盐浓度的 1wt% 至 10wt% 磺酸盐水溶液，所述水溶液在 23°C 下具有如通过 ASTM 方法 D445 测量的 20 至 1000 厘泊的粘度。

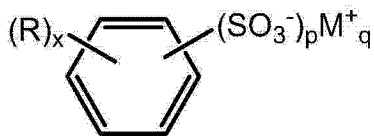
4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的清洁混合物，其中，所述烷基芳基磺酸盐作为具有 6.0 至 7.0 的 pH 并且包含 10wt% 至 40wt% 的所述烷基芳基磺酸盐的水溶液添加到所述清洁混合物中。

5. 根据权利要求 1 所述的清洁混合物，其中，所述烷基芳基磺酸盐以所述溶液的 0.1wt% 至 9wt% 存在于所述溶液中。

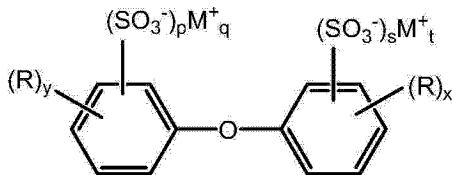
6. 根据权利要求 5 所述的清洁混合物，其中，所述烷基芳基磺酸盐以所述溶液的 0.2wt% 至 5wt% 存在于所述溶液中。

7. 根据权利要求 5-6 中任一项所述的清洁混合物，其中，所述烷基芳基磺酸盐以所述溶液的 0.5wt% 至 5wt% 存在于所述溶液中。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的清洁混合物，其中，所述烷基芳基磺酸盐具有下列结构中的一种：



式 (B)

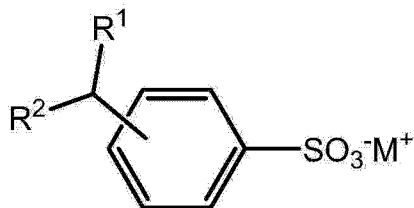


式 (E)

其中,每个 M 是碱金属或者碱土金属阳离子,每个 R 独立地是具有 1 到 36 个碳原子的烷基;x 为 1 到 5;y 为 0 到 5;p 为 1 到 3;q 为 1 到 3;s 为 0 到 3;并且 t 为 0 到 3。

9. 根据权利要求 8 所述的清洁混合物,其中, $x = 1$ 并且 $y = 1$ 。

10. 根据权利要求 8 所述的清洁混合物,所述烷基芳基磺酸盐具有式 (B) 的结构,并且其中,式 (B) 具有下列结构:



式 (F)

其中,M 是碱金属或者碱土金属阳离子; R^1 是包含 5 到 35 个碳原子的烷基基团;并且 R^2 是氢或者包含 1 到 12 个碳原子的烷基基团,其中, R^1 和 R^2 具有不多于 36 个总碳原子。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述烷基芳基磺酸盐是烷基苯磺酸盐。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述净化树脂具有净化之前所述聚碳酸酯树脂 30% 以内的重均分子量 (Mw) 和 100ppm 以下的苯酚端基含量。

13. 根据权利要求 1-12 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述烷基芳基磺酸盐溶液具有 50ppm 以下的羧酸盐、脂肪酸盐、铵盐、胺、碳酸盐、碳酸氢盐、或者它们的混合物。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述熔融处理设备被下列中的至少一种着色剂污染:溶剂绿 3、溶剂绿 28、溶剂绿 38、颜料绿 50、颜料绿 36、溶剂红 52、溶剂红 101、溶剂红 111、溶剂红 135、溶剂红 169、溶剂红 179、溶剂红 207、颜料红 101、分散红 22、还原红 41、溶剂橙 60、溶剂橙 63、分散橙 47、溶剂紫 13、溶剂紫 14、溶剂紫 36、溶剂紫 50、分散紫 26/31、颜料蓝 29、颜料蓝 60、铜酞菁颜料蓝 15.4、分散蓝 73、溶剂蓝 97、溶剂蓝 101、溶剂蓝 104、溶剂蓝 122、溶剂蓝 138、颜料黄 53、颜料黄 138、颜料黄 139、分散黄 201、溶剂黄 33、溶剂黄 114、溶剂黄 93、溶剂黄 98、溶剂黄 163、溶剂黄 160:1、溶剂黄 188、颜料棕 24、氨基酮黑、氧化铬、碳黑、槽法炭黑、颜料黑 6、硫化锌、氧化锌、二氧化钛、以及它们的混合物。

15. 根据权利要求 14 所述的清洁混合物,其中,所述着色剂包括二氧化钛,并且所述二氧化钛被含硅酮化合物钝化并且具有 0.1 至 3.0 微米的颗粒尺寸。

16. 根据权利要求 1-15 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述熔融处理设备是具有 20:1 至 40:1 的长度 / 直径 (L/D) 比、0.5 至 8.0 英寸的螺杆直径的挤出机并且在 250°C 至 380°C 温度下以 50rpm 至 500rpm 的速度运行。

17. 根据权利要求 1-16 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述净化树脂具有 100ppm 以下的卤素。

18. 根据权利要求 1-17 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述清洁混合物中的所述聚碳酸酯树脂粒料具有高于所述熔融处理设备中之前运行的聚碳酸酯树脂至少 10% 的重均分子量 (Mw),其中,采用聚碳酸酯标准品通过 ASTM D5296 测定所述 Mw。

19. 根据权利要求 1-18 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述烷基芳基磺酸盐水溶液在 23°C 下具有如通过 ASTM 方法 D445 测量的 20 至 1000 厘泊的粘度。

20. 根据权利要求 1-19 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述聚碳酸酯树脂粒料是具有 2.0mm 至 6.0mm 平均长度和 0.5mm 至 4.0mm 平均直径的圆柱体。

21. 根据权利要求 1-20 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述聚碳酸酯树脂粒料具有至少一个角面。

22. 根据权利要求 21 所述的清洁混合物,其中,限定所述角面的表面以 60 度至 120 度的角度相交。

23. 根据权利要求 1-22 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述聚碳酸酯树脂粒料具有至少一个角面,并且其中,限定所述角面的所述表面以 80 度至 100 度的角度相交。

24. 根据权利要求 1-23 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述聚碳酸酯树脂粒料具有如通过 ASTM 方法 D1895 测量的 0.5g/cc 至 0.9g/cc 的堆密度。

25. 根据权利要求 1-24 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述聚碳酸酯树脂粒料是双酚 A 均聚物。

26. 根据权利要求 1-10 或者 12-25 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述烷基芳基磺酸盐包含多于一个磺酸根基团。

27. 根据权利要求 1-26 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述烷基芳基磺酸盐的芳基基团是苯基、萘基、联苯基、二苯基醚基团。

28. 根据权利要求 1-27 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述烷基芳基磺酸盐包含碱金属或者碱土金属。

29. 根据权利要求 1-28 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述混合装置具有用于熔体输送的单螺杆。

30. 根据权利要求 1-29 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述混合装置是作为热塑模制机一部分的具有 0.5 至 8.0 英寸螺杆直径的单螺杆挤出机。

31. 根据权利要求 29-30 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述单螺杆是模制机的一部分并且是下列中的至少一种:注塑模制机、吹塑模制机、注塑-吹塑模制机、挤出-吹塑模制机、拉伸-吹塑模制机、气体辅助模制机、液压模制机、机械模制机以及电动模制机。

32. 根据权利要求 1-31 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述混合装置是相互啮合式双螺杆挤出机。

33. 根据权利要求 1-32 中任一项所述的清洁混合物,其中,将所述水溶液添加到熔融处理设备中,之后,添加涂覆有 0.5%至 10%的所述表面活性剂水溶液的聚碳酸酯粒料,并且所述挤出机以 50rpm 至 500rpm 运行。

34. 根据权利要求 1-33 中任一项所述的清洁混合物,其中,将所述水溶液添加到 25rpm 至 150rpm 的所述熔融处理设备中,之后,添加涂覆有 0.5%至 10%的所述烷基芳基磺酸盐水溶液的粒料,并且所述挤出机以 150rpm 至 300rpm 运行。

35. 根据权利要求 1-34 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述熔融处理设备具有多于一个进料入口,并且所述入口定位在距离出口模头最远的所述挤出机的第一个三分之一中,其中,当将所述芳基磺酸盐表面活性剂涂覆粒料进料至距离所述出口模头最远的所述入口中时,距离所述出口模头最近的所述入口关闭。

36. 根据权利要求 1-35 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述熔融处理设备具有多于一个进料入口,并且其中,将所述表面活性剂水溶液涂覆的聚碳酸酯粒料进料至至少一个进料入口中,其中,添加了至少一种着色剂。

37. 一种清洁混合物,包括:烷基芳基磺酸盐、聚碳酸酯树脂粒料以及水,其中,所述混合物具有 6.0 至 7.9 的 pH。

38. 根据权利要求 37 所述的清洁混合物,其中,所述烷基芳基磺酸盐是十二烷基苯磺酸钠。

39. 根据权利要求 37-38 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述烷基芳基磺酸盐以 0.005wt%至 12wt%所述清洁混合物的量存在。

40. 根据权利要求 37-39 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述聚碳酸酯树脂粒料为 70.0wt%至 99.5wt%的所述清洁混合物。

41. 根据权利要求 37-40 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述水以 0.3wt%至 27.0wt%所述清洁混合物的量存在。

42. 根据权利要求 37-41 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述 pH 为 6.0 到 7.0。

43. 根据权利要求 37-42 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述烷基芳基磺酸盐和所述水形成在 23°C 下具有如通过 ASTM 方法 D445 测量的 20 至 1000 厘泊粘度的水溶液。

44. 根据权利要求 37-43 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述聚碳酸酯树脂粒料是具有 2.0mm 至 6.0mm 平均长度和 0.5mm 至 4.0mm 平均直径的圆柱体。

45. 根据权利要求 37-44 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述聚碳酸酯树脂粒料具有如通过 ASTM 方法 D1895 测量的 0.5g/cc 至 0.9g/cc 的堆密度。

46. 根据权利要求 37-45 中任一项所述的清洁混合物,其中,所述聚碳酸酯树脂粒料具有至少一个角面。

47. 根据权利要求 46 所述的清洁混合物,其中,限定所述角面的表面以 60 度至 120 度的角度相交。

48. 根据权利要求 46-47 中任一项所述的清洁混合物,其中,限定所述角面的表面以 80 度至 100 度的角度相交。

用于清洁混合装置以提高聚碳酸酯产量的方法和组合物

技术领域

[0001] 本公开涉及用于清洁用来制备聚碳酸酯和聚碳酸酯共混物的混合装置的方法。这些方法旨在提高清洁方法的速度、提供低树脂降解并且允许更高的整体挤出速率。本公开还涉及在该方法中使用的净化组合物。

背景技术

[0002] 使用熔体传输螺杆的挤出机实现大部分的热塑性树脂容易熔化。挤出机可用于混合、模制、粒化或者形成膜、片或者板型。通常，该挤出机具有热挤出筒和圆筒内旋转的一个或者两个螺杆以通过挤出嘴中的孔压缩、熔化以及挤出树脂。圆筒被分割成几个不同的区，诸如，进料区、转移区、混合区、分散区以及计量区。当这些机器专用于制备单一颜色的单一材料时，其可能非常有效。然而，当使用同一机器制备各种材料和 / 或颜色时，需要更换或者转换材料（即，变换方法）。此外，在在变换方法中，挤出机组合之前的材料 / 颜色和后继的材料 / 颜色。因此，该组合可能不满足理想的规格，例如，成分差异性、丧失清晰度、颜色或者粘度改变、或者某些其他缺陷。此外，变换方法导致材料损失并且降低制备效率。

[0003] 在某种程度上，已经以几种方式解决了这些缺陷。例如，已经使用高粘度或者粘稠树脂替换旧材料。尽管这可能有效，然而，必须将高粘度树脂本身推出机器，从而导致低效。在其他情况下，纤维玻璃固化树脂被用作清洁挤出机的净化化合物。尽管在一些系统中有效，然而，该方法再次产生移除纤维玻璃树脂本身的问题。

[0004] 在其他情况下，在更换过程中，使用羧酸盐、脂肪酸肥皂、铵盐、胺类、醇、醇硫酸盐以及其他化学化合物或者混合物帮助清洁（净化液）挤出机。例如，诸如 WISK® 清洁剂和 TIDE® 清洁剂等常见洗衣店清洁剂（包含醇和羧酸盐）通常用作混合时的净化化合物和片型挤出物。这些清洁剂还可具有 9 到 12 的 pH。

[0005] 然而，当随后材料是聚碳酸酯树脂或者包含聚碳酸酯树脂的共混物时，不能有效使用该等化学化合物。由于酸或者基底的接触效应，聚碳酸酯非常易于降解，诸如，颜色改变（即，颜色形成）、损失分子量、减少化学和机械性能、和 / 或表面外观缺陷（例如，模制部分开裂）。使用羧酸盐、脂肪酸肥皂、铵盐以及胺类导致产生的聚碳酸酯材料降解。即使少量的该不合适材料，诸如，高（大于 9.0）pH 清洁剂，保留在进料器或者挤出机中，聚碳酸酯（PC）树脂用于清洁机器并且新聚碳酸酯降解，并且熔体粘度下降。还可能产生泡沫。因此，除净化过程中机器生产时间损失之外，新聚碳酸酯材料存在降解，从而降低其实用性。换言之，除使 PC 净化树脂降解之外，包含该类材料本身的清洁剂称为随后聚碳酸酯材料的污染源。

[0006] 因此，存在使螺杆熔化处理机器在短时间期限内从一种材料快速更换至包含聚碳酸酯的材料的方法和组合物需要，且不存在聚合物降解。理想上，该方法 / 组合物可用于清洁各种污染物，特别是着色剂，诸如，碳黑、二氧化钛、蒽醌以及基于酞菁染料的颜料和染料。

发明内容

[0007] 本公开涉及一种发现,即,在清洁混合装置时,在清洁混合物中结合粒化聚碳酸酯使用烷基芳基磺酸盐非常有效。清洁时间出人意料的加快,存在更低降解度的聚碳酸酯树脂,并且能够实现更高速率的挤出。

[0008] 实施方式中公开的是一种清洁用于混合、模制或者挤出包含聚碳酸酯的树脂的融化方法设备的方法。使用包括从 50 重量百分数至 99.5 重量百分数 (wt%) 的聚碳酸酯树脂粒料和从 0.5wt% 至 50wt% 液体或者的清洁混合物 (净化混合物) 或者包含烷基芳基磺酸盐的水溶液净化熔融处理设备。清洁 / 净化混合物可具有 6.0 至 7.9 的 pH。在其他情况下, pH 可以从 6.5 至 7.5, 或者在其他情况下, pH 可以具有从 6.0 至 6.9 的微酸性。将熔融处理设备加热至 250 摄氏度至 380 摄氏度 (°C) 的温度。然后, 在该设备中运行清洁混合物。挤出之后 (从清洁混合物中的粒料形成的) 产生的 PC 净化树脂可具有净化之前 30% 聚碳酸酯树脂粒料和 100 百万重量份 (ppm) 以下苯酚端基含量内的重均分子量 (Mw)。在该设备中运行净化混合物之后, 可进一步使用包括聚碳酸酯树脂、而不包含烷基芳基磺酸盐添加剂的清洁树脂清洁该设备。

[0009] 实施方式中还公开了一种用于清洁包含聚合残留物的混合装置的方法。该混合装置与包括聚碳酸酯树脂粒料和烷基芳基磺酸盐 (作为溶液或者液体提供) 中的至少一种的清洁混合物接触。然后, 在混合装置中运行清洁混合物, 以移除着色剂、阻燃剂、冲击改性剂等形式的聚合残留物,

[0010] 还公开了一种包括烷基芳基磺酸盐、聚碳酸酯树脂粒料以及水的清洁混合物。

[0011] 下面具体描述这些以及其他非限制性特征。

具体实施方式

[0012] 通过参考本发明中包括的细节实施方式和实施例的下列细节描述, 可以更容易理解本公开。在下列说明书和紧随其后的权利要求中, 参考了被定义为具有下列意义的许多术语。

[0013] 除非上下文另有明确指示, 否则, 单数形式“一个”和“该”包括复数所指物。

[0014] 如在说明书和权利要求中使用的, 术语“包括”可包括实施方式“由... 组成”和“基本由... 组成”。

[0015] 本说明书和本说明书中的权利要求中的数值, 特别是当其涉及聚合物或者聚合物组合物时, 反映可包含各种不同特征聚合物的组合物的平均值。而且, 除非指示相反, 否则, 数值应当被理解为包括与减少至重要附图的同一标号相同的数值以及不用于小于本申请中所描述的类型常规测量技术的实验误差以测定该值的所述值的数值。

[0016] 本发明中公开的所有范围包括所述端点并且可独立组合 (例如, “从 2 克到 10 克”的范围包括端点、2 克和 10 克、以及所有中间值)。本发明中公开的范围端点和任何值并不局限于精确范围或者值, 其不足以精确至包括近似于这些范围和 / 或值的值。

[0017] 如此处使用的, 近似性语言可用于修饰变化的任何量化表示, 而不致使所述的基本功能发生变化。因此, 在某些情况下, 诸如“基本”等术语修饰的值可不局限于所规定的精确值。至少在一些情况下, 近似性语言可对应于用于测量该值的仪器的精确度。

[0018] 使用标准命名法描述化合物。例如, 任一指示基团未取代的任一位置被理解为其

具有所指示键填充的化合价或者卤素原子。不在两个字母或者符号之间的虚线 (“-”) 用于指示取代基的附接点。例如,通过羰基的碳附接醛基基团 -CHO。

[0019] 术语“烷基”指由不包括碳和氢组成的原子的线性或者支化阵列。该原子阵列可包括单键、双键、或者三键(通常被称之为烷烃、烯烃或者炔烃)。可以取代或者不取代烷基基团(即,替换一个或者多个氢原子)。示例性烷基基团,包括但不限于甲基、乙基以及异丙基。

[0020] 术语“芳基”指具有至少一个化合价兵器包括至少一种芳族基团的原子阵列。原子阵列可包括诸如硫和氧等杂原子或者可由不包括碳和氢的组成。不取代芳族基团。示例性芳族基团,包括但不限于苯基、萘基、联苯基以及二苯基醚。

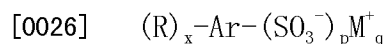
[0021] 在上述定义中,术语“取代”指被另一官能基团(诸如,烷基、卤素、-OH、-CN、-NO₂、-COOH等)取代的命名自由基上的至少一种卤素原子。

[0022] 已知烷基芳基磺酸盐可用于清洁或者净化混合装置。通常,该等装置用于混合、模制、或者挤出树脂。在清洁/净化之后,该装置可用于随后聚碳酸酯树脂的处理,而不使聚碳酸酯树脂降解。

[0023] 在实施方式中,用于清洁/净化所使用的清洁混合物/净化混合液包括烷基芳基磺酸盐、至少一种聚碳酸酯树脂粒料以及水。清洁混合物具有 6.0 至 7.9 的 pH。清洁混合物不包括(即,包含 50ppm 以下的)羧酸盐、脂肪酸盐、铵盐、胺类、碳酸盐以及碳酸氢盐。通过混合装置可运行清洁混合物以移除该装置中存在的聚合残留物、污染物或者着色剂。

[0024] 包含本发明中所描述的液体和粒料的清洁混合物可作用于任何类型混合装置的净化溶液,包括混合挤出机、片膜挤出机、模制机、以及用于熔化处理聚碳酸酯的任何其他装置。在诸如挤出机等螺杆传输连续的熔融处理设备中,包括混合设备、熔体泵、注塑模制机、挤出机(诸如,膜挤出机、片挤出机以及异型挤出机)以及吹塑模制机,本公开的净化方法特别有用。在相互啮合双螺杆挤出机中,清洁混合物特别有效。此处,术语“混合装置”用于指在处理聚碳酸酯时使用的任何该装置。在一些情况下,熔化处理装置是具有从 20:1 至 40:1 的螺杆长度/直径(L/D)比和从 0.5 至 8.0 英尺的螺杆直径的单螺杆或者双螺杆挤出机。在其他情况下,熔化处理装置是作为热塑模制机一部分的具有 0.5 至 8.0 英寸螺杆直径的单螺杆挤出机。在其他情况下,单螺杆熔化处理装置是为下列中至少一种的模制机:注塑模制机、吹塑模制机、注塑-吹塑模制机、挤出-吹塑模制机、拉伸-吹塑模制机、气体辅助模制机、液压模制机、机械模制机、以及电动模制机。

[0025] 烷基芳基磺酸盐可具有式(A)的整体结构:



[0027] 式(A)

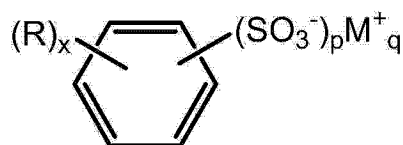
[0028] 其中,各个R具有从1到36个碳原子的独立烷基;x是指示R基团数目并且从1到10的整数;M是碱金属或者碱土金属阳离子;p是磺酸根(sulfonate)基团的数目;并且q是中和磺酸根基团所需的阳离子的数目。在特定实施方式中,p从1到3,并且q也从1到3。磺酸根基团直接键合到芳族环。指示一种烷基基团存在于烷基芳基磺酸盐中。在多种具体实施方式中,指示一种烷基基团包含从6到36个的碳原子。

[0029] 烷基芳基磺酸盐通常包含一种或者多种碱金属或者碱土金属阳离子。示例性阳离子包括钠(Na⁺)、钾(K⁺)、镁(Mg²⁺)、钙(Ca²⁺)以及它们的混合物。同样,磺酸盐可包含一个、

两个、三个、或者更多个磺酸根基团。

[0030] 在实施方式中,磺酸盐的芳基基团是苯基、萘基、联苯基、或者二苯基醚基团。下面将具有这些芳基基团的盐描述为式 (B)、式 (C)、式 (D), 以及式 (E) :

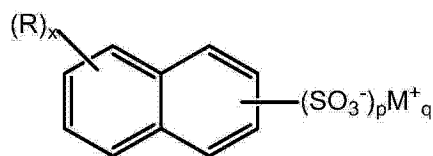
[0031]



式 (B)

[0032] 烷基苯磺酸盐

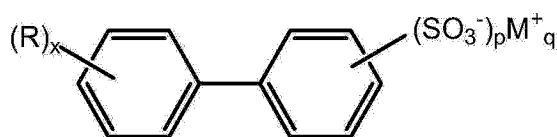
[0033]



式 (C)

[0034] 烷基萘磺酸盐

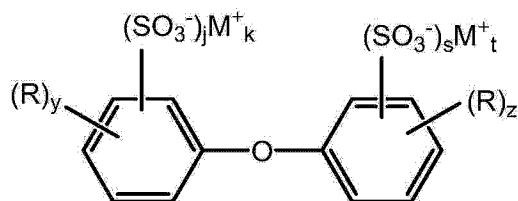
[0035]



式 (D)

[0036] 烷基联苯磺酸盐

[0037]



式 (E)

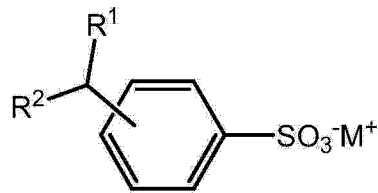
[0038] 烷基二苯醚磺酸盐

[0039] 其中,之前描述了 R、M、p、以及 q ; y+z 从 1 到 5 ; 并且 j+s 从 1 到 5。在特定实施方式中, y = 0 并且 s = 0, 即, 在式 (E) 中, 烷基基团和磺酸根基团在各自分离的环上。

[0040] 在式 (B) 的具体实施方式中, p = q = 1。在式 (E) 的具体实施方式中, j = k = s = t = 1 并且 y = z。

[0041] 在具体实施方式中, 烷基芳基磺酸盐是烷基苯磺酸盐。磺酸盐可具有式 (F) 的结构 :

[0042]



式 (F)

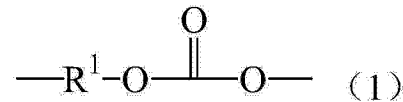
[0043] 其中, M 是碱金属或者碱土金属阳离子; R¹ 是包含从 5 到 35 个碳原子的烷基基团; 并且 R² 是卤素或者包含从 1 到 12 个碳原子的烷基基团, 且 R¹ 和 R² 具有不多于 36 个的总碳原子。在一些情况下, 优选为这种类型的支化烷基芳基磺酸盐, 因为如果将净化的清洁溶液成分送入标准的废水处理设施, 烷基支化容易发生更多生物降解。在具体实施方式中, 烷基芳基磺酸盐是十二烷基苯磺酸钠。

[0044] 通常, 将烷基芳基磺酸盐添加到清洁混合物中作为 (基于水溶液的重量) 包含 0.2wt% 至 50wt% 磺酸盐的水溶液, 具体地, 0.5wt% 至 50wt%, 更具体地, 5wt% 至 50wt%, 甚至更具体地, 10wt% 至 40wt%, 仍更具体地, 20wt% 至 35wt%。水溶液可具有 6.0wt% 至 7.9 的 pH, 在其他情况下, 6.0 至 7.0, 或者 6.0 至 6.9 (即, 微酸性)。可将烷基芳基磺酸盐添加到清洁混合物中作为 (基于水溶液的重量) 包含 0.005wt% 至 12wt% 磺酸盐的水溶液, 在制备烷基芳基磺酸盐时, 应注意防止过中和。过中和将导致 7.0 以上的 pH, 在某些情况下, 高于 7.9。在一些情况下, 用于形成用来中和烷基芳基磺酸的盐的基本量在化学计量上应小于烷基芳基磺酸。例如, 应将烷基芳基磺酸中和至 85.0% 至 99.5%。

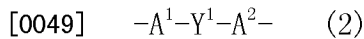
[0045] 清洁混合物 (净化液) 还包括至少一种聚碳酸酯树脂粒料。出于应用之目的, 术语“粒料”应被解释为参考具有最小长度 (至少 2 毫米 (mm) 的至少一种直径) 的固体材料。相反, “粉末”具有 2mm 任一直径的最大长度。通过包括使用标尺或者卡尺对粒料的代表性基团的物理测量的任一常规方法可测量粒料尺寸。例如, 通过使用 ASTM 方法 D1921 的已知尺寸的网孔或者网屏筛选粒料也可测量粒料尺寸。当参考变化尺寸的聚碳酸酯固体混合物时, 如果至少 90% 的混合物保留在 10 网孔 (2.0mm) 网屏上, 且没有保留同等程度的粉末, 则混合物被视为由粒料制成。聚碳酸酯粒料具有大于粉末的高堆密度。在一些情况下, PC 粒料堆密度 (bulk density) 为从 0.50 克 / 平方厘米至 0.90 克 / 平方厘米 (g/cc)。在已知的任何各种方法中可测量堆密度, 例如, ASTM D1895 测试方法 B 和 C。粒料可以是任一形状或者形式。例如, 粒料可以为圆柱体形状、立方体形状、半球形状卵形体形状、块形状、矩形形状、角锥体形状、平行四边形形状、或者不规则的角形状。在一些情况下, 粒料为平均 2mm 至 6mm 长和 0.5mm 至 4mm 直径的圆柱体。在其他情况下, 粒料可以由具有 10mm 最大直径的再研磨片材或者再研磨的模制品 (包括消费后再研磨的片材和制品)。在一些情况下, 益于将小粒料和大粒料一起混合。在其他情况下, 益于具有至少一个锐角面 (例如, 立方体和圆柱体) 而非球体或者卵形体的粒料。在另一情况下, 净化材料具有至少一个角面 (angular face), 其中, 限定该角面的表面以 60 度至 120 度的角度相交。在其他情况下, 净化材料具有一个角面, 其中, 表面以 80 度至 100 度的角度相交。

[0046] 如此处使用的, 术语“聚碳酸酯”和“聚碳酸酯树脂”指具有式 (1) 中重复结构碳单元的聚合物:

[0047]

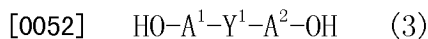


[0048] 其中, R^1 基团总数目的至少 60% 是芳族有机自由基, 并且其余量是脂肪族、脂环族、或者芳族自由基。酯单元 ($-\text{COO}-$) 不被视为碳酸酯单元, 并且碳酸酯单元不被视为酯单元。在一种实施方式中, 各个 R^1 均是芳族有机自由基, 例如, 式 (2) 中的自由基:



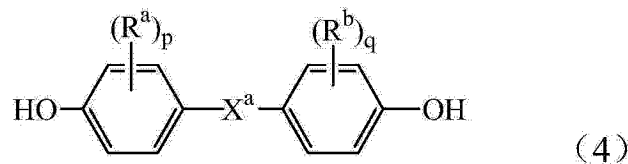
[0050] 其中, A^1 和 A^2 中的每个均是单环二价芳基自由基, 并且 Y^1 是具有将 A^1 与 A^2 分离的一个或者两个原子的桥接自由基。在示例性实施方式中, 一个原子将 A^1 与 A^2 分离。这种类型自由基的示出性非限制实施例是 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O}_2)-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、亚甲基、环己基-亚甲基、2-[2.2.1]-双环亚庚基、亚乙基、异丙叉基、新亚戊基、亚环己基、环十五叉基、环十二烷叉基、以及金刚烷叉基。桥接自由基 Y^1 可以是烃基基团或者饱和烃基基团, 诸如, 亚甲基、环十二烷叉基、或者异丙叉基。

[0051] 通过具有式 $\text{HO}-\text{R}^1-\text{OH}$ 的二羟基化合物的界面反应可生产聚碳酸酯, 其中, R^1 定义如上。适合于界面反应的二羟基化合物包括式 (A) 中的二羟基化合物以及式 (3) 中的二羟基化合物。



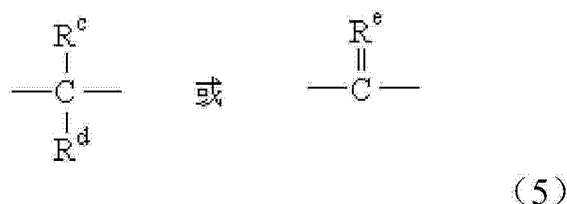
[0053] 其中, Y^1 、 A^1 以及 A^2 如上所述。还包括通式 (4) 中的双酚化合物:

[0054]



[0055] 其中, R^a 和 R^b 各自代表卤素原子或者单价烃基基团并且可以相同或者不同; p 和 q 是 0 到 4 各自独立的整数; 并且 X^a 代表式 (5) 中基团的一种:

[0056]



[0057] 其中, R^c 和 R^d 各自独立代表卤素原子或者单价线性或者环烃基基团, 并且 R^e 是二价烃基基团。

[0058] 由式 (3) 表示的这些类型的双酚化合物的具体实施例包括 1, 1-二(4-羟苯基)甲烷、1, 1-二(4-羟苯基)乙烷、2, 2-二(4-羟苯基)丙烷(以下称之为“双酚 A”或者“BPA”)、2, 2-二(4-羟苯基)丁烷、2, 2-二(4-羟苯基)辛烷、1, 1-二(4-羟苯基)丙烷、1, 1-二(4-羟苯基)正-丁烷、2, 2-二(4-羟基-1-甲基苯基)丙烷、1, 1-二(4-羟基-叔-丁基苯基)丙烷、以及 2-苯基-3, 3-二(4-羟苯基)苯并吡咯酮(“PPPBP”)。还可使用包括上述二羟基化合物中的至少一种的组成。

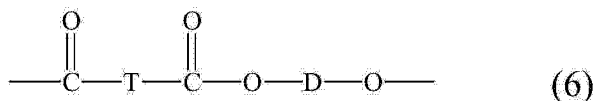
[0059] 还可使用支化聚碳酸酯以及线性聚碳酸酯和支化聚碳酸酯的共混物。通过在聚合

过程中添加支化剂可制备支化聚碳酸酯。支化剂包括多官能有机化合物,即,包含选自于羟基、羧基、酸酐、卤甲酰基以及上述官能基团的至少三种官能基团。具体实施例包括偏苯三酸、偏苯三酸酐、偏苯三酰氯、三-对-羟基苯基乙烷 (THPE)、靛红-二-苯酚、三-苯酚 TC(1,3,5-三((对-羟苯基)异丙基)苯)、三-苯酚 PA(4(4(1,1-二(对-羟苯基)-乙基) α , α -二甲基苄基)苯酚)、4-氯甲酰邻苯二甲酸酐、均苯三甲酸、以及苯甲酮四羧酸。可以 0.05wt% 至 2.0wt% 的水平添加支化剂。

[0060] 聚碳酸酯还可以是其中树脂链包含芳基碳酸酯和酯链的共聚物。聚酯碳酸酯可具有芳族和/或脂肪族酯链。从间苯二甲酸、对苯二甲酸或者它们的混合物得到示例性芳族酯单元。二酰氯化物衍生物经常用于结合二-苯酚化合物制备具有光气化作用的该聚酯碳酸酯。在其他情况下,诸如癸二酸、正十二烷酸、二聚酸、或者氢化二聚物等脂肪族二酸用于制备脂肪族聚酯碳酸酯共聚物。

[0061] 此处使用的“聚碳酸酯”和“聚碳酸酯树脂”进一步包括聚碳酸酯的共混物以及包括碳酸酯链单元的共聚物。示例性共聚物是聚酯碳酸酯,也被已知为共聚酯-聚碳酸酯。除式 (1) 中的重复碳酸酯链单元之外,该共聚物进一步包含式 (6) 中的重复单元:

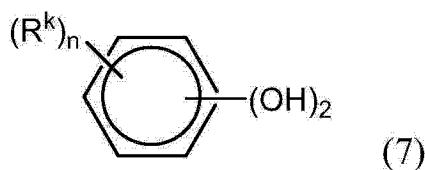
[0062]



[0063] 其中, D 是从二羟基化合物得到的二价自由基,并且可以是例如 C_{2-10} 亚烷基自由基、 C_{6-20} 脂环族自由基、 C_{6-20} 芳族自由基或者聚乙二醇自由基,其中,亚烷基基团包含 2 到 6 个碳原子,具体地,2、3、或者 4 个碳原子;并且 T 是从二羧酸得到的二价自由基并且可以是例如 C_{2-10} 亚烷基自由基、 C_{6-20} 脂环族自由基、 C_{6-20} 烷基芳族自由基或者 C_{6-20} 芳族自由基。

[0064] 在一种实施方式中, D 是 C_{2-6} 亚烷基自由基。在另一实施方式中,从式 (7) 中的芳族二羟基化合物得到 D:

[0065]



[0066] 其中,各个 R^k 是独立的 C_{1-10} 烃基基团,并且 n 从 0 到 4。通常,卤素是溴。可由式 (7) 表示的化合物的实施例包括间苯二酚化合物;取代的间苯二酚化合物,诸如,5-甲基间苯二酚、5-苯基间苯二酚、5-枯基间苯二酚;邻苯二酚;对苯二酚;取代的对苯二酚,诸如,2-甲基对苯二酚、2-叔-丁基对苯二酚、2-苯基对苯二酚、2-枯基对苯二酚、2,3,5,6-四甲基对苯二酚等;或者包括上述化合物中至少一种的组成。

[0067] 可用于制备聚酯的芳族二羧酸的实施例包括间苯二甲酸或者对苯二甲酸、1,2-二(对-羧基苯基)乙烷、4,4'-二羧基二苯基醚、4,4'-双苯甲酸、以及包括上述酸中至少一种的混合物。诸如,1,4-,1,5-,或者2,6-二甲酸中还可以存在包含稠环的酸。具体的二羧酸是对苯二甲酸、间苯二甲酸二甲酸、环己烷二羧酸、癸二酸或者它们的混合物。

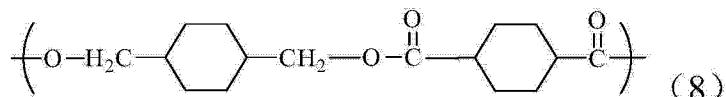
[0068] 在其他实施方式中,在具有聚碳酸酯的共混物中可使用聚(亚烷基对苯二甲酸)。合适的聚(亚烷基对苯二甲酸)的具体实施例是聚(亚乙基对苯二甲酸)(PET)、聚(1,4-亚

丁基对苯二甲酸) (PBT)、聚(亚乙基环烷酸盐) (PEN)、聚(亚丁基环烷酸盐) (PBN)、(聚亚丙基对苯二甲酸) (PPT)、多环己烷二甲醇对苯二甲酸 (PCT)、以及包括上述聚酯中至少一种的组成。还设定了具有从脂肪族二酸和 / 或脂肪族多元醇得到的具有例如 0.5 到 10 重量百分数等少量的单元的上述聚酯来制备共聚酯。

[0069] 还可以使用包括具有其他酯基团的亚烷基对苯二甲酸重复酯单元的共聚物。可使用的酯单元可包括聚合物链中作为独立单元或者作为聚(亚烷基对苯二甲酸)的嵌段存在的不同亚烷基对苯二甲酸单元。该共聚物的具体实施例包括聚(环己烷二亚甲基对苯二甲酸)-共-聚(亚乙基对苯二甲酸), 简称为 PETG, 其中, 聚合物包括大于或者等于 50mol% 的聚(亚乙基对苯二甲酸), 并且简称为 PCTG, 其中, 聚合物包括大于 50mol% 的聚(1,4-环己烷二亚甲基对苯二甲酸)。

[0070] 聚(环亚烷基二酯) 还可包括聚(亚烷基环己烷二甲酸二甲酯)。其中, 具体实施例是聚(1,4-环己烷-二甲醇-1,4-环己烷二甲酸二甲酯) (PCCD), 具有式 (8) 中的重复单元:

[0071]

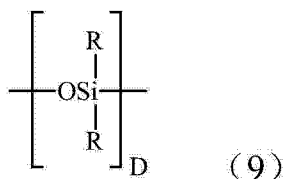


[0072] 其中, 如适用式 (6) 的描述, R^2 是从 1,4-环己烷二甲醇得到的 1,4-环己烷二亚甲基基团, 并且 T 是从环己烷二甲酸二甲酯或者其化学等价物得到的环己烷, 并且可包括顺式异构体、反式异构体、或者包括上述异构体中至少一种的组成。

[0073] 另一示例性共聚物包括聚碳酸酯嵌段和聚二有机硅氧烷嵌段, 也被已知为聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物。例如, 共聚物中的聚碳酸酯嵌段包括如上所述的式 (1) 中的重复结构单元, 其中, R^1 是如上所述的式 (2)。从如上所述的式 (3) 中的二羟基化合物的反应可得到这些单元。

[0074] 聚二有机硅氧烷嵌段包括式 (9) 中的重复结构单元 (此处, 有时被称之为 ‘硅氧烷’)。

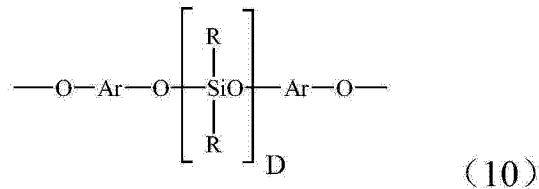
[0075]



[0076] 其中, 每次出现的 R 相同或者不同, 并且是 C_{1-13} 单价有机自由基。例如, R 可以是 C_1-C_{13} 烷基基团、 C_1-C_{13} 烷氧基基团、 C_2-C_{13} 烯基基团、 C_2-C_{13} 烯氧基基团、 C_3-C_6 环烷基基团、 C_3-C_6 环烷氧基基团、 C_6-C_{10} 芳基基团、 C_6-C_{10} 芳氧基基团、 C_7-C_{13} 芳烷基基团、 C_7-C_{13} 芳烷氧基基团、 C_7-C_{13} 烷芳基基团、或者 C_7-C_{13} 烷芳基氧基基团。同一共聚物中可使用上述 R 基团的组成。通常, D 可具有 2 至 1000 的平均值, 具体地, 2 至 505, 更具体地, 10 至 75。当 D 是较低值时, 例如, 40 以下, 可以希望使用相对较大的聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物。相反, 当 D 是较高值时, 例如, 大于 40, 必须使用相对较低量的聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物。

[0077] 在一种实施方式中, 通过式 (10) 中重复结构单元提供聚二有机硅氧烷嵌段。

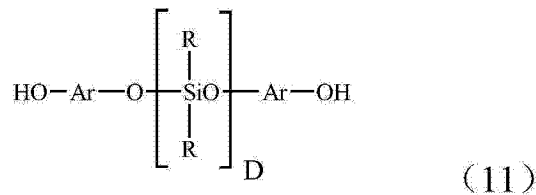
[0078]



[0079] 其中, D 定义如上, 各个 R 均可相同或者不同并且如上定义; 并且 Ar 可以相同或者不同, 并且是取代或者未取代的 C₆-C₃₀ 亚芳基自由基, 其中, 键直接连接到芳族部分。从 C₆-C₃₀ 二羟基亚芳基化合物可得到式 (10) 中的合适 Ar 基团, 例如, 上述式 (3)、(4) 或者 (7) 中的二羟基亚芳基化合物。还可使用包括上述二羟基亚芳基化合物中的至少一种的组成。

[0080] 从下列式 (11) 中的对应二羟基化合物可得到这些单元:

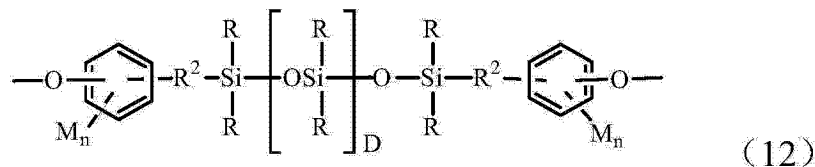
[0081]



[0082] 其中, Ar 和 D 如上所述。例如, 通过二羟基亚芳基化合物与 α, Ω-二乙酰氧基聚二有机硅氧烷在相变条件下反应可获得该式的化合物。

[0083] 在另一实施方式中, 聚二有机硅氧烷嵌段包括式 (12) 中的重复结构单元:

[0084]

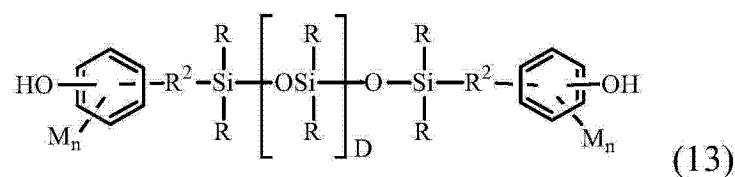


[0085] 其中, R 和 D 如上所述。式 (12) 中的 R² 是二价 C₂-C₈ 脂肪族基团。式 (12) 中的各个 M 可相同或者不同, 并且可以是氰基、硝基、C₁-C₈ 烷硫基、C₁-C₈ 烷基、C₁-C₈ 烷氧基、C₂-C₈ 烯基、C₂-C₈ 烯氧基基团、C₃-C₈ 环烷基、C₃-C₈ 环烷氧基、C₆-C₁₀ 芳基、C₆-C₁₀ 芳氧基、C₇-C₁₂ 芳烷基、C₇-C₁₂ 芳烷氧基、C₇-C₁₂ 烷芳基、或者 C₇-C₁₂ 烷芳基氧基, 其中, 各个 n 是独立的 0、1、2、3 或者 4。

[0086] 在一种实施方式中, M 是烷基基团, 诸如, 甲基、乙基、或者丙基; 烷氧基基团, 诸如, 甲氧基、乙氧基、或者丙氧基; 或者芳基基团, 诸如, 苯基、或者甲苯基; R² 是二亚甲基、三亚甲基、或者四亚甲基基团; 并且 R 是 C₁₋₈ 烷基、卤烷基, 诸如, 三氟丙基、氰基烷基、或者芳基, 诸如, 苯基或者甲苯基。在另一实施方式中, R 是甲基、或者甲基与苯基的混合物。在又一实施方式中, M 是甲氧基, n 是酮, R² 是二价 C₁-C₃ 脂肪族基团, 并且 R 是甲基。

[0087] 从对应的二羟基聚二有机硅氧烷 (13) 可得到这些单元:

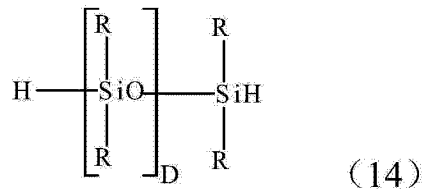
[0088]



[0089] 其中, R、D、M、R²、以及 n 如上所述。

[0090] 通过式 (14) 中氢化硅氧烷之间的铂催化添加剂起作用可制备该二羟基聚硅氧烷,

[0091]

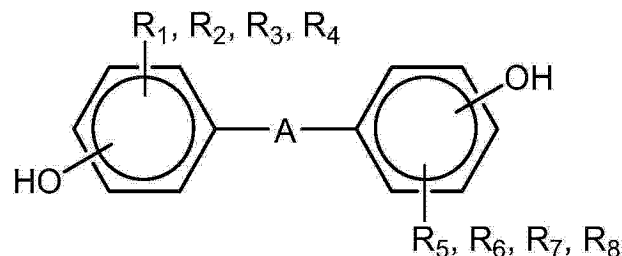


[0092] 其中, R 和 D 如上定义, 并且是脂肪族不饱和一元酚。例如, 合适的脂肪族不饱和一元酚包括丁香酚、2-烷基酚、4-烯丙基-2-甲基苯酚、4-烯丙基-2-苯基苯酚、4-烯丙基-2-叔-丁氧基苯酚、4-苯基-2-苯基苯酚、2-甲基-4-苯基苯酚、2-烯丙基-4,6-二甲基苯酚、2-烯丙基-6-甲氧基-4-甲基苯酚以及 2-烯丙基-4,6-二甲基苯酚。还可使用包括上述中至少一种的混合物。

[0093] 通过本领域中已知的方法可制备合适的聚碳酸酯, 诸如, 界面聚合作用和熔化聚合作用。尽管用于界面聚合作用的反应条件可改变, 然而, 示例性方法通常包括将二羟酚反应物溶解或者分散到水烧碱或者水苛性钾中, 将产生的混合物添加到合适的不溶于水的溶剂介质中, 并且在存在诸如三乙胺或者相变催化剂等合适催化剂时, 在控制 pH (例如, 8 到 10) 条件下使反应物与碳酸酯前驱体接触。通常, 在熔化聚合方法中, 在 Banbury® 混合器、双螺杆挤出机等中存在酯交换催化剂时, 在形成均匀分散的熔化状态下通过使二羟基反应物和二芳基碳酸酯 (诸如, 二苯基碳酸酯) 共同反应可制备聚碳酸酯。通过蒸馏法从熔化反应物移除易挥发的一元酚, 并且聚合物作为熔化残留物被分离。

[0094] 在具体实施方式中, 从具有式 (I) 中结构的二羟基化合物得到聚碳酸酯树脂:

[0095]



式 (I)

[0096] 其中, R_1 至 R_8 各自独立地选自于氢、硝基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基、以及 C_6 - C_{20} 芳基; 并且 A 选自于键、-O-、-S-、 SO_2 -、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳族以及 C_6 - C_{20} 脂环族。

[0097] 在具体实施方式中, 式 (I) 中的二羟基化合物是 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷 (即, 二苯酚-A 或者 BPA)。式 (I) 中的其他示出性化合物包括: 2,2-二(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷、2,2-二(3-叔-丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(3-苯基-4-羟基苯基)丙烷、1,1-二(4-羟基苯基)环己烷、4,4'-二羟基-1,1-二苯基、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基-1,1-二苯基、4,4'-二羟基-3,3'-二辛基-1,1-二苯基、4,4'-二羟基二苯基醚; 4,4'-二羟基二苯基硫醚、以及 1,3-二(2-(4-羟基苯基)-2-丙基)苯。

[0098] 在更具体的实施方式中, 聚碳酸酯树脂是双酚 A 均聚物。根据聚碳酸酯标准, 聚碳

酸酯树脂可具有 15000 到 80000 道尔顿 (Da) 的重均分子量 (Mw), 包括 2000 到 50000 道尔顿的范围。例如, 根据 ASTM 方法 D5296, 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 可测量分子量。聚碳酸酯树脂可以是线性或者支化聚碳酸酯。

[0099] 如上所述, 清洁混合物包括烷基芳基磺酸盐、聚碳酸酯树脂粒料以及水。在一些情况下, 清洁混合物包含 70wt% 至 99.5wt% 的聚碳酸酯 (PC) 树脂粒料与 0.5wt% 至 30wt% 的水溶液 (包括 10wt% 至 40wt% 至少的一种烷基芳基磺酸盐)。因此, 在一些情况下, 当使用 10wt% 的烷基芳基磺酸盐溶液时, 清洁混合物可包括 99.5wt% 的聚碳酸酯粒料、0.05wt% 的烷基芳基磺酸盐以及 0.45wt% 的水 (99.5wt% 的 PC 粒料混合物与 0.5wt% 至 10wt% 的烷基芳基磺酸盐水溶液。当使用 10wt% 的烷基芳基磺酸盐水溶液与 70wt% 的聚碳酸酯粒料时, 清洁混合物可包括 70wt% 的 PC 粒料、3wt% 的磺酸盐以及 27wt% 的水。当清洁混合物包含 40wt% 的磺酸盐水溶液时, 清洁混合物具有 99.5wt% 的 PC 粒料, 清洁混合物可包括 99.5wt% 的 PC 粒料、0.2wt% 的磺酸盐以及 0.3wt% 的水。在具有 70wt% 的 PC 粒料的清洁混合物中使用 40wt% 的磺酸盐水溶液时, 清洁混合物可包括 70wt% 的 PC 粒料、12wt% 的磺酸盐以及 18wt% 的水。因此, 在一些情况下, 使用 10wt% 至 40wt% 磺酸盐水溶液的清洁混合物组合物可改变 99.5wt% 至 70wt% 的聚碳酸酯粒料、0.05wt% 至 12wt% 的烷基芳基磺酸盐以及 0.3wt% 至 27wt% 的水的量。在使用 20wt% 至 30wt% 烷基芳基磺酸盐溶液水溶液的其他情况下, 清洁混合物组合物可改变 99wt% 至 90wt% 的聚碳酸酯粒料、0.2wt% 至 3wt% 的烷基芳基磺酸盐以及 0.7wt% 至 8wt% 的水的量。

[0100] 在具体实施方式中, 清洁混合物基本上由烷基芳基磺酸盐、聚碳酸酯树脂粒料以及水组成。任何杂质 (例如, 羧酸盐、脂肪酸盐、胺类、铵盐、碳酸盐、碳酸氢盐) 以 50ppm 以下的量存在。

[0101] 应当注意, 清洁混合物 (净化液) 可以是在混合装置外部或者混合装置内形成。例如, 在一些实施方式中, 将粒料形式的聚碳酸酯树脂添加到混合装置中。可以将烷基芳基磺酸盐单独添加到挤出机附近或者喉道处的混合装置中作为水溶液。

[0102] 在其中挤出机外部形成净化混合物的情况下, 可以在任何常规混合装置中将聚碳酸酯粒料与烷基芳基磺酸盐水溶液混合。例如, 油漆搅拌器、V 形混合器、转鼓混合器 (诸如, 鼓式转鼓器)、螺条混合器、犁头混合器、桨式混合器、双锥体混合器、垂直锥体螺杆混合器、静态混合器、高强度非稀释混合器、(诸如, 亨舍尔混合器 (Henschel mixer) 等可用于形成净化混合物。将 PC 粒料均匀地涂覆在带烷基芳基磺酸盐溶液的所有侧上。在一些具体情况中, PC 粒料含量为 60wt% to 95wt% 的净化混合物, 并且烷基芳基磺酸盐溶液为 5wt% 至 40wt% 的净化混合物。

[0103] 烷基芳基磺酸盐水溶液的使用增强净化的效用的同时提供使用热熔融处理设备中的易燃性溶剂的优点。制备液体肥皂溶液时使用的水安全并且为环境友好型溶剂。

[0104] 在使用该装置制备第二种不同的树脂之前, 清洁混合物用于清洁或者净化可包含第一种树脂的混合装置。例如, 混合装置首先可用于制备第一种颜色的聚碳酸酯并且现在将被转换至制备第二种不同颜色的聚碳酸酯。混合装置中具有第一种颜色的任何聚合残留物均可污染具有第二种颜色的聚碳酸酯。

[0105] 混合装置与清洁混合物 (净化液) 接触。然后, 通过混合装置运行清洁混合物以移除聚合残留物。通常, 将混合装置加热至 250°C 至 380°C 的温度, 同时运行清洁混合物。混

合装置在清洁过程中可以 50 转 / 分钟至 300 转 / 分钟 (rpm) 的速度运转。在一些情况下,混合装置运行净化混合物 1 分钟至 20 分钟,或者在其他情况下,5 分钟至 15 分钟。如果需要,可以使用清洁混合物开始清洁,之后,通过混合装置运行清洁树脂清洁树脂包含没有任何烷基芳基磺酸盐添加剂的聚碳酸酯树脂。然后,清洁混合物与清洁树脂共同运行,直至没有燃和污染物(例如,着色剂等)。清洁树脂可以是任一尺寸、形状以及来源,例如,粉末、粒料、块、再研磨、或者其任何混合物。包含聚碳酸酯粒料和烷基芳基磺酸盐的液态净化混合物比诸如 WISK 等涂覆在 PC 粒料上的液态商用高 pH(pH 大于 9.0) 清洁剂在更短的时间内有效地清洁挤出机,并且实现该清洁没有任何严重的净化 PC 树脂沉积。从而允许净化树脂再循环。

[0106] 在一些情况下,将液态烷基芳基磺酸盐表面活性剂溶液(没有粒料)添加到熔融处理设备中,通常是单螺杆或者双螺杆挤出机,之后,添加涂覆有 0.5wt% 至 10wt% 水性磺酸盐表面活性剂溶液的聚碳酸酯粒料,并且挤出机以 50rpm 至 300rpm 运行以高效地清洁。在其他情况下,将液态芳基磺酸盐表面活性剂溶液添加到 25rpm 至 150rpm 的挤出机中,之后,添加涂覆有 0.5wt% 至 10wt% 烷基芳基磺酸盐水溶液的粒料,并且挤出机以 150rpm 至 500rpm 运行。

[0107] 在一些情况下,熔融处理设备,例如,混配挤出机,可具有多于一个的进料入口。在特定情况下,所述入口定位在距出口模头最远的挤出机的第一个三分之一中。在这种情况下,为了实现更为有效的清洁,当将芳基磺酸盐表面活性剂涂覆粒料进料至距出口模头最远的入口中时,有利于使距出口模头较近的入口(或者多个入口)堵塞或者另外地关闭。在距模头最远的挤出机螺杆的 1/3 内具有多个进料入口(端口)的挤出机的其他情况下,当活塞不可用时,可将涂覆粒料添加到距离模头最近的进料区中。在又一些其他情况下,可以有利地将涂覆粒料净化剂添加到其中添加着色剂的进料入口(进料端口)中。可以堵塞位于下游并且仍位于距离模头最远的挤出机螺杆(通常,为挤出机螺杆的第一 1/3)的干进料/传输部分内的任何入口(靠近模头),从而防止附近进料端口净化出的过量泡沫。通常不需要堵塞挤出机中距离模头最近的螺杆部分内的通气口(其中建立聚合物熔体)。注意,堵塞是可选操作,可以净化在适当位置没有任何活塞的挤出机。泡沫唯一不便是使液态涂覆粒料净化更低效。

[0108] 在用于熔体传输设备的又一种净化(清洁)方法中,将烷基芳基磺酸盐涂覆粒料的第一部分进料至挤出机中并且以 25rpm 至 150rpm 较慢速率运行,之后,将芳基磺酸盐表面活性剂涂覆粒料的第二部分进料至挤出机中并且以 150rpm 至 500rpm 较快速率运行。在一些情况下,涂覆粒料包括具有 6.0 至 7.9 的 pH 和 10wt% 至 40wt% 烷基芳基磺酸盐浓度的 0.5wt% 至 10wt% 磺酸盐水溶液,该水溶液在 23°C 下具有如通过 ASTM 方法 D445 测量的 20 至 1000 厘泊的粘度。

[0109] 在其他情况下,可以使用如上所述没有树脂粒料的磺酸盐水溶液的第一部分净化(清洁)熔融处理设备,之后,使用净化剂的第二部分净化,其中,将磺酸盐溶液涂覆在树脂粒料上。在一些情况下,涂覆粒料包括具有 6.0 至 7.9pH 和 10wt% 至 40wt% 烷基芳基磺酸盐浓度的 1wt% 至 10wt% 的磺酸盐水溶液,该水溶液在 23°C 下具有如通过 ASTM 方法 D445 测量的 20 厘泊至 1000 厘泊的粘度。

[0110] 在一些情况下,例如,单螺杆挤出机或者注塑模制机使用单螺杆进行熔体传输,如

果涂覆粒料净化过湿（过滑），涂覆净化粒料将趋于风车旋转（在进料区旋转，而不通过螺杆向下携带至圆筒）。在其他情况下，还可能存在着过量泡沫。当使用大于 10wt% 的烷基芳基磺酸盐溶液制备粒料净化时，在单螺杆挤出机中更经常发生这些情况。在这些情况中，通过模制机的单螺杆挤出机不能有效传输粒料净化。出人意料的发现是，在单螺杆挤出机中，0.2wt% 至 5wt% 的低水平，具体地，0.5wt% 至 5wt%，更具体地，1wt% 至 3wt% 的磺酸盐水溶液涂覆粒料最为高效。同样，对于单螺杆挤出机的使用，清洁混合物中可以存在仅包括 0.2wt% 至 0.6wt% 烷基芳基磺酸盐的 20% 磺酸盐溶液。非常出人意料的是，该非常低水平的烷基芳基磺酸盐结合聚碳酸酯粒料在改善熔融处理设备清洁时可以如此高效。

[0111] 之前认为可以制备聚碳酸酯与烷基芳基磺酸盐的四种不同组合：(1) 涂覆在 PC 粒料上的烷基芳基磺酸盐溶液；(2) 涂覆在 PC 粉末上的烷基芳基磺酸盐溶液；(3) PC 粒料上的固态烷基芳基磺酸盐粉末；以及 (4) PC 粉末上的固态烷基芳基磺酸盐粉末。然而，作为用于螺杆驱动的熔融处理设备的净化或者清洁化合物，涂覆在 PC 粒料上的烷基芳基磺酸盐溶液的组合比其他选项出人意料地更为有效。具体地，6.0 至 7.9 的 pH 的液态混合物比上述列出的其他三种选项更快地移除之前挤出的树脂残留物和污染物。涂覆在粒料上的相对较厚烷基芳基磺酸盐还可与水溶液一样有效。然而，烷基芳基磺酸盐水溶液不应过粘，从而阻碍与粒料混合。烷基芳基磺酸盐溶液在 23°C 下可具有如通过 ASTM 方法 D445 测量的 20 厘泊至 1000 厘泊的粘度。

[0112] 在从一种颜色至另一种更换熔融处理设备时，快速净化聚碳酸酯混合物而不导致树脂降解的方法特别有效。在本公开方法中可净化的着色剂包括：溶剂绿 3、溶剂绿 28、溶剂绿 38、颜料绿 50、颜料绿 36、溶剂红 52、溶剂红 101、溶剂红 111、溶剂红 135、溶剂红 169、溶剂红 179、溶剂红 207、颜料红 101、分散红 22、还原红 41、溶剂橙 60、溶剂橙 63、分散橙 47、溶剂紫 13、溶剂紫 14、溶剂紫 36、溶剂紫 50、分散紫 26/31、颜料蓝 29、颜料蓝 60、铜酞菁颜料蓝 15.4、分散蓝 73、溶剂蓝 97、溶剂蓝 101、溶剂蓝 104、溶剂蓝 122、溶剂蓝 138、颜料黄 53、颜料黄 138、颜料黄 139、分散黄 201、溶剂黄 33、溶剂黄 114、溶剂黄 93、溶剂黄 98、溶剂黄 163、溶剂黄 160:1、溶剂黄 188、颜料棕 24、氨基酮黑、氧化铬、碳黑、槽法炭黑、颜料黑 6、硫化锌、氧化锌、二氧化钛 (TiO_2) 以及它们的混合物。还可移除与金属表面具有高亲和性的着色剂，诸如，酞菁和蒽醌类颜料和染料、碳黑、槽法炭黑、以及它们的混合物。

[0113] 在一些情况下，由包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅氧化铝或者它们的混合物的无机外壳封装 TiO_2 着色剂，其中，使用硅化合物（例如，硅烷 (Si-H 官能团）或者烷氧基硅烷化合物或者它们的混合物进一步钝化无机外壳。 TiO_2 可具有 0.05 微米至 10 微米的颗粒尺寸。在其他情况下， TiO_2 颗粒尺寸为 0.1 微米至 1.0 微米。

[0114] 通过作为清洁方法一部分的混合装置运行作为清洁混合物一部分的聚碳酸酯树脂粒料。一旦退出该装置，该聚碳酸酯树脂可被称为“净化”树脂。该净化树脂可被回收用于其他用途或者再循环。在实施方式中，净化树脂具有聚碳酸酯树脂粒料（预净化）30% Mw 以内的重均分子量 (Mw)。换言之，净化树脂的 Mw 为清洁混合物中使用的聚碳酸酯树脂粒料的 Mw 的至少 70%。净化树脂还可具有 100ppm 以下的苯酚端基含量和 / 或 100ppm 以下的卤素含量。在一些实施方式中，清洁混合物中使用的初始聚碳酸酯树脂粒料具有如使用聚碳酸酯校准标准品通过 ASTM D5296 测定的 10000 至 80000 道尔顿的初始 Mw。在其他情况下，初始 PC Mw 为 20000 道尔顿至 50000 道尔顿。

[0115] 通过本领域中已知的各种方法,诸如,燃烧分析、质谱法、原子发射光谱、原子吸收、电感耦合等离子体(ICP)、以及X-射线方法(诸如,x-射线荧光(XRF)),可以测定卤素含量,具体地,溴和氯含量。这些方法的实施例为ASTM方法D808、D6247以及D6349。

[0116] 在该方法的具体实施方式中,清洁混合物用于清洁包含来自之前聚合物的残留物的混合装置。理想地,聚碳酸酯净化树脂粒料具有高于之前聚合物至少10%的Mw。在具体实施方式中,之前聚合物也是聚碳酸酯。

[0117] 在更加详细的描述中,通常,通过完成下列步骤执行净化操作。停止通过挤出机的挤出生产,即,停止进料至挤出机的树脂,并且挤出机螺杆运行直至挤出机看上去清空之前的树脂(其可能是聚碳酸酯或者包含聚合树脂的其他聚碳酸酯)。不需要从挤出机移除包含挤出模具和过滤器的挤出机喷嘴(挤出头)(如有)。通常,可将挤出机的温度维持在高操作温度下。可以将包括聚碳酸酯树脂粒料和烷基芳基磺酸盐的液态清洁混合物进料至进料斗和螺杆入口中。在其横过挤出机圆筒长度时操作螺杆以进料并且压缩清洁混合物,具体地,在其退出挤出机时形成清洁混合物的活塞流,从而移除任何聚合残留物(污染物,诸如,着色剂残留物、降解树脂、凝胶以及黑斑、碳)并且将其与退出的净化树脂一起携带出。通过缺失来自挤出机的污染物和残留物可以从视觉上判断所需的清洁混合物的量。通常,净化化合物可伴随清洁树脂以传输来自挤出机的所有污染物。然后,通过混合装置可处理随后的聚碳酸酯。

[0118] 尽管不受任何作用机制或者模式的约束,然而,认为烷基芳基磺酸盐溶液涂覆粒料比其他类型的清洁材料可以进一步相信滑动挤出机螺杆,以达到熔融处理设备的转变区域,其中,最经常出现最高沉积水平。粒料并未完全熔化,而是为固态或者半固态或者部分熔化形式,从而允许冲刷操作。烷基芳基磺酸盐允许进一步从金属表面清洁并且除去着色剂,但是,适当的纯度和pH并不引起聚碳酸酯树脂粒料的降解(分子量损失)。PC分子量损失降低熔化粘度并且阻碍清洁和传输以从机械螺杆和圆筒移除污染物。

[0119] 本公开的方法用于防止或者降低混合装置中随后处理的聚碳酸酯降解。这些方法还用于聚碳酸酯共混物,例如,包含橡胶改性剂的那些,诸如,MBS和ABS以及乙烯基添加聚合物,诸如,SAN和PMMA。示例性橡胶改性剂为甲基丙烯酸酯丁二烯苯乙烯(MBS)、接枝有SAN的丁二烯、苯乙烯丁二烯嵌段共聚物(SBS)氢化的苯乙烯丁二烯嵌段共聚物(SEBS)以及丙烯酸橡胶、以及丙烯酸苯乙烯丙烯腈(ASA)橡胶。在其他情况下,包含聚碳酸酯的共混物还可包括具有热塑性聚酯的混合物,诸如,PET(聚对苯二甲酸乙二酯)、PBT(聚对苯二甲酸丁二酯)、聚对苯二甲酸丙二酯(PPT)、PCT(聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯)、PEN(聚萘二甲酸乙二酯)以及包括上述聚酯中至少一种的PLA(聚乳酸)组合。聚碳酸酯聚酯共混物可进一步包括橡胶改性剂,诸如,MBS、ABS或者它们的混合物。

[0120] 在包含聚碳酸酯的任何着色树脂或者树脂混合物之后,可以使用清洁混合物(烷基芳基磺酸盐液体或者溶液和PC粒料)以及清洁物来清洁混合装置。在分子种类改变之后,还可使用清洁混合物和清洁,例如,在通过混合装置运行随后聚合物之前,清洁包含溴化、氯化或者磷酸酯的聚合物或者共聚物或者包含溴化、氯化或者磷酸酯添加剂的混合物。例如,在挤出溴化聚碳酸酯共聚物或者PC-ABS与亚磷酸三芳基酯共混物之后,清洁混合物可用于清洁混合装置。清洁或者更换还可以在聚酯碳酸酯或者硅酮聚碳酸酯共聚物,或者标准BPA聚碳酸酯均聚物或者共混物通过混合装置之后。

[0121] 本公开的清洁混合物提供优于通常使用的液体清洁剂的一些优点。需要较少的树脂来净化混合装置。用于净化过程的树脂较少降解,并且因此可以被回收或者再循环用于其他用途。混合装置可以在更高的挤出速率下运行。清洁和更换花费较少的时间,并且经常无需拆卸设备和移除螺杆就可完成。这就使得混合装置更容易制备和生产,这代表了大量的资金投入。还可维持混合装置的温度,并且没有泡沫。通过具有本公开中所描述的更为有效的净化操作,则更不需要从处理设备中拉动(移除)熔体传输螺杆,这不仅节省了时间(用于更为有效的制备操作),而且减少在螺杆拉动过程中对设备的可能损坏。在移除和随后清洁螺杆过程中,通过减少操作人员对熔化塑料,以及由其产生的可能烟尘的暴露,减少螺杆拉动还可提高安全性。

[0122] 净化 PC 树脂通常显示在挤出之后 Mw 较好保留和有限降解,如通过较低苯酚端基浓度证明的。在一些情况下,净化树脂具有 100ppm 以下的苯酚 OH 含量。通过本领域中已知的各种滴定法和光谱法可以对苯酚端基的浓度进行分析。光谱法包括红外和核磁共振。使用如 K. P. Chan et al., *Macromolecules*, vol. 27, p. 6731 (1994) and J. S. Chao, *Polymer Bull.*, vol. 17, p. 397 (1987) 中所述的各种方法可以有利地使聚合物端基的衍生物增强测量灵敏度。

[0123] 下面列出的是本发明所公开的方法和清洁混合物的一些实施方式。

[0124] 实施方式 1:一种清洁用于混合、模制或者挤出包含聚碳酸酯的树脂的熔融处理设备的方法,包括:

[0125] 使用包括 50wt% 至 99.5wt% 的聚碳酸酯树脂粒料和 0.5wt% 至 50wt% 的包含烷基芳基磺酸盐的水溶液的清洁混合物(净化液)来净化熔融处理设备,其中,烷基芳基磺酸盐以 0.2wt% 至 50wt% 溶液的量存在于溶液中,该溶液具有 6.0 至 7.9 的 pH;

[0126] 将熔融处理设备加热至 250°C 至 380°C 的温度;并且

[0127] 运行该设备以获得净化树脂,同时清洁熔融处理设备。

[0128] 实施方式 2:根据实施方式 1 所述的方法,其中,烷基芳基磺酸盐以溶液的 5wt% 至 50wt% 的量存在于溶液中。

[0129] 实施方式 3:根据实施方式 1-2 中任一项所述的方法,进一步包括:将芳基磺酸盐表面活性剂涂覆粒料的第一部分进料至熔融处理设备中,其中,熔融处理设备以 25rpm 至 150rpm 的速率运行;并且将芳基磺酸盐表面活性剂涂覆粒料的第二部分进料至熔融处理设备中,其中,熔融处理设备以 150rpm 至 500rpm 的速率运行。涂覆粒料包括具有 6.0 至 7.9 的 pH 和从 10wt% 至 40wt% 烷基芳基磺酸盐浓度的 1wt% 至 10wt% 磺酸盐水溶液,该水溶液在 23°C 下具有 20 厘泊至 1000 厘泊的粘度(如通过 ASTM 方法 D445 测量的)。

[0130] 实施方式 4:根据实施方式 1-3 中任一项所述的方法,其中,将烷基芳基磺酸盐添加到清洁混合物中作为具有 6.0 至 7.0 的 pH 并且包含 10wt% 至 40wt% 的烷基芳基磺酸盐的水溶液。

[0131] 实施方式 5:根据实施方式 1 所述的方法,其中,烷基芳基磺酸盐以溶液的 0.005wt% 至 12wt% 的量存在于溶液中。

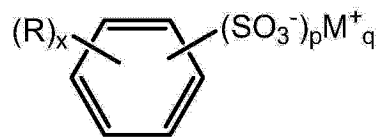
[0132] 实施方式 6:根据实施方式 5 所述的方法,其中,烷基芳基磺酸盐以溶液的 0.2wt% 至 5wt% 的量存在于溶液中。

[0133] 实施方式 7:根据实施方式 5-6 中任一项所述的方法,其中,烷基芳基磺酸盐以溶

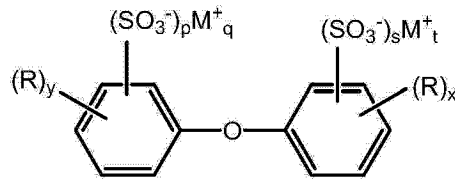
液的 0.5wt% 至 5wt% 的量存在于该溶液中。

[0134] 实施方式 8: 根据实施方式 1-7 中任一项所述的方法, 其中, 烷基芳基磺酸盐具有下列结构中的一种:

[0135]



式 (B)



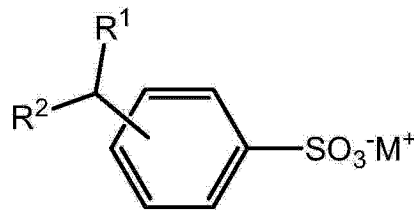
式 (E)

[0136] 其中, 每个 M 是碱金属或者碱土金属阳离子, 各个 R 独立地是具有 1 到 36 个碳原子的烷基; x 是 1 到 5; y 是 0 到 5; p 是 1 到 3; q 是 1 到 3; s 是 0 到 3; 并且 t 是 0 到 3。

[0137] 实施方式 9: 根据实施方式 8 所述的方法, 其中, $x = 1$ 并且 $y = 1$ 。

[0138] 实施方式 10: 根据实施方式 8 所述的方法, 烷基芳基磺酸盐具有式 (B) 的结构, 其中式 (B) 具有下列结构:

[0139]



[0140]

式 (F)

[0141] 其中, M 是碱金属或者碱土金属阳离子; R^1 是包含 5 到 35 个碳原子的烷基基团; 并且 R^2 是氢或者包含 1 到 12 个碳原子的烷基基团, 其中 R^1 和 R^2 具有不多于 36 个的总碳原子。

[0142] 实施方式 11: 根据实施方式 1-10 中任一项所述的方法, 其中, 烷基芳基磺酸盐是烷基苯磺酸盐。

[0143] 实施方式 12: 根据实施方式 1-11 中任一项所述的方法, 其中, 净化后的树脂具有净化之前聚碳酸酯树脂 30% 以内的重均分子量 (Mw) 和 100ppm 以下的苯酚末端基含量。

[0144] 实施方式 13: 根据实施方式 1-12 中任一项所述的方法, 其中, 烷基芳基磺酸盐溶液具有 50ppm 以下的羧酸盐、脂肪酸盐、铵盐、胺、碳酸盐、碳酸氢盐或者它们的混合物。

[0145] 实施方式 14: 根据实施方式 1-13 中任一项所述的方法, 其中, 熔融处理设备被以下至少一种的着色剂污染: 溶剂绿 3、溶剂绿 28、溶剂绿 38、颜料绿 50、颜料绿 36、溶剂红 52、溶剂红 101、溶剂红 111、溶剂红 135、溶剂红 169、溶剂红 179、溶剂红 207、颜料红 101、分

散红 22、还原红 (VatRed) 41、溶剂橙 60、溶剂橙 63、分散橙 47、溶剂紫 13、溶剂紫 14、溶剂紫 36、溶剂紫 50、分散紫 26/31、颜料蓝 29、颜料蓝 60、铜酞菁颜料蓝 15.4、分散蓝 73、溶剂蓝 97、溶剂蓝 101、溶剂蓝 104、溶剂蓝 122、溶剂蓝 138、颜料黄 53、颜料黄 138、颜料黄 139、分散黄 201、溶剂黄 33、溶剂黄 114、溶剂黄 93、溶剂黄 98、溶剂黄 163、溶剂黄 160:1、溶剂黄 188、颜料棕 24、氨基酮黑、氧化铬、碳黑、槽法炭黑、颜料黑 6、硫化锌、氧化锌、二氧化钛、以及它们的混合物。

[0146] 实施方式 15:根据实施方式 14 所述的方法,其中,着色剂包括二氧化钛,并且使用包含硅酮的化合物来钝化二氧化钛并且其具有 0.1 微米至 3.0 微米的颗粒尺寸。

[0147] 实施方式 16:根据实施方式 1-15 中任一项所述的方法,其中,熔融处理设备是具有 20:1 至 40:1 的长度 / 直径 (L/D) 比、0.5 英寸至 8.0 英寸的螺杆直径的挤出机,并且在 250°C 至 380°C 温度下以 50rpm 至 500rpm 的速度运行。

[0148] 实施方式 17:根据实施方式 1-16 中任一项所述的方法,其中,净化后的树脂具有 100ppm 以下的卤素。

[0149] 实施方式 18:根据实施方式 1-17 中任一项所述的方法,其中,清洁混合物中的聚碳酸酯树脂粒料具有比以前在熔融处理设备中运行的聚碳酸酯树脂高至少 10% 的重均分子量 (Mw),其中,使用聚碳酸酯标准品通过 ASTM D5296 来测定 Mw。

[0150] 实施方式 19:根据实施方式 1-18 中任一项所述的方法,其中,烷基芳基磺酸盐水溶液在 23°C 下具有如通过 ASTM 方法 D445 测量的,20 厘泊至 1000 厘泊的粘度。

[0151] 实施方式 20:根据实施方式 1-19 中任一项所述的方法,其中,聚碳酸酯树脂粒料是具有 2.0mm 至 6.0mm 平均长度和 0.5mm 至 4.0mm 平均直径的圆柱体。

[0152] 实施方式 21:根据实施方式 1-21 中任一项所述的方法,其中,聚碳酸酯树脂粒料具有至少一个角面。

[0153] 实施方式 22:根据实施方式 20 所述的方法,其中,限定该角面的表面以 60 度至 120 度的角度相交。

[0154] 实施方式 23:根据实施方式 1-22 中任一项所述的方法,其中,聚碳酸酯树脂粒料具有至少一个角面,其中,限定该角面的表面以 80 度至 100 度的角度相交。

[0155] 实施方式 24:根据实施方式 1-23 中任一项所述的方法,其中,聚碳酸酯树脂粒料具有如通过 ASTM 方法 D1895 测量的,0.5g/cc 至 0.9g/cc 的堆密度。

[0156] 实施方式 25:根据实施方式 1-24 中任一项所述的方法,其中,聚碳酸酯树脂粒料是双酚 A 均聚物。

[0157] 实施方式 26:根据实施方式 1-10 或者 12-25 中任一项所述的方法,其中,烷基芳基磺酸盐包含多于一个的磺酸根基团。

[0158] 实施方式 27:根据实施方式 1-26 中任一项所述的方法,其中,烷基芳基磺酸盐的芳基基团是苯基、萘基、联苯基、或者二苯基醚基团。

[0159] 实施方式 28:根据实施方式 1-27 中任一项所述的方法,其中,烷基芳基磺酸盐包含碱金属或者碱土金属。

[0160] 实施方式 29:根据实施方式 1-28 中任一项所述的方法,其中,混合装置具有用于熔体传输的单螺杆。

[0161] 实施方式 30:根据实施方式 1-29 中任一项所述的方法,其中,混合装置是作为热

塑模制机一部分的具有 0.5 英寸至 8.0 英寸的螺杆直径的单螺杆挤出机。

[0162] 实施方式 31:根据实施方式 29-30 中任一项所述的方法,其中,单螺杆是模制机的一部分并且是下列中的至少一种:注塑模制机、吹塑模制机、注塑-吹塑模制机、挤出-吹塑模制机、拉伸-吹塑模制机、气体辅助模制机、液压模制机、机械模制机以及电动模制机。

[0163] 实施方式 32:根据实施方式 1-31 中任一项所述的方法,其中,混合装置是相互啮合的双螺杆挤出机。

[0164] 实施方式 33:根据实施方式 1-32 中任一项所述的方法,其中,将水溶液添加到熔融处理设备中,之后,添加涂覆有 0.5%至 10%的表面活性剂水溶液的聚碳酸酯粒料,并且挤出机以 50rpm 至 500rpm 运行。

[0165] 实施方式 34:根据实施方式 1-33 中任一项所述的方法,其中,将水溶液添加到 25rpm 至 150rpm 的熔融处理设备中,之后,添加涂覆有 0.5%至 10%的烷基芳基磺酸盐水溶液的粒料,并且挤出机以 150rpm 至 300rpm 运行。

[0166] 实施方式 35:根据实施方式 1-34 中任一项所述的方法,其中,熔融处理设备具有多于一个进料入口并且入口定位在距离出口模头最远的挤出机的第一个三分之一中,其中,当将芳基磺酸盐表面活性剂涂覆粒料进料至距离出口模头最远的入口时,关闭距离出口模头最近的入口。

[0167] 实施方式 36:根据实施方式 1-35 中任一项所述的方法,其中,熔融处理设备具有多于一个进料入口,其中,将表面活性剂水溶液涂覆的聚碳酸酯粒料进料至至少一个进料入口中,其中,添加至少一种着色剂。

[0168] 实施方式 37:根据实施方式 1-36 中任一项所述的方法,其中,粒料具有不同于球体或者卵形体的形状。

[0169] 实施方式 38:根据实施方式 1-37 中任一项所述的方法,其中,聚碳酸酯树脂粒料具有至少一个角面,其中,限定该角面的表面以 80 度至 100 度的角度相交。

[0170] 实施方式 39:一种清洁混合物,包括:烷基芳基磺酸盐、聚碳酸酯树脂粒料以及水,其中,混合物具有 6.0 至 7.9 的 pH。

[0171] 实施方式 40:根据实施方式 39 所述的清洁混合物,其中,烷基芳基磺酸盐是十二烷基苯磺酸钠。

[0172] 实施方式 41:根据实施方式 39-40 中任一项所述的清洁混合物,其中,烷基芳基磺酸盐以溶液 5wt%至 50wt%的量存在于溶液中。

[0173] 实施方式 42:根据实施方式 39-41 中任一项所述的清洁混合物,其中,聚碳酸酯树脂粒料为 70.0wt%至 99.5wt%的清洁混合物。

[0174] 实施方式 43:根据实施方式 39-42 中任一项所述的清洁混合物,其中,水以 0.3wt%至 27.0wt%清洁混合物的量存在。

[0175] 实施方式 44:根据实施方式 39-43 中任一项所述的清洁混合物,其中,pH 为 6.0 至 7.0。

[0176] 实施方式 45:根据实施方式 39-44 中任一项所述的清洁混合物,其中,烷基芳基磺酸盐和水在 23°C 时形成具有如通过 ASTM 方法 D445 测量的 20 厘泊至 1000 厘泊粘度的水溶液。

[0177] 实施方式 46:根据实施方式 39-45 中任一项所述的清洁混合物,其中,聚碳酸酯树

脂粒料为具有 2.0mm 至 6.0mm 平均长度和 0.5mm 至 4.0mm 平均直径的圆柱体。

[0178] 实施方式 47:根据实施方式 39-46 中任一项所述的清洁混合物,其中,聚碳酸酯树脂粒料具有如通过 ASTM 方法 D1895 测量的,0.5g/cc 至 0.9g/cc 的堆密度。

[0179] 实施方式 48:根据实施方式 39-47 中任一项所述的清洁混合物,其中,聚碳酸酯树脂粒料具有至少一个角面。

[0180] 实施方式 49:根据实施方式 48 所述的清洁混合物,其中,限定该角面的表面以 60 度到 120 度的角度相交。

[0181] 实施方式 50:根据实施方式 48-49 中任一项所述的清洁混合物,其中,限定该角面的表面以 80 度到 100 度的角度相交。

[0182] 实施方式 51:根据实施方式 39-50 中任一项所述的清洁混合物,其中,烷基芳基磺酸盐以 0.005wt% 至 12wt% 的清洁混合物的量存在。

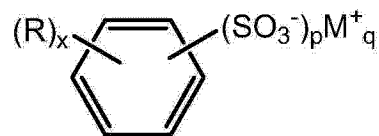
[0183] 实施方式 52:根据实施方式 39-51 中任一项所述的清洁混合物,其中,烷基芳基磺酸盐以溶液的 0.2wt% 至 5wt% 的量存在于该溶液中。

[0184] 实施方式 53:根据实施方式 39-52 中任一项所述的清洁混合物,其中,烷基芳基磺酸盐以溶液的 0.5wt% 至 5wt% 的量存在于该溶液中。

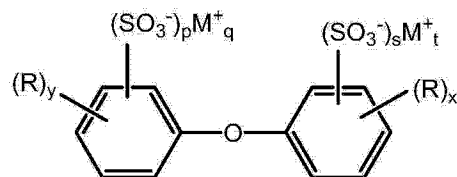
[0185] 实施方式 54:根据实施方式 39-50 中任一项所述的清洁混合物,其中,将烷基芳基磺酸盐添加到清洁混合物中作为具有 6.0 至 7.0 的 pH 并且包含 10wt% 至 40wt% 烷基芳基磺酸盐的水溶液。

[0186] 实施方式 55:根据实施方式 39-53 中任一项所述的清洁混合物,其中,烷基芳基磺酸盐具有下列结构中的一种:

[0187]



式 (B)



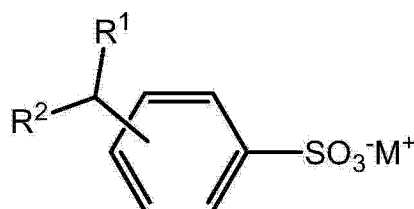
式 (E)

[0188] 其中,每个 M 是碱金属或者碱土金属阳离子,每个 R 独立地是具有 1 到 36 个碳原子的烷基;x 为 1 到 5;y 为 0 到 5;p 为 1 到 3;q 为 1 到 3;s 为 0 到 3;并且 t 为 0 到 3。

[0189] 实施方式 56:根据实施方式 55 所述的清洁混合物,其中, $x = 1$ 并且 $y = 1$ 。

[0190] 实施方式 57:根据实施方式 55 所述的清洁混合物,烷基芳基磺酸盐具有式 (B) 的结构,其中,式 (B) 具有下列结构:

[0191]



式 (F)

[0192] 其中, M 是碱金属或者碱土金属阳离子; R¹ 是包含 5 到 35 个碳原子的烷基基团; 并且 R² 是氢或者包含 1 到 12 个碳原子的烷基基团, 其中 R¹ 和 R² 具有不多于 36 个的总碳原子。

[0193] 实施方式 58: 根据实施方式 39-57 中任一项所述的清洁混合物, 其中, 烷基芳基磺酸盐是烷基苯磺酸盐。

[0194] 实施方式 59: 根据实施方式 39-58 中任一项所述的清洁混合物, 其中, 烷基芳基磺酸盐溶液具有 50ppm 以下的羧酸盐、脂肪酸盐、铵盐、胺类、碳酸盐、碳酸氢盐或者它们的混合物。

[0195] 实施方式 60: 根据实施方式 39-59 中任一项所述的清洁混合物, 其中, 熔融处理设备被下列至少一种着色剂污染: 溶剂绿 3、溶剂绿 28、溶剂绿 38、颜料绿 50、颜料绿 36、溶剂红 52、溶剂红 101、溶剂红 111、溶剂红 135、溶剂红 169、溶剂红 179、溶剂红 207、颜料红 101、分散红 22、还原红 41、溶剂橙 60、溶剂橙 63、分散橙 47、溶剂紫 13、溶剂紫 14、溶剂紫 36、溶剂紫 50、分散紫 26/31、颜料蓝 29、颜料蓝 60、铜酞菁颜料蓝 15.4、分散蓝 73、溶剂蓝 97、溶剂蓝 101、溶剂蓝 104、溶剂蓝 122、溶剂蓝 138、颜料黄 53、颜料黄 138、颜料黄 139、分散黄 201、溶剂黄 33、溶剂黄 114、溶剂黄 93、溶剂黄 98、溶剂黄 163、溶剂黄 160:1、溶剂黄 188、颜料棕 24、氨基酮黑、氧化铬、碳黑、槽法炭黑、颜料黑 6、硫化锌、氧化锌、二氧化钛、以及它们的混合物。

[0196] 实施方式 61: 根据实施方式 60 所述的清洁混合物, 其中, 着色剂包括二氧化钛, 并且使用包含硅酮的化合物钝化二氧化钛并且其具有 0.1 微米至 3.0 微米的颗粒尺寸。

[0197] 实施方式 62: 根据实施方式 39-61 中任一项所述的清洁混合物, 其中, 烷基芳基磺酸盐水溶液在 23°C 下具有如通过 ASTM 方法 D445 测量的, 20 厘泊至 1000 厘泊的粘度。

[0198] 实施方式 63: 根据实施方式 39-62 中任一项所述的清洁混合物, 其中, 聚碳酸酯树脂粒料是具有 2.0mm 至 6.0mm 平均长度和 0.5mm 至 4.0mm 平均直径的圆柱体。

[0199] 实施方式 64: 根据实施方式 39-63 中任一种所述的清洁混合物, 其中, 聚碳酸酯树脂粒料具有如通过 ASTM 方法 D1895 测量的, 0.5g/cc 至 0.9g/cc 的堆密度。

[0200] 实施方式 65: 根据实施方式 39-64 中任一项所述的清洁混合物, 其中, 聚碳酸酯树脂粒料是双酚 A 均聚物。

[0201] 实施方式 66: 根据实施方式 39-57 或者 59-65 中任一项所述的清洁混合物, 其中, 烷基芳基磺酸盐包含多于一个的磺酸根基团。

[0202] 实施方式 67: 根据实施方式 39-66 中任一项所述的清洁混合物, 其中, 烷基芳基磺酸盐的芳基基团是苯基、萘基、联苯基、或者二苯基醚基团。

[0203] 实施方式 68: 根据实施方式 39-67 中任一项所述的清洁混合物, 其中, 烷基芳基磺酸盐包含碱金属或者碱土金属。

[0204] 提供下列实施例来说明本公开的方法。这些实施例仅为举例说明并且并不旨在将本公开限于本发明中所列出的材料、条件或者清洁混合物参数。以标号表示本发明的实施例,以字母表示比较例。

[0205] 实施例

[0206] 比较例 A

[0207] 在 500 华氏度至 570 华氏度 (°F) (260°C 至 299°C) 下,在 450rpm 下在 30mm 相互啮合双螺杆挤出机上挤出 4 千克 (kg) 的栗色聚碳酸酯共混物。该聚碳酸酯用于挤出机中留下残留物的之前聚合物。下面表 1 中提供聚碳酸酯的配方,组成以百分比份数 (pph) 表示。TiO₂ (CAS#13463-67-7) 具有 0.2 微米的平均颗粒尺寸并且具有约 1.5wt% 的二氧化硅氧化铝外壳 (使用约 1.5wt% 的硅氢流体 (来自 (Momentive Co. 的 DF1040) 进行钝化)。

[0208]

表 1: 栗色 PC 配方	
成分	pph
约 23,000Da 的聚碳酸酯 Mw	100
二氧化钛	0.3
溶剂红 135	0.5
溶剂黄 163	0.0025
溶剂橙 60	0.165
颜料蓝 15:4	0.075

[0209] 运行之后,由涂覆有 300 克商用液态清洁剂 (来自 Proctor&Gamble Co. 的 WISK) 的 2000 克 (g) LEXAN 101 聚碳酸酯粒料 (Mw 约 28000Da) 制备净化混合物。清洁剂具有 10 的 pH。然后,使用约 2300 克的 WISK 涂覆粒料混合物 (净化液) 来净化挤出机,然后,使用没有任何添加剂的 Lexan HF 聚碳酸酯树脂粉末 (Mw 约 21000Da) 进行清洁。净化剂通过挤出机之后,在下一个 10 分钟 (min) 内收集清洁树脂的样品。

[0210] 当运行包含商用清洁剂的净化剂混合物时,会产生泡沫样降解树脂挤出物和斑渍。斑渍的分子量如此低,以致于可以分解成碎片。通量比之前运行栗色聚碳酸酯低约 30%,并且挤出机的温度降低 20 °F 至 50 °F (-6.7°C 至 10°C)。挤出机认为不足够干净以进行下一步运行。当在 LEXAN HF 粉末 (清洁) 之后,仅在 30 分钟之后最终移除几乎所有树脂颜色,该机器视为足够干净以进行下一步运行。

[0211] 实例 1

[0212] 在与比较例 A 中描述的不同条件下运行表 1 中另一 4kg 的着色树脂。然后,使挤出机加载用溶解在 200 毫升 (mL) 去离子水 (约 33wt%) 中 100 克十二烷基苯磺酸钠 (也称为 2-乙烷基己基苯磺酸钠,来自 Acros Chemical 的 CAS 编号 25155-30-0,中和 88%) 的 300 克混合物在油漆搅拌器中涂覆的 2000 克 LEXAN 101 聚碳酸酯粒料。十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 溶液具有 6.5 的 pH 并且在 25°C 下具有约 70 厘沱的粘度。在涂覆之前,PC 粒料具有约 4mm 的平均长度和 1.5mm 的直径以及 0.70g/cc 的堆密度。圆柱形净化粒料具有约 80 度到 100 度的角面。当运行水性 SDBS PC 粒料混合物时,不产生任何泡沫,通量不下降,并且挤出机温度不降低。斑渍牢固并且不容易破坏,指示保留的 PC Mw。当在 LEXAN HF

聚碳酸酯粉末清洁树脂之后时,在约仅 10 分钟之后,移除所有的树脂颜色并且机器被视为准备好了用于进行下一步运行。

[0213] 实例 1 中的 SDBS PC 粒料净化剂使得机器在小于比较例 A 的一半时间时准备运行。回收的净化树脂具有较高质量并且可以回收用于其它用途。表 2 示出了在净化之后立即运行的净化树脂和 LEXAN HF 树脂的 Mw。可以看出,比较例 A 中的聚碳酸酯树脂粒料的 Mw 从 28000Da 下降至 14975Da。相反,实例 1 中的净化树脂的 Mw 几乎不下降 (Mw 为 27697Da)。

[0214] 在比较例 A 和实例 1 中,然后使用清洁树脂 (LEXANTM HF) 运行挤出机。清洁树脂在挤出之前具有约 21000Da 的 Mw。当在 WISK 净化之后启动清洁树脂 (比较例 A) 时,其示出了更低的 Mw (17954Da)。从表 2 可以看出,需要约 9 分钟达到指示不再有任何降解的 21000Da。然而,即使 Mw 下降已经趋平,树脂仍然将挤出机高度着色以致于判断需要清洁。另一方面,实例 1 示出刚刚在净化之后运行的净化树脂 (Mw = 27697Da) 或者清洁树脂中没有显著的 Mw 下降。1 分钟样品具有 21261Da 的 Mw。

[0215]

	比较例 A Wisk PC Mw (Da)	实例 1 SBDS PC Mw (Da)
净化	14975	27697
开始清洁		
1 分钟	17954	21261
2 分钟	17285	21162
3 分钟	17773	21141
4 分钟	17706	21157
5 分钟	18501	21148
7 分钟	19713	21412
9 分钟	21459	21676
12 分钟	21636	21522

[0216] 通过将 0.1 克样品溶解在 5.0mL 的二氯甲烷并且测量在 470 纳米 (nm) 下在可见光谱内的吸光度来进一步分析表 2 中收集的样品。从表 3 中可以看出,实例 1 中的 SDBS 净化具有更高的净化颜色 (0.885 吸光度单位 (绝对值)),指示从挤出机中移除比较例 A 中的比较性商用清洁剂更多的着色剂 (0.657 绝对值)。当开始 HF-PC 清洁时,SDBS 净化 (实例 1) 示出比较例 A 下降更加快速的 470nm 吸光度。4 分钟之后,SDBS 吸光度 (实例 1) 仅为 0.008。这表明实例 1 中的 SDBS-PC 粒料净化清洁挤出机比较例 A 中的净化更快的目测观察。

[0217]

	净化	1 分钟 HF-PC	2 分钟 HF-PC	3 分钟 HF-PC	4 分钟 HF-PC
比较例 A WISK 净化	0.657	0.393	0.089	0.102	0.018
实例 1 SDBS 净化	0.885	0.108	0.053	0.052	0.008

[0218] 在实例 1 和比较例 A 中的净化之后清洁树脂运行 1 分钟、2 分钟以及 3 分钟, 针对苯酚 OH 端基进行分析。聚碳酸酯端基的磷官能化用于表征树脂。将 A 样品溶解在具有吡啶和铬(III)AcAc(乙酰丙酮化物)的 $CDCl_3$ (氘代氯仿)中, 三氯苯酚用作标准品。将苯酚 OH 官能基团衍生为含磷物质的活性磷酸化试剂为 o-亚苯基亚磷酰氯(CAS#1641-40-3)。允许树脂溶液反应至少 15 分钟, 转化成它们的磷衍生物并且通过 NMR(核磁共振)进行分析。观察磷 31 同位素信号并且针对三氯苯酚标准品进行量化。苯酚端基衍生物吸光度为约 125.8ppm。

[0219] 表 4 示出了商用清洁剂(WISK)净化(比较例 A)之后的样品具有 1000ppm 以上 OH 端基而 SBDS 净化(实例 1)具有低得多的苯酚 OH 末端(100ppm 以下)并且略微高于约 30ppm 的未挤出 HF-PC 清洁树脂粉末值。

[0220]

总 OH ppm	实例 1 SDBS 净化	比较例 A WISK 净化
1 min	55	>1000
2 min	42	>1000
3 min	52	>1000
HF PC 粉末	30	

[0221] 比较例 B

[0222] 在与比较例 A 中所描述的相同条件下运行表 1 中的 4kg 着色树脂。将 300 克 33wt% 的 SDBS 水溶液涂覆在 2000 克 LEXAN 101 聚碳酸酯粉末上而非粒料上。在这种组合中, 虽然不存在 PC 粉末 M_w 的下降, 具有 PC 粉末的 SDBS 溶液混合物在从挤出机清洁着色剂时不如混合有 PC 粒料的 SDBS 溶液(实例 1)同样有效, 需要进行两次以上只要机器判断为足够清洁以进行下一次运行。

[0223] 比较例 C

[0224] 在与比较例 A 中所描述的相同条件下运行表 1 中 4kg 的着色树脂。将 100 克的 SBDS 粉末与 2000 克的 LEXAN 101 聚碳酸酯粒料一起搅拌并且作为净化混合物运行, 之后, 运行作为清洁树脂的 HF-PC 粉末。净化树脂不降解, 保留其 M_w , 但是, 在从挤出机移除着色残留物时, 粉末/粒料混合物低效的多, 需要运行两次以上以移除所有颜色的可视痕迹(与实例 1 中涂覆在 PC 粒料上的 SBDS 水溶液的组合相比)。

[0225] 比较例 D 和实例 2

[0226] 在与比较 A 相同的挤出条件下, 在 30mm 相互啮合双螺杆挤出机上运行具有表 5 中

所示的组合物的棕色聚碳酸酯配方。除着色剂之外,该配方还具有光学增白剂并且使用更高 Mw 的聚碳酸酯,其中, kDa 指千道尔顿。

[0227]

成分	pph
聚碳酸酯 Mw 29kDa	100.00
钝化 TiO ₂	1.00
溶剂绿 3	0.50
溶剂红 135	0.50
碳黑	0.50
光学增白剂 Uvitex OB1	0.01

[0228] 比较用于清洁棕色 PC 配方的两种净化混合物。

[0229] 比较例 D 使用涂覆在 2000 克 LEXAN 101 聚碳酸酯粒料上的 300 克商用液态清洁剂 (WISK)。实例 2 使用涂覆在 2000 克 LEXAN 101 聚碳酸酯粒料上的 300 克 33wt% 的 SDBS 水溶液。PC 粒料在涂覆之前具有约 4mm 的平均长度和 1.5mm 的直径以及 0.70g/cc 的堆密度。圆柱形净化粒料具有约 80 度到 100 度的角面。

[0230] 在约 2300g 净化混合物通过挤出机之后,使用不包含任何添加剂的 LEXAN 100 聚碳酸酯粉末运行清洁。通过在用微波炉中加热的氢氟酸和硝酸的混合物消化的样品上进行电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 来测量清洁树脂中残留的钛 (ppm Ti) 和钠 (ppm Na) 的水平。Ti 和 Na 含量反映树脂中保留的着色剂的量。从表 6 中可以看出, SDBS 粒料净化混合物 (实例 2) 在清洁挤出机时比商用清洁剂涂覆的粒料净化混合物 (比较例 D) 更为有效,比商用清洁剂粒料净化混合物更加快速地降低钛和钠的水平 (ppm)。

[0231]

实例	金属	净化之后 2 分钟 (ppm)	净化之后 6 分钟 (ppm)	净化之后 10 分钟 (ppm)
比较例 D	Ti	62.3	20.0	3.8
实例 2	Ti	5.5	1.6	0.9

[0232]

比较例 D	Na	69.4	21.9	12.3
实例 2	Na	18.3	3.8	0.8

[0233] 通过将粒料样品溶解在二氯甲烷中并且使用 GPC- 荧光法 (250nm 激发 (Ex) 和 410nm 发射 (Em)) 进行分析,还可针对光学增白剂 (OB = UVITEX OB,来自 Ciba Co 的苯并噁唑嗪吩) 分析在净化之后 PC 清洁树脂运行第一个十分钟期间采集的样品。以 ppm 为单位测量 OB 的含量。表 7 示出了使用实例 2 中的 SDBS 粒料净化混合物,OB 含量在开始时较低并且比比比较例 D 中的样品更快地随时间下降。

[0234] 清洁运行开始之后三分钟,使用 SDBS 粒料净化混合物 (实例 2),OB 含量小于 1ppm。9 分钟之后,由于其高荧光性对检测非常敏感的 OB 在实例 2 中根本不能被检测到

(nd)。

[0235]

	比较例 D (ppm OB)	实例 2 (ppm OB)
开始清洁	1912	1285
2 分钟	15.7	1.1
3 分钟	11.6	0.8
4 分钟	9.5	0.7
5 分钟	5.5	0.6
6 分钟	3.4	0.3
7 分钟	1.8	0.2
8 分钟	1.7	0.1
9 分钟	1.1	nd
10 分钟	0.5	nd

[0236] 实例 3&4 和比较例 E&F

[0237] 下一组实验涉及在挤出与双酚 A(BPA) 聚碳酸酯均聚物混合的绿色或者黑色聚酯碳酸酯共聚物 (ITR20/80) 之后,58mmWerner Pfleiderer (WP) 相互啮合双螺杆挤出机的清洁。聚酯碳酸酯共聚物包含 20 摩尔%的 ITR 连接和 80 摩尔%的 BPA 碳酸酯连接。ITR 连接由间苯二酚和 1:1 摩尔比的间苯二甲酸与对苯二甲酸形成。图 8 和图 9 中示出了这两种配方。除不同的着色剂之外,除季戊四醇四硬脂酸酯 (PETS) 脱模剂、磷酸酯稳定剂 (PEPQ)、环己基双环氧化物以及砷磺酸钾阻燃剂盐之外,两者都添加了苯并三唑 UV 吸光剂 (来自 Ciba Co. 的 UVA = TINUVIN 234)。

[0238]

成分	pph
ITR 20/80	45.00

[0239]

聚碳酸酯 Mw 21 kDa	54.38
PEPQ 磷酸酯	0.06
ERL 环氧化物	0.03
砷磺酸钾	0.03
PETS	0.30
苯并三唑 UVA	0.20
钝化 TiO ₂	0.0025
炭黑	0.00006
颜料棕 24	0.35
颜料绿 36、酞菁	0.1401
溶剂黄 163	0.022

[0240]

成分	pph
ITR 20/80	45.00
聚碳酸酯	54.38
PEPQ 磷酸酯	0.06
ERL 环氧化物	0.03
砷磺酸钾	0.03
PETS	0.30
苯并三唑 UVA	0.20
溶剂绿 3	0.13
溶剂红 135	0.13

[0241] 制备包括涂覆有 6.5pH 的 500 克 33wt% 的十二烷基苯磺酸钠水溶液的 4000 克 LEXAN 101 聚碳酸酯粒料的净化混合物。PC 粒料在涂覆之前具有约 3mm 到 6mm 的平均长度和 1mm 到 3mm 的直径以及 0.75g/cc 的堆密度。圆柱形净化粒料具有约 80 度到 100 度的角面。

[0242] 在实例 3 中,在挤出表 9 中的黑色树脂之后,运行约 4500 克的净化混合物,之后,在 100rpm-300rpm 和 580 °F (304 °C) 下,使用 PC 粉末 (Mw 约 25000Da) 清洁。在少于 15 分钟内清洁挤出机。在运行约 185 磅 (1b) (84kg) 的清洁树脂之后,看不到最初黑色的痕迹。

[0243] 在实例 4 中,在挤出表 8 中的绿色树脂之后,运行约 4500 克的净化混合物,之后,在 100rpm 至 300rpm 和 580 °F (304 °C) 下,使用 PC 粉末 (Mw 约 25000Da) 清洁。在少于 15 分钟内清洁挤出机。在运行约 185lb (84kg) 的清洁树脂之后,看不到最初绿色的痕迹。

[0244] 对于比较例,使用具有 PC 粉末 (Mw 为 25000Da) 的碱性商用清洁剂 (pH 10) 制备对照净化混合物。

[0245] 在比较例 E 中,在挤出表 9 中的黑色树脂之后,运行对照净化混合物,之后,使用 LEXAN 100 聚碳酸酯粉末清洁。花费超过 3 小时 (hr) 和约 600lb (272kg) 的 PC 清洁树脂来达到与实例 3 中洁净度相同的水平。

[0246] 在比较例 F 中,在挤出表 8 中的绿色树脂之后,运行对照净化混合物,之后,使用 LEXAN 100 聚碳酸酯粉末清洁。花费超过 3 小时和约 600lb (272kg) 的 PC 清洁树脂来达到与实例 4 的洁净度相同的水平。

[0247] 实例 5 和比较例 G

[0248] 在 92mm 相互啮合双螺杆挤出机上挤出具有棕色封装的聚碳酸酯和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 的丙烯酸甲酯丁二烯苯乙烯 (MBS) 橡胶混合物。表 10 中示出了该配方。除几种着色剂之外,该配方进一步包含受阻酚和硫酯抗氧化剂、苯并三唑 UV 稳定剂、以及 45wt% 的磷酸熔化稳定剂水溶液以防止 PC 与 PBT 酯交换反应。

[0249]

成分	pph
聚碳酸酯 Mw 25kDa	55.25
PBT 315	35.80
MBS 橡胶	8.00
受阻酚	0.20
硫酯	0.20
苯并三唑 UVA	0.50
45% H ₃ PO ₃ 水溶液	0.05
钝化 TiO ₂	0.015
颜料绿 50、钛酸钴	0.418
颜料棕 24	0.209
颜料红 10、氧化铁	0.213
颜料氧化铬	0.437

[0250] 在挤出棕色 PC-PBT-MBS 共混物之后,挤出机运行直至不再出现任何树脂。

[0251] 对于实例 5,使用涂覆有 2000 克 33wt% 的十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 水溶液的 15000 克 LEXAN 101 聚碳酸酯粒料净化挤出机。在 150rpm 与 570 °F (299°C) 温度下,净化剂通过挤出机,从而从挤出机移除大部分残留的着色剂、添加剂、PBT 聚酯以及 MBS 橡胶。然后,使用 PC 粉末清洁树脂运行挤出机。在少于 30 分钟之内,挤出机被清洗干净并且准备运行不同的材料。

[0252] 对于比较例 G,净化混合物是聚甲基丙烯酸甲基酯净化化合物,之后,PC 粉末清洁。清洁混合物需要超过 6 个小时,并且对于具体颜色,通常不会给出可接受的清洁机器,从而要求从挤出机移除模头和螺杆并且手动清洁。这种手动清洁混合物导致产生在生产之外至少额外的 4 个小时。此外,聚甲基丙烯酸甲基酯净化在 300°C 至 350°C 融化处理温度下产生令人不快的烟雾。

[0253] 实例 6

[0254] 将高热 N- 苯基酚酞二苯酚 BPA 聚碳酸酯共聚物与以下各项混合:线性 BPA 聚碳酸酯、包括二氧化硅氧化铝涂覆的和硅烷流体钝化的二氧化钛的白色封装、受阻酚和亚磷酸三芳基酯稳定剂与季戊四醇四硬脂酸酯 (PETS) 脱模剂的组合、以及苯并三唑 UV 吸收剂,并且在 570 °F 至 640 °F (299°C 至 338°C)、120rpm 下,在 60lb/hr (27kg/hr) 的速率在 1.75 英寸真空通风的 STERLING 单螺杆挤出机中挤出。表 11 中示出了该配方。

[0255]

成分	pph
BPA 聚碳酸酯粉末 Mw 22kDa	9.00
BPA 聚碳酸酯粉末 Mw 30kDa	9.00
35 摩尔% N-苯酚酞二苯酚 BPA PC Mw 25kDa	82.00
受阻酚抗氧化剂 (IRGANOX 1076)	0.04
亚磷酸三芳基酯稳定剂 (IRGAPHOS 168)	0.08
PETS 脱模剂	0.27
UV 吸收剂 (TINUVIN 234)	0.27
钝化 TiO ₂	1.90
碳黑	0.00019
溶剂绿 38	0.00007
溶剂红 52	0.00015
溶剂蓝 104	0.00028

[0256] 对于实例 6, 在 570 °F 至 640 °F (299°C 至 338°C) 温度、20rpm 下使用涂覆有 150 克 33wt% 的十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 水溶液 (pH = 6.5) 的 2000 克 LEXAN 131 高 Mw (约 37kDa) 聚碳酸酯粒料净化挤出机。聚碳酸酯粒料在涂覆之前具有 0.72g/cc 的堆密度。圆柱形净化粒料具有约 80 度到 100 度的角面。PC 粒料在涂覆之前具有约 4mm 至 6mm 的平均长度和 2mm 至 3mm 的直径以及 0.70g/cc 的堆密度。净化混合物通过挤出机, 以从挤出机中移除大部分残留的着色剂和添加剂。在通过挤出机喉道进料约 2150 克的净化混合物之后, 使用 PC 粉末 (Mw 30kDa) 清洁树脂以 60lb/hr (27kg/hr) 运行挤出机。在少于 10 分钟之内, 挤出机清洁干净并且准备运行不同的材料。相反, 通常使用仅 PC 粉末清洁树脂的运行需要 2 到 4 个小时以清洁单螺杆挤出机。

[0257] 实例 6 中的净化混合物包含约 7wt% 的水溶液 (即, 150/2, 150)。据发现, 在将净化剂进料至单螺杆挤出机中时, 使用涂覆在 PC 粒料上的低水平水溶液 (即, 约 3wt% 至 8wt% 的水溶液) 更为有效。粒料上高水平 (大于 10wt% 的水溶液) 的液体使得混合物停留在挤出机喉道中并且并不向下传输螺杆 (有时称之为“风车旋转”的情形)。在这种情况下, 水溶液包含 33% 重量的 SDBS。该溶液具有 6.5 的 pH。

[0258] 实例 7

[0259] 未溴化的 FR 聚碳酸酯与非常大量 (25wt%) 加载的二氧化硅氧化铝涂覆的和硅烷流体钝化的二氧化钛、亚磷酸三芳基酯稳定剂、季戊四醇四硬脂酸酯 (PETS) 脱模剂、全氟丁烷磺酸钾盐阻燃剂、以及聚苯乙烯丙烯腈 (SAN) 封装的聚四氟乙烷 (PTEE) 和滴落剂 (TSAN) 混合并且在约 550 °F 至 575 °F (288°C 至 302°C)、400rpm 下以 60lb/hr (27kg/hr) 的速率在 30mm 相互啮合的 Werner Pfleiderer (WP) 真空通风双螺杆挤出机上挤出。表 12 中示出了该配方。

[0260]

成分	pph
BPA 聚碳酸酯粉末 Mw 22 kDa	63.00
BPA 聚碳酸酯粉末 Mw 30 kDa	11.00
亚磷酸三芳基酯稳定剂 (IRGAPHOS 168)	0.06
PETS 脱模剂	0.70
全氟丁烷磺酸钾 (FR 盐)	0.60
SAN 封装 PTFE (TSAN FR 抗滴落)	0.50
钝化 TiO ₂	25.00

[0261] 对于实例 7, 使用涂覆有 300 克 33wt% 的十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 水溶液 (pH = 6.5) 的 2000 克 LEXAN 131 高 Mw (约 37kDa) 聚碳酸酯粒料净化挤出机。PC 粒料在涂覆之前具有约 4mm 的平均长度和 1.5mm 的直径以及 0.70g/cc 的堆密度。圆柱形净化粒料具有约 80 度到 100 度的角面。在 550 °F 至 575 °F (288°C 至 302°C) 温度下通过 100rpm 的挤出机运行约 2300 克的净化混合物, 从而从挤出机移除大部分残留的二氧化钛和阻燃剂。然后, 在 450rpm 下在 60lb/hr (27kg/hr) 下使用 PC 粉末 (Mw 30K) 清洁树脂运行挤出机。在少于 10 分钟之内, 挤出机被清洗干净并且准备运行不同的材料。甚至移除非常大量 (25wt%) 负荷的二氧化钛。通常仅使用 PC 粉末清洁树脂的运行需要 2 到 4 个小时以清洁单螺杆挤出机。

[0262] 实例 8 和比较例 H

[0263] 具有 L/D 为 35 的 133mm 同步旋转的相互啮合双螺杆挤出机用于制备包括下列物质的未着色低光泽 PC-ABS 共混物: 61.35wt% 的聚碳酸酯、17.0wt% 的苯乙烯丙烯腈 (SAN)、5.9wt% 的接枝有 SAN 的苯乙烯丁二烯橡胶 (BLENDEX 360)、5.0wt% 的由 SAN, 一种磺酸, 和聚环氧化物, 诸如, 美国专利号 5, 536, 780 中所描述的双环己基环氧化物 ERL4221 (CAS#37042-87-8) 制备的光泽还原剂, 且具有 0.3wt% 的亚磷酸三芳基酯, 0.3wt% 的二-叔-丁基受阻酚以及 0.15wt% 的季戊四醇四硬脂酸酯脱模剂。用于制备用于生产 PC-ABS 共混物的挤出机的标准程序 (比较例 H) 是使用 30000Da Mw PC 粉末净化 1 小时。在这种类型清洁/净化之后, 得到的 PC-ABS 树脂遭受黑斑污染。将得到的 PC-ABS 树脂收集在 2000lb (907kg) 盒中, 由于存在至少 10 个粒料, 所以 52% 的盒被拒, 从而示出了使用放大镜在光亮盒中观察 2 分钟的选自 21b (0.9kg) 树脂 (来自每个盒) 的黑斑。该测试被称为可视观测评级 (VIR) 测试。

[0264] 在第二实验 (实例 8) 中, 使用通过使用 10wt% 的 20wt% 的 C₁₀ 至 C₁₆ 烷基苯磺酸钠盐 (CAS#68081-81-2) 的水溶液将 481b (22kg) 聚碳酸酯粒料 (Mw = 36500Da) 涂覆在油漆搅拌器上 1 分钟制备的 601b (27kg) 净化化合物, 制备用于处理相同 PC-ABS 共混物的同一挤出机。圆柱形净化粒料在涂覆之前具有约 80 度到 100 度的角面以及约 4mm 的平均长度和 1.5mm 的直径以及 0.70g/cc 的堆密度。在 500 °F 至 560 °F (260°C 至 293°C) 下在 100rpm 下通过挤出机运行烷基芳基磺酸盐溶液涂覆 PC 粒料净化, 之后, 运行 PC 粉末仅 10 分钟。在之前使用的相同条件下进行上述所述 PC-ABS 共混物的生产。在这种情况下, 使用 VIR 测试, 由于黑斑所致的废品仅为 7%, 比 PC 粉末净化提高了 45%。这提高了 PC-ABS 共混物质量以及机器使用率。在无黑斑的树脂产率为 93% 的情况下, 不需要移除、清洁以及抛

光螺杆,这原本需要至少三个小时,在这期间,机器闲置。烷基芳基磺酸盐溶液涂覆 PC 粒料净化提供质量的改进以及节省树脂(更少的净化)和机器生产时间)。

[0265] 实例 9 和比较例 I

[0266] 具有 L/D 为 30 的 6.5 英寸单螺杆挤出机用于制备具有 0.05wt% 亚磷酸三芳基酯的 20wt% 的灰色纤维玻璃填充聚碳酸酯 (GF-PC) 和 0.3wt% 的季戊四醇四硬脂酸酯脱模剂。着色剂为 0.0033wt% 的 0.26 微米的二氧化硅封装的、硅烷钝化的 TiO_2 、0.0018wt% 的碳黑、0.0009wt% 的颜料红 101、0.0009wt% 的溶剂蓝 101、以及 0.0003wt% 的颜料棕 24。用于制备生产下一种 GF-PC 共混物的挤出机的标准程序(比较例 I)为使用 30,000Da Mw PC 粉末净化 2 个小时,直至挤出机足够干净以切换至白色 10% GF-PC,着色剂包括 1.76wt% 的 TiO_2 、0.0016wt% 的碳黑、0.00044wt% 的颜料蓝 27、0.00084wt% 的溶剂紫 36 以及 0.05wt% 的二苯基十二烷基亚磷酸酯。在第二实验(实例 9)中,在处理与比较例 I 中所描述的相同的灰色 10% GF-PC 共混物之后,制备相同的挤出机,并且使用通过使用 5wt% 的 25wt% 的十二烷基苯钠盐水溶液(CAS#25155-30-0)将 45lb (20kg) 10wt% 的玻璃填充未着色聚碳酸酯粒料(Mw = 30,000Da)涂覆在油漆搅拌器上 1 分钟制备的 50lb (23kg) 净化化合物进行清洁。净化化合物的 GF-PC 粒料包括 10wt% 的纤维玻璃,其中, E- 玻璃纤维具有 14 微米的直径并且涂覆有与 PC 树脂基质(非粘合玻璃)附着力较差的聚烯烃胶料。在 500 °F 至 560 °F (260°C 至 293°C) 下在 80rpm 下通过挤出机运行烷基芳基磺酸盐溶液涂覆的 GF-PC 粒料净化,之后,运行 PC 粉末仅 10 分钟。然后,使用挤出机制备白色的 10% GF PC 树脂。从灰色切换至白色 GF-PC 树脂比没有任何水性烷基芳基磺酸盐表面活性剂涂覆的 GF-PC 粒料净化更快(少于一半时间),并且不存在 PC 树脂降解。

[0267] 实例 10、11 以及比较例 J

[0268] 具有 L/D 为 20 和 35mm 直径的螺杆的 85 吨 Van Dorn 液压单螺杆注塑模制机用于模制包括下列成分(wt. %) 的聚碳酸酯树脂:98.9% 的 BPA-PC、0.6% 的溴化 PC(50% TBrBPA-50% BPA PC 共聚物)、0.15% 的砷磺酸钾 FR 盐、0.1% 的亚磷酸三芳基酯稳定剂(IRGAFOS 168)、0.15% 的季戊四醇四硬脂酸酯脱模剂、以及着色剂包括:0.012wt% 的碳黑、0.02wt% 的具有封装在 1.5% 在二氧化硅外壳中并且用 1.0% 硅酮氢化物流体 DF1040 钝化的 2.5 微米颗粒尺寸的二氧化钛、0.015wt% 的颜料绿 36、0.035wt% 的溶剂紫 36、0.015wt% 的溶剂蓝 104 以及 0.002wt% 的溶剂黄 163。在 125°C 下烘干树脂 4 个小时,并且在 285°C 至 300°C 下使用包括具有 10 秒保持时间的 6 秒注塑的 35 秒(sec) 周期模制 ASTM 测试部件。模制温度为 85°C。在比较例 J 中,在模制结束时,机器运行直至从圆筒不再传输任何树脂,然后,使用(约 5kg) 的清洁未着色聚碳酸酯(LEXAN141)粒料净化。运行烘干未着色 PC 约 45 分钟以模制出没有来自之前运行着色材料的任何浊度或者残留物的干净部件。判断注塑模制机干净并且准备运行下一种材料。

[0269] 在实例 10 中,在使用与比较例 J 相同的材料和设定的同一机器上模制另一组部件之后。使用涂覆有 1wt% (10g) 的 20wt% 的水性烷基苯磺酸钠(pH 约 6.5) 的 1000g 高分子量(36500Da Mw) PC(LEXAN 135) 粒料净化注塑模制机。粒料是具有约 2mm 至 3mm 直径和约 4mm 至 6mm 长度的圆柱体。切面具有约 80 度到 100 度的角度。粒料在涂覆之前具有约 0.7g/cc 的堆密度。在仅 15 分钟之后,在清洁模制机中,烷基苯磺酸盐涂覆粒料净化是非常有效的,从而移除之前运行的着色材料以及螺杆上粘着的黑斑和凝胶。这减少模制机清洁

时间的 67%，减少清洁注塑模制机所需净化树脂的量 80%。

[0270] 注意，如果涂覆粒料净化剂过湿，其用大于 10wt% 的烷基苯磺酸盐溶液制备，净化粒料趋于风车旋转（在进料区旋转，而不被向下携带至螺杆），有时，带有过量的泡沫并且通过模制机的单螺杆挤出机不能有效地向下传输至圆筒。在单螺杆挤出机中，低水平的磺酸盐水溶液涂料（0.5wt% 至 3wt%）最为有效。

[0271] 在另一实验（实例 11）中，在使用比较例 J 中的未涂覆干净 Lexan 141 粒料净化运行相同着色 PC 的同一模制机之后。然后，使用实例 10 中的 1000g 1wt% 的水性烷基苯磺酸盐涂覆 PC 粒料（在油漆搅拌器中涂覆超过 1000g 粒料的 10g 溶液）运行判断为“干净”的模制机。在 15 分钟净化（清洁）过程中，通过目测检查模制部件判断“干净”的注塑模制机的涂覆粒料净化示出额外净化未通过比较例 J 中的清洁从螺杆移除的黑斑和其他污染物。因此，水性烷基苯磺酸盐涂覆粒料净化移除在随后模制循环过程中在晚些时候可能被破坏的污染物，从而给出可以被拒收和废弃的污染部件。

[0272] 已经参考示例性实施方式描述了本公开。显而易见，在阅读和理解上述细节具体实施方式之后，其他技术人员可以想到多种改变和变更。希望的是，本公开应解释为包括所有这类改变和变更，只要其落在所附权利要求或者其等价物范围内。