



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94106242.2

[51]Int.Cl⁵

C08L 55/02

[43]公开日 1995 年 1 月 25 日

[22]申请日 94.5.25

[30]优先权

[32]93.5.25 [33]JP[31]122608/93

[71]申请人 室素株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 藤崇宪 藤井博之 小滨健二郎
伊藤末喜

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 孟八一 杨九昌

C08L 35/06

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 用于塑料加工设备的清洁剂组合物

[57]摘要

本发明公开了用于塑料加工设备的清洁剂组合物, 包括 15—40% (重量) 的至少一种选自丙烯腈-苯乙烯树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂、甲基丙烯酸-苯乙烯树脂和甲基丙烯酸-丁二烯-苯乙烯树脂的树脂、84—50% (重量) 清洁剂它包括表面活性剂和无机物、和 1—10% (重量) 多酚。本发明清洁剂组合物可以与后一种树脂配合, 用于清洁模塑机, 这样, 用于清洁的时间可以缩短, 清除前一种树脂所需的后一种树脂的量可以减少。

1. 一种用于塑料加工设备的清洁剂组合物，包括15-40%(重量)至少一种选自丙烯腈-苯乙烯树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂、甲基丙烯酸-苯乙烯树脂和甲基丙烯酸-丁二烯-苯乙烯树脂的树脂、84-50%(重量)清洁剂，它包括表面活性剂和无机物质、和1-10%(重量)多酚。

2. 权利要求1的用于塑料加工设备的清洁剂组合物，该组合物被模塑成粒子。

3. 用于塑料加工设备的清洁用树脂混合物，包括3-30%(重量)权利要求2的清洁剂组合物粒子和97-70%(重量)普通的丙烯腈-苯乙烯树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂、甲基丙烯酸-苯乙烯树脂或甲基丙烯酸-丁二烯-苯乙烯树脂粒子。

· 用于塑料加工设备
的清洁剂组合物

本发明涉及用于塑料加工设备的清洁剂组合物。

热塑性树脂广泛地用作注塑物品、挤出物品、薄膜等等，这是因为它们具有优良的可模塑性。关于这些塑料模塑物品，人们越来越希望每次少量地生产多种多样的产品，结果，模塑机内树脂或着色树脂的更换频率就要增加。从模塑物品的质量控制角度出发，更换树脂时模塑机的清洁问题就变得很重要。

在此之前，在塑料的模塑过程中，当模塑机内的着色树脂或树脂被更换时，为了去除上一批树脂在模塑机内的污物，使用了下述方法：

(1) 拆卸模塑机进行清洁。该方法很费时，如果模塑机的尺寸很大，大部件必须被提高和降低，这又很危险。例如，挤出机内树脂的颜色改变时，需要进行一系列的操作。例如，将挤出机停掉，然后拉出螺杆，用刷子或类似物品清洁螺杆和螺筒内部，再将螺杆装上。

(2) 用随后使用的树脂清洁模塑机。在该方法中，不必拉螺杆，先前的树脂可以用后一种树脂清除。因而，在这种情况下，为清洁目的大量的树脂必须通过模塑机，更糟的是，在模塑机结构复杂的地方，前一种树脂不能被完全去除。这样，有时后一种树脂材料会被着色。

(3) 使用清洁剂组合物。该方法用于解决上述问题，并且希望用少量清洁剂组合物完全改变模塑机内的树脂，所述清洁剂组合物能够很容易地清除挤出机内剩余的前一种树脂。作为这类清洁组合物，例如一种含硬脂酸或类似物作为润滑剂的树脂和一种刚性丙烯酸树脂，但是，前者清洁作用差，后者有强烈的气味。此外，由于后者在半熔

融状态下使用，挤出机的电机负荷增加。因此，在这种树脂作为清洁剂组合物使用之前，模头、破碎板、金属滤网等必须从挤出机上拆下，这样操作起来很麻烦。

(4) 此外，例如日本专利申请公开第62-19504所公开的清洁剂组合物，包括热塑性树脂、烷基苯磺酸钠和疏水化合物，日本专利申请公开第63-66245所公开的清洁剂组合物，它包括热塑性树脂、磺酸的中性盐和粒径为 $0.05-10\mu\text{m}$ 的粉状无机化合物。此外，还有美国专利第4,838,948号所公开的清洁剂组合物，它包括聚乙烯、碳酸钙和磺酸的中性盐。

但是，在这些公开的清洁剂组合物的使用过程中，需要使用大量的后一种树脂来清除清洁剂组合物，从而使用这些清洁剂组合物与上述(2)的方法没有什么大的不同。在这些组合物中，大部分采用表面活性剂作为清洁剂加入热塑性树脂中，而加入大量的表面活性剂是不利的。例如，这些组合物大部分是采用挤出机造粒。但是，组合物对挤出机螺杆的剪切摩擦力太低，以致于组合物不能向前挤出。当使用带有通气孔的挤出机时，由于所谓的喷气现象(即通过通气孔喷气)，不能拉出一条一条的树脂，结果无法造粒。

在冷却系统中，例如水下切断系统或类似的使用水的系统，由于清洁剂溶于水中，结果大量的清洁剂进入废水中，这加大了环境污染问题。

如果前一种模塑材料是不透明的或者是深色的，而后一种模塑材料需是透明的，通常的清洁剂组合物不能有效地起作用，因为清洁剂组合物损害后一种模塑材料的透明性，并且以白线的形式留在模塑材料的表面。

膨胀模头和用于薄膜挤出的T-模头和用于注塑的热流道模具是很难清洁的，实际上，上述(4)的清洁剂组合物很少用于这些模头和

模具。

在与本申请为同一申请人的日本专利申请公开第4-97805号中，公开了能解决上述问题的组合物，但是，如果用该组合物进行清洁，又如果后一种树脂是芳族树脂如ABS树脂、阻燃ABS树脂或聚碳酸酯树脂，则留在后一种树脂中的清洁剂组合物会损害产品的外观。

本发明打算解决这些常用清洁剂组合物的问题，本发明的目的是提供用于塑料加工设备的清洁剂组合物，即便是组合物与后一种树脂混合，也不会影响产品的外观。

本发明人经过广泛的调查研究，结果发现上述目的可以通过特定的组合物达到，所述组合物包括：特定的树脂、包含表面活性剂和无机物的清洁剂和多酚，本发明就是在这些知识的基础上完成的。

本发明用于塑料加工设备的清洁剂组合物包括15-40%(重量)的至少一种树脂，所述树脂选自丙烯腈-苯乙烯树脂(下文称作“AS树脂”)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(下文称作“ABS树脂”)、甲基丙烯酸-苯乙烯树脂(下文称作“MS树脂”)和甲基丙烯酸-丁二烯-苯乙烯树脂(下文称作“MBS树脂”)，84-50%(重量)清洁剂，该清洁剂包括表面活性剂和无机物，和1-10%(重量)多酚。清洁剂组合物优选的形式是粒状。

本发明用于塑料加工设备的清洁剂组合物以树脂混合物的形式使用，所述混合物包括3-30%(重量)上述本发明清洁剂组合物和97-70%(重量)普通的AS树脂、ABS树脂、MS树脂或MBS树脂粒子。

本发明组合物使用的树脂至少是一种，它选自AS树脂、ABS树脂、MS树脂和MBS树脂。组合物中树脂在15-40%(重量)的范围内。如果树脂的含量小于15%(重量)，得到的混合物不能在旋转器周围卷绕，结果不能得到均匀的混合状态，因而无法造粒。如果大于40%(重量)，则清洁剂相对于组合物的含量就要降低，这样清洁塑料加工

设备时，需要大量的清洁剂组合物，这样，通过加入少量的清洁剂组合物就能起到清洁作用的意义就失去了。

适用于本发明组合物的清洁剂包括表面活性剂和无机物，但是有些清洁剂可以直接买到，其中混有10-40%(重量)的无机物或者，先分别称重，然后将它们混合。在清洁剂组合物中，清洁剂的含量在84-50%(重量)的范围内。如果清洁剂的含量大于84%(重量)，则树脂相对于组合物的含量就要减小，那么得到的混合物不能在旋转器周围卷绕，从而无法得到均匀的混合状态，因而无法造粒。如果含量小于50%(重量)，那么清洁塑料加工设备时，清洁剂组合物的量必须增加，这是不利的。

表面活性剂的例子包括十二烷基苯磺酸的中性盐，它是阴离子表面活性剂、含8-20个碳原子的 α -烯烴磺酸的中性盐、含6-20个碳原子的烷基硫酸酯的中性盐和含12-20个碳原子的脂肪酸的盐、它们可以单独使用，或者两种或两种以上混合使用。

无机物的实例包括硫酸钠、膨润土、沸石、硅酸钙、高岭土、硅藻土、二氧化硅、白碳、浮石粉、火山灰和硅酸铝，它们可单独使用，或者两种或两种以上混合使用。无机物的用量优选的在10-40%(重量)范围内，基于清洁剂的重量计算。无机物可以增加重量效果和清洁效果。

用于本发明组合物的多酚的实例包括：可水解的丹宁和缩合的丹宁，多酚的用量在1-10%(重量)范围内。如果清洁剂组合物中多酚的含量少于1%(重量)，那么组合物会粘在螺杆上，并留在螺杆上这是不利的。相反，如果多酚的量大于10%(重量)，则润滑性能太好。因而，如果清洁剂组合物中使用大量的多酚成分，得到清洁剂组合物不能将留在挤出机中的前一种树脂除去就被从螺筒中挤出，这是不利的。

本发明组合物的优选制备方法是：通过Bumbury搅拌器或加压型捏和机将树脂、清洁剂和多酚捏和。这样捏和形成的组合物通过辊可以方便地压成片，然后通过切片系统或空气冷却输送系统造粒。

捏合后的清洁剂组合物的熔体流动速率(MFR(230℃, 2.16Kg)) 优选的在0.5-15g /10分钟范围内。如MFR太低，清洁塑料加工设备时，清洁剂组合物滞留在挤出机中，并与后一种模塑材料一起挤出。相反，如果MFR太多，则清洁剂组合物太粘，这是不利的。

在模塑机如注塑机更换树脂或着色树脂时，本发明组合物可以产生很好的清洁效果，即便是使用的清洁用树脂混合物(干混) 含3-30%(重量) 清洁剂组合物和97-70%(重量) 通用的AS树脂、ABS树脂、MS树脂或MBS树脂粒子。如果清洁剂组合物的用量小于3%(重量) ，清洁效果差，如果大于30%(重量) ，清洁时润滑性能太好，结果已粘住的物质不能被去除。

此外，关于本发明的干混混合物，混合比可以根据前一种树脂的刚度和着色状态而改变，这样可以增加经济效益。

本发明清洁剂组合物可以与后一种树脂混合后再用于清洁模塑机，因而清洁所需的时间和用于清洁的后一种树脂的量可以减少。

实施例

用于清洁模塑机的本发明清洁剂组合物和清洁用树脂混合物将通过实施例和对比例作详细介绍。

本发明的范围并不局限于这些实施例。

得到的每种组合物通过下述试验方法进行评价。

造粒性能：

用辊将清洁剂组合物压塑成片材，然后冷却至约40℃，用方形造粒机造粒，然后评价如下。

⊙：可以用辊压塑成片材，用切片机可以制得方粒子。

○：可以用辊压塑成片材，但切片机将方粒子轻微压碎。

X：很难用辊压塑成片材，而且用切片机做不出方粒子。

清洁试验：

将3kg黑色ABS树脂(商标名“JSR ABS45”日本合成橡胶有限公司制造，MFR=9克/10分钟)(碳黑浓度=1%(重量))作为前一种树脂通过MI50 II型注塑机(MEIKI Co., Ltd. 制造)，螺筒温度为250℃，然后注塑机用500克(应当于5注)清洁树脂混合物清洁，该混合物由后一种ABS树脂(商标名“JSR ABS59”，日本合成橡胶有限公司制造)与预定量(见表1)的清洁剂组合物干混制得。

随后，将后一种ABS树脂(商示名“JSR ABS59”，日本合成橡胶有限公司制造)注塑，测量直至产品不带色时所用的ABS树脂的量，然后根据下述各档作评价：

⊙：后一种ABS树脂的量小于或等于1kg。

○：后一种ABS树脂的量在1.1-2kg之间。

△：后一种ABS树脂的量在2.1-3kg之间。

X：后一种ABS树脂的量大于或等于3.1kg。

XX：后一种ABS树脂的量大于或等于5.2kg。

(空白试验)

实施例和对比例中使用的树脂缩写、表面活性剂和无机物具有下列含意：

AS：“Sanlex SAN-H”，MITSUBISHI CORPORATION制造，MFR=6.5克/10分钟(J-K7210)。

ABS：“JSR ABS59”，日本合成橡胶有限公司制造，MFR=5.0克/10分钟。

MS：“Estylene MS300”，Nippon Steel Chemical Co. Ltd., 制造，MFR=1.3克/10分钟。

MBS: “Metablen C-201”, Mitsubishi Rayon Co., Ltd.

多酚: “Hi 丹宁酸酸”, DAINIPPON PHARMACEUTICAL Co., Ltd.
制造。

表面活性剂:

A: 十二烷基苯磺酸钠

B: α - 烯烴磺酸钠

C: 硫酸月桂酯

d: 硬脂酸钠

无机物质:

a: 硫酸钠

b: 沸石

c: 硅藻土

d: 高岭土

实施例1

将装有马达和夹套的3升MS型加压捏和机(MORIYAMA MANUFACTURING WORK Co., Ltd.) 油浴加热至130-145℃, 然后将1.2kg MBS树脂(“Metablen C-201”, Mitsubishi Rayon Co., Ltd制造)、2.4kg 清洁剂和0.4kg 多酚加入捏和机中, 所述清洁剂 包括60重量份十二烷基苯磺酸钠和40重量份硫酸钠。随后, 将500kg的气压施于压力盖, 然后捏和机叶轮转动, 捏和混合物。约10分钟后, 除去压力盖, 释放水蒸气, 然后通过压力盖给捏和机加压, 然后混合物捏和2-3分钟, 得到用于塑料加工设备的清洁剂组合物。

此后, 用辊将得到的清洁剂组合物压塑成片材, 并冷却至约40℃, 然后用方形造粒机造粒, 得到用于塑料加工设备的粒化清洁剂组合物。

然后, 10份(重量) 这种清洁剂组合物与90份(重量) ABS树脂(“JSR ABS59”, 日本合成橡胶有限公司制造)(作为后一种树脂

) 干混, 得到清洁用树脂混合物。试验结果见表1。

实施例2-5

按实施例1的方法, 不同的是所用的清洁用树脂混合物如表1所示。试验结果见表1。

实施例6和7

按实施例1的方法, 不同的是所用的清洁用树脂混合物如表1所示。试验结果见表1。

对比例1和2

按实施例1的方法制得组合物, 其中清洁剂和多酚的含量超出本发明的范围。试验结果见表1。

对比例3

用“JSR ABS59”代替清洁剂组合物, 单独用作清洁用树脂混合物。试验结果, 需要5.2kg的后一种树脂材使产品不带色。

表1

清洁剂组合物					
清洁剂		树脂		多酚	
	表面活性剂:无机物	含量 (wt%)	种类	含量 (wt%)	含量 (wt%)
实施例 1	A:a = 60:40	60	MBS	30	10
实施例 2	B:b = 90:10	80	ABS	15	5
实施例 3	C:c = 70:30	75	AS	15	10
实施例 4	D:d = 70:30	70	MS	25	5
实施例 5	A:a = 60:40	50	ABS	40	10
实施例 6	A:a = 60:40	60	MBS	30	10
实施例 7	A:a = 60:40	60	MBS	30	10
对比例 1	A:a = 60:40	75	MBS	10	15
对比例 2	A:a = 60:40	75	MBS	24.5	0.5
对比例 3	-	0	ABS	100	0

表1 (续)

评价				
	组合物		组合物含量 (wt%)	清洁用树脂混合物 清洁效果
	造粒性能	MFR (g/10 分钟)		
实施例 1	●	1.5	10	●
实施例 2	○	6.2	10	●
实施例 3	○	1.2	10	●
实施例 4	○	3.2	10	●
实施例 5	●	4.3	10	○
实施例 6	●	1.5	25	○
实施例 7	●	1.5	4	○
对比例 1	×	3.1	10	×
对比例 2	○	0.9	10	△
对比例 3			0	× ×

对比例4

首先，在20升高速搅拌混合器中，将4.0kg MBS树脂(“Metablen C-201”，Mitsubishi Rayon Co., Ltd制造)、0.8kg 十二烷基苯磺酸钠和硫酸钠的混合物、0.2kg 丹宁一起搅拌，转速为500转/分钟，搅拌3分钟。

得到的混合物用挤出机挤成条状物，挤出机的L/D为20，螺筒直径为20mm，挤出条件为螺筒温度为190℃，模头温度为180℃，螺杆转速为60转/分钟。随后，挤出的条状物在水罐中冷却，然后用造粒机切断，得到乳白色的组合物粒子。

将该组合物本身作为清洁用树脂混合物进行试验。至产品不被染色时，所需后一种树脂的量为2.5kg(表2)。

表2

		清洁剂组合物			
		清洁剂	树脂		
		表面活性剂:无机物	含量 (wt%)	种类	含量 (wt%)
					多酚 含量 (wt%)
对比例	4	A:a = 60:40	16	MBS	80
					4

表2 (续)

		评价		清洁用树脂组合物	
	组合物	造粒性能	MFR (g/10 ⁵ 分钟)	清洁剂组合物含量 (wt%)	清洁效果
对比例 4	0	2.9	100	A	

如果透明性能优秀的ABS树脂作为实施例所述的后一种树脂，则当后一种树脂的用量只为通常的清洁剂组合物(对比例4) 中后一种树脂用量的 $1/2-1/4$ 时，就可以得到很好的产品。

如前所述，本发明清洁剂组合物可以以组合物和后一种树脂形成的清洁用树脂混合物形式使用。通过使用用3-30%(重量) 本发明组合物和97-70%(重量) 后一种树脂的混合物，模塑机可以得到很好的清洁，清洁剂组合物和后一种树脂的总量，即清洁用树脂混合物的量可以减少至加工设备常用的清洁剂组合物用量的 $1/2-1/4$ 。如果采用通常的拆卸方法、清洁一次所需的时间为使用本发明清洁剂组合物所需时间的10-15倍。由此可知，当3-30%的清洁剂组合物与后一种树脂混合得到的清洁用树脂混合物通过模塑机时，清洁所需的时间可以缩短，至产品不被染色时所需的树脂的量可以减少。

3-30%(重量) 的本发明组合物与普通的树脂混合得到的混合物比对比例2得到的组合物的清洁效果要好得多。

此外，本发明清洁剂组合物加入普通树脂中的量可以根据前一种树脂对螺杆的粘性和前一种树脂的色度的变化而变化。