

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 037043

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.01.29

(21) Номер заявки
201892629

(22) Дата подачи заявки
2015.03.06

(51) Int. Cl. C08G 64/20 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)

(54) ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР И УСТАНОВКА ДЛЯ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(31) 2014-057195

(32) 2014.03.19

(33) JP

(43) 2019.04.30

(62) 201691665; 2015.03.06

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АСАХИ КАСЕИ КАБУСИКИ КАЙСЯ
(JP)

(72) Изобретатель:
Аминака Мунеаки, Хасегава Кадзуми,
Ясуда Кадзухару (JP)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) WO-A1-200763757
WO-A1-201256903
WO-A1-2003106530

(57) Предложен способ получения поликонденсационного полимера, который может поддерживать высокое качество поликонденсационного полимера. Способ производства поликонденсационного полимера включает стадию подачи расплавленного предполимера в реактор полимеризации для производства поликонденсационного полимера, причем реактор имеет корпус, направляющую, выполненную в корпусе, и выходное отверстие полимера, соединенное с корпусом и выполненное в его нижней части; и стадию обеспечения возможности расплавленному предполимеру стекать вниз вдоль поверхности направляющей, при этом находясь в контакте с поверхностью, и полимеризации расплавленного предполимера, в результате чего получают поликонденсационный полимер, причем управление выполняют так, чтобы площадь проекции участка на конусовидном нижнем участке корпуса, где поликонденсационный полимер стекает вниз, была большой, или так, чтобы жидкая поверхность ретентата на конусовидном нижнем участке корпуса содержала большую область участка, где поликонденсационный полимер стекает вниз.

B1

037043

037043

B1

Настоящее изобретение относится к способу производства поликонденсационного полимера и установке для его получения.

Область техники

Поликонденсационные полимеры применяют в области конструкционных пластиков, пользующихся высоким спросом. Их типичными примерами являются поликарбонатные, полиамидные и полиэфирные смолы, преимущественно используемые в бутылках из ПЭТ (PET). Например, ароматические поликарбонаты представляют собой конструкционные пластики с прекрасной прозрачностью, термостойкостью и механической прочностью, такой как ударная прочность, и широко используются в оптических дисках и в электротехнической/электронной областях, а также при таком промышленном применении, как применение в автомобилях.

Различные реакторы полимеризации для производства ароматических поликарбонатов посредством перекрестной полимеризации общеизвестны. Однако вязкость поликарбоната повышается по мере протекания полимеризации. Таким образом, если используют реактор полимеризации, требующий механического перемешивания, становится трудно механически перемешивать смесь, когда вязкость повышается с повышением степени полимеризации. Вследствие этого степень полимеризации поликарбоната, произведенного с помощью такого реактора полимеризации, ограничена. Соответственно трудно произвести высокомолекулярный ароматический поликарбонат, широко применяемый в листовых материалах.

В качестве полимеризационного оборудования, не требующего механического перемешивания, известна установка полимеризации падения с направляемым смачиванием, в котором полимеризацию проводят, давая возможность расплавленному предполимеру падать вдоль направляющей, такой как проволока, под действием собственного веса. Если используют такую установку полимеризации, то можно преодолеть проблему того, что перемешивание становится невозможным по мере протекания полимеризации. Помимо этого, побочный продукт, т.е. ароматическое моногидроксисоединение (например, фенол), может быть эффективно удалено с поверхности расплавленного материала, в результате чего может быть произведен высокомолекулярный ароматический поликарбонат. Например, в патентном документе 1 описан способ производства поликонденсационного полимера с использованием реактора полимеризации, в котором проволочные направляющие расположены на заданных интервалах относительно ширины массы расплавленного предполимера. В соответствии с этим способом производства высококачественный поликонденсационный полимер может быть эффективно произведен при высокой скорости полимеризации.

Список цитирования

Патентные документы.

Патентный документ 1: международная публикация № WO 2012/056903.

Сущность изобретения

Техническая проблема.

В установке полимеризации падения с направляемым смачиванием полимер, свободно падающий из проволочной направляющей, остается на дне реактора полимеризации (например, см. патентный документ 1; на фиг. 1 область между питающим отверстием инертного газа и выходным отверстием 7 полимера) до тех пор, пока он вытекает из выходного отверстия. Стекающее вниз количество полимера контролируют так, чтобы оно было приблизительно равно его выгружаемому количеству; однако стекающее вниз количество немного увеличивается или уменьшается по мере того, как операцию повторяют, в результате чего уровень жидкости ретентата иногда поднимется и опускается. Когда уровень жидкости поднимается, часть полимера, имеющего относительно высокую вязкость и находящегося в контакте с поверхностью верхней стенки дна в форме обратного конуса, остается прикрепленным к поверхности стенки даже после того, как уровень жидкости опускается. Если остающийся полимер присутствует на пути движения для стекающего вниз полимера, остающийся полимер смывается с помощью стекающего вниз полимера и становится частью ретентата. Этот случай не является проблемой.

Однако, если остающийся полимер присоединяется не на пути движения для стекающего вниз полимера, но к поверхности стенки, полимер не смывается с помощью стекающего вниз полимера и легко подвергается воздействию окружающей атмосферы или подвержен различному тепловому воздействию. Следовательно, когда уровень жидкости ретентата снова поднимается, остающийся полимер должен быть смешан с ретентатом. Однако, если остающийся полимер, который часто разрушается во время воздействия окружающей атмосферы или из-за теплового воздействия, смешивается с концентратом, остающийся полимер становится причиной ухудшения качества полученной смолы.

В обычном случае небольшого реактора полимеризации, имеющего простую внутреннюю структуру, внутреннюю структуру легко выполняют так, чтобы исключить возникновение остающейся части. В качестве конструктивной идеи, например, можно упомянуть вертикальные проволоки (вертикально простирающиеся), просто расположенные равномерно. Однако в том случае, где полимер производят промышленно на практике, реактор полимеризации является большим, и внутренняя структура реактора полимеризации усложняется, чтобы преодолеть проблемы изготовления и прочности. Например, вертикальные проволоки, как требуется, делают на несколько блоков и размещают. В результате структура блока вертикальных проволок оказывает большое воздействие на путь движения полимера, стекающего вниз

с проволоки. По этой причине необходимо разработать структуру, которая не вызывает появления остающейся части полимера.

Настоящее изобретения выполнено с целью решения вышеупомянутых проблем, выявленных заявителями. Цель настоящего изобретения состоит в разработке способа производства поликонденсационного полимера, способного поддерживать высокое качество поликонденсационного полимера, а также установки для производства полимера.

Решение задачи.

Заявители провели интенсивные исследования с целью достижения вышеуказанной цели и реализовали изобретение. Говоря точнее, настоящее изобретение представляет собой изобретение, описанное в приведенных ниже пп.1-6.

1. Способ получения поликонденсационного полимера, включающий следующие стадии (I) и (II):

(I) стадия подачи расплавленного предполимера в реактор полимеризации для производства поликонденсационного полимера, причем реактор имеет корпус, направляющую, выполненную в корпусе, и выходное отверстие полимера, соединенное с корпусом и выполненное в его нижней части; и

(II) стадия обеспечения возможности расплавленному предполимеру стекать вниз вдоль поверхности направляющей, при этом находясь в контакте с поверхностью, и полимеризации расплавленного предполимера, в результате чего получают поликонденсационный полимер, где корпус имеет цилиндрический верхний участок, который имеет нижнюю кольцеобразную грань, имеющую больший диаметр, чем диаметр верхней кольцеобразной грани выходного отверстия полимера, и конусовидный нижний участок, соединяющий нижнюю кольцеобразную грань цилиндрического верхнего участка и верхнюю кольцеобразную грань выходного отверстия полимера, и имеет конусовидную стенку, проходящую от нижней кольцеобразной грани к верхней кольцеобразной грани;

корпус, направляющая и выходное отверстие полимера расположены так, что поликонденсационный полимер, падающий с направляющей, остается на конусовидном нижнем участке и стекает вниз вдоль внутренней поверхности конусовидной стенки к выходному отверстию полимера; и

на кругообразном участке, который образован жидкой поверхностью поликонденсационного полимера, остающегося на конусовидном нижнем участке в контакте с внутренней поверхностью конусовидной стенки, уровень жидкости поддерживают в пределах интервала, где общая длина L_0 окружности указанного кругообразного участка и длина L_1 участка указанной окружности в контакте с участком, где поликонденсационный полимер стекает вниз, удовлетворяют условию, представленному следующей формулой (2):

$$L_1/L_0 > 0,90 \quad (2).$$

2. Способ получения в соответствии с п.1, в котором уровень жидкости поддерживают в пределах интервала, где общая длина L_0 и длина L_1 удовлетворяют условию, представленному следующей формулой (2A):

$$L_1/L_0 = 1,00 \quad (2A).$$

3. Способ получения в соответствии с п.1 или 2, в котором

конусовидный нижний участок дополнительно включает конусовидную верхнюю часть, конусовидную нижнюю часть и цилиндрическую среднюю часть, вставленную между конусовидными верхним и нижним участками;

на участке, соединяющем конусовидную верхнюю часть и цилиндрическую среднюю часть конусовидного нижнего участка, участок, где поликонденсационный полимер не стекает вниз, не присутствует; и

управление осуществляют так, что жидкая поверхность поликонденсационного полимера, остающегося на конусовидном нижнем участке, присутствует на цилиндрической средней части.

4. Способ получения в соответствии с любым из пп.1-3, в котором время пребывания поликонденсационного полимера, остающегося на конусовидном нижнем участке, попадает в пределы 3 ч.

5. Способ получения поликонденсационного полимера в соответствии с любым из пп.1-4, в котором направляющая представляет собой проволочную направляющую, и поликонденсационный полимер контактирует друг с другом между различными проволочными направляющими и объединен с образованием плоской текучей среды и стекает вниз вдоль проволочной направляющей.

6. Способ получения в соответствии с любым из пп.1-5, в котором поликонденсационный полимер представляет собой ароматический поликарбонат.

Положительные эффекты изобретения.

В соответствии с настоящим изобретением можно разработать способ производства поликонденсационного полимера, который способен поддерживать высокое качество поликонденсационного полимера, и установка для производства полимера.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет собой схематичное изображение, показывающее пример установки полимеризации, используемой в варианте осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 2 представляет собой схематичное изображение, показывающее пример установки полимеризации, используемой в варианте осуществления настоящего изобретения, на котором (А) представляет собой схематичное изображение реактора полимеризации; (В) представляет собой схематичное изображение поперечного сечения реактора полимеризации вдоль линии J-J; (С) представляет собой увеличенное изображение проволочных направляющих, показанных на изображении (В); и (D) представляет собой схематичное изображение, показывающее часть проволочной направляющей, показанной на изображении (С).

Фиг. 3 представляет собой схематичное изображение примера установки полимеризации, используемой в сравнительных примерах 3 и 4, на котором (А) представляет собой схематичное изображение реактора полимеризации; (В) представляет собой схематичное изображение поперечного сечения реактора полимеризации вдоль линии K-K; (С) представляет собой увеличенное изображение проволочных направляющих, показанных на изображении (В); и (D) представляет собой схематичное изображение, показывающее часть проволочной направляющей, показанной на изображении (С).

Фиг. 4 представляет собой схематичное изображение, показывающее еще один пример установки полимеризации, используемой в варианте осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 5(A) и 5(B) представляют собой схематичные изображения, каждое из которых показывает порядок расположения проволочных направляющих в установке полимеризации, используемой в примерах настоящего изобретения.

Описание вариантов осуществления

Далее вариант осуществления для выполнения настоящего изобретения (здесь и далее называемый просто "вариант осуществления") будет более конкретно описан со ссылкой на чертежи, если необходимо; однако настоящее изобретение не ограничено вариантом осуществления, описанным ниже. Настоящее изобретение может быть модифицировано различными путями до тех пор, пока модификация не будет выходить за пределы объема изобретения. Следует отметить, что на чертежах похожие номера позиций используют для обозначения похожих структурных элементов и дублирующие объяснения исключены. Относительное положение (например, сверху, снизу, слева и справа) описаны, исходя из относительного положения, показанного на чертежах, если конкретно не указано другое. Более того, соотношения размеров на чертежах не ограничено соотношениями, показанными на чертежах. В описании "диаметр", если он может быть интерпретирован или как внутренний диаметр, или как наружный диаметр, означает "внутренний диаметр", если конкретно не указано другое.

Способ получения поликонденсационного полимера в соответствии с вариантом осуществления включает следующие стадии (I) и (II):

(I) стадия подачи расплавленного предполимера в реактор полимеризации для получения поликонденсационного полимера, причем реактор имеет корпус, направляющую, выполненную в корпусе, и выходное отверстие полимера, соединенное с корпусом и выполненное в его нижней части; и

(II) стадия обеспечения возможности расплавленному предполимеру стекать вниз вдоль поверхности направляющей, при этом находясь в контакте с поверхностью, и полимеризации расплавленного предполимера, в результате чего получают поликонденсационный полимер,

где корпус имеет цилиндрический верхний участок, который имеет нижнюю кольцеобразную грань, имеющую больший диаметр, чем диаметр верхней кольцеобразной грани выходного отверстия полимера, и конусовидный нижний участок, соединяющий нижнюю кольцеобразную грань цилиндрического верхнего участка и верхнюю кольцеобразную грань выходного отверстия полимера, и имеет конусовидную стенку, проходящую от нижней кольцеобразной грани к верхней кольцеобразной грани; корпус, направляющая и выходное отверстие полимера расположены так, что поликонденсационный полимер, падающий с направляющей, остается на конусовидном нижнем участке и стекает вниз вдоль внутренней поверхности конусовидной стенки к выходному отверстию полимера; и на кругообразном участке, который образован жидкой поверхностью поликонденсационного полимера, остающегося на конусовидном нижнем участке в контакте с внутренней поверхностью конусовидной стенки, уровень жидкости колеблется в пределах интервала, где общая длина L_0 окружности и длина L_1 участка окружности по существу в контакте с участком, где поликонденсационный полимер стекает вниз, удовлетворяют условию, представленному следующей формулой (2):

$$L_1/L_0 > 0,90 \quad (2).$$

В варианте осуществления поликонденсационный полимер относится к полимеру, который произведен посредством реакции между функциональными группами двух молекул с потерей более мелких молекул так, что протекает полимеризация. Конкретными примерами их являются поликарбонатная смола, полиамидная смола и полиэфирная смола. Примеры полиэфирной смолы включают полиэтилентерефталат (ПЭТ), полибутилентерефталат (ПБТ) и политриметилтерефталат (ПТТ). В качестве типичного примера поликарбонатной смолы можно упомянуть ароматический поликарбонат, полученный реакцией ароматического гидроксисоединения с диарилкарбонатом.

В варианте осуществления в качестве типичного примера поликарбонатной смолы можно упомянуть ароматический поликарбонат, полученный реакцией ароматического гидроксисоединения с диарилкарбонатом.

Ароматические дигидроксисоединения могут быть использованы отдельно или в комбинации двух или нескольких соединений. В качестве типичного примера ароматического дигидроксисоединения можно упомянуть бисфенол А. Когда бисфенол А используют одновременно с другим ароматическим дигидроксисоединением, бисфенол А предпочтительно используют в отношении 85 мол.% или более относительно общего количества ароматических дигидроксисоединений. В таких ароматических дигидроксисоединениях содержание атома хлора и щелочного или щелочноземельного металла предпочтительно является низким и, если возможно, по существу равно нулю (100 ч./млрд или менее).

В качестве диарилкарбоната, например, предпочтительным является симметричный диарилкарбонат, такой как замещенный низшим алкилом дифенилкарбонат, включая незамещенный дифенилкарбонат, дитолилкарбонат и ди-трет-бутилфенилкарбонат, и дифенилкарбонат является предпочтительным. Такие диарилкарбонаты могут быть использованы отдельно или в комбинации двух или нескольких их них. В таких диарилкарбонатах содержание атома хлора и щелочного или щелочноземельного металла предпочтительно является низким и, если возможно, по существу равно нулю, точнее их содержание предпочтительно составляет 10 ч./млрд или менее.

Используемое отношение (начальное отношение) ароматического дигидроксисоединения и диарилкарбоната меняется в зависимости, например, от используемого типа ароматического дигидроксисоединения и типа диарилкарбоната, желаемой молекулярной массы, отношения гидроксильных окончаний и условий полимеризации, и особенно не ограничено. Диарилкарбонат используют в отношении предпочтительно от 0,9 до 2,5 моль относительно ароматического дигидроксисоединения (1 моль), более предпочтительно от 0,95 до 2,0 моль, и также предпочтительно от 0,98 до 1,5 моль. В варианте осуществления для конверсии концевых групп и контроля молекулярной массы ароматическое моногидроксисоединение, такое как фенол, трет-бутилфенол или кумилфенол, может быть использовано в комбинации.

В варианте осуществления для введения разветвленной структуры в поликонденсационный полимер в комбинации может быть использовано полифункциональное соединение, пока это не препятствует достижению цели настоящего изобретения. Например, когда производят разветвленный полимер ароматического поликарбоната, количество используемого полифункционального соединения, такого как трехвалентное ароматическое тригидроксисоединение, относительно ароматического дигидроксисоединения (100 мол.%) предпочтительно составляет от 0,2 до 1,0 мол.%, более предпочтительно от 0,2 до 0,9 мол.% и особенно предпочтительно от 0,3 до 0,8 мол.%.

Поликонденсационный полимер может быть произведен без добавления катализатора полимеризации; однако для увеличения скорости полимеризации производство осуществляют в присутствии катализатора, если это необходимо. Если катализатор используют, может быть использован один катализатор, или два, или несколько катализаторов в комбинации. Количество используемого катализатора, например, при производстве ароматического поликарбоната из ароматического дигидроксисоединения в качестве исходного материала, выбирают из интервала обычно от $1,0 \times 10^{-8}$ до 1,0 мас.ч. относительно ароматического дигидроксисоединения (100 мас.ч.), используемого в качестве исходного материала, и предпочтительно от $1,0 \times 10^{-7}$ до $1,0 \times 10^{-1}$ мас.ч.

Когда поликонденсационный полимер представляет собой ароматический поликарбонат, среднечисленная молекулярная масса предпочтительно попадает в пределы интервала от 500 до 100000 и более предпочтительно от 2000 до 30000. Среднечисленная молекулярная масса может быть измерена с использованием гелепроникающей хроматографии (ГПХ).

В варианте осуществления "расплавленный предполимер" означает расплавленный материал во время полимеризации. Например, когда поликонденсационный полимер представляет собой ароматический поликарбонат, "расплавленный предполимер" относится к расплавленному материалу во время полимеризации, полученному из ароматического дигидроксисоединения и диарилкарбоната и имеющему более низкую молекулярную массу, чем ароматический поликарбонат, имеющий желаемую среднечисленную молекулярную массу. Говоря точнее, "расплавленный предполимер" относится в некоторых случаях к сырьевому(ым) материалу(ам) для полимера, который(е) вводят в реактор полимеризации, и в других случаях к полимеру с повышенной молекулярной массой в результате того, что реакция полимеризации протекает до некоторой степени в реакторе полимеризации. С другой стороны, расплавленный предполимер может представлять собой олигомер. Следует отметить, что смесь ароматического дигидроксисоединения и диарилкарбоната представляет собой по существу расплавленный предполимер, так как их реакция протекает просто за счет нагревания/плавления. Среднечисленная молекулярная масса расплавленного предполимера, используемого в варианте осуществления, особенно не ограничена, пока предполимер расплавлен при температуре полимеризации, и может меняться в зависимости от его химической структуры. Среднечисленная молекулярная масса обычно попадает в пределы интервала от 500 или более и меньше чем 100000, предпочтительно 500 или более и меньше чем 10000 и более предпочтительно 1000 или менее и меньше чем 8000. Расплавленный предполимер, который используют в качестве

сырьевого материала для полимера варианта осуществления изобретения, может быть получен любым способом, известным в данной области техники.

Фиг. 1 представляет собой схематичное изображение, показывающее пример установки полимеризации варианта осуществления. Установка полимеризации включает реактор 100 полимеризации. Реактор полимеризации представляет собой реактор полимеризации падения с направляемым смачиванием, в котором сырьевым материалам для полимера дают возможность падать вниз вдоль направляющей, такой как проволочные направляющие, для производства поликонденсационного полимера (здесь и далее называемые просто "проволочными направляющими"), находясь при этом в контакте с направляющими, чтобы осуществить полимеризацию в свободном падении с направляемым смачиванием сырьевого материала для полимера. Реактор 100 полимеризации имеет входное отверстие 1 для сырьевого материала, зону 3 подачи сырьевого материала, находящуюся в сообщении с входным отверстием 1 сырьевого материала, зону 5 реакции полимеризации в свободном падении с направляемым смачиванием, расположенную под зоной 3 подачи сырьевого материала и находящуюся в сообщении с зоной 3 подачи сырьевого материала, и выходное отверстие 7 полимера, расположенное на нижнем участке зоны 5 реакции полимеризации в свободном падении с направляемым смачиванием. Такие зоны окружены корпусом 13. В реакционной зоне 5 выполнены проволочные направляющие 4. Над проволочными направляющими 4 находится распределительная пластина 2 для распределения и подачи расплавленного предполимера (сырьевых материалов для полимера) ко всем проволочным направляющим 4. На распределительной пластине 2 образованы питающие отверстия для полимера для передачи расплавленного предполимера на распределительной пластине 2 к проволочным направляющим 4. Корпус 13 имеет цилиндрический верхний участок 13а, который имеет нижнюю кольцеобразную грань 13е, имеющую больший диаметр, чем диаметр верхней кольцеобразной грани 7а выходного отверстия 7 полимера; и конусовидный нижний участок 13с, который соединяет нижнюю кольцеобразную грань 13е верхнего участка 13а с верхней кольцеобразной гранью 7а выходного отверстия 7 полимера, и имеет конусовидную стенку, проходящую от нижней кольцеобразной грани 13е в направлении верхней кольцеобразной грани 7а. Проволочные направляющие 4 образованы из множества вертикальных проволок 10 (вертикально проходящих) и фиксирующей(их) проволоки(к) 11 (проходящей(их) горизонтально) в комбинации.

Фиксирующая(ие) проволока(и) 11 структурно поддерживает(ют) вертикальные проволоки 10; однако фиксирующая(ие) проволока(и) может(гут) быть исключена(ы). Когда используют множество фиксирующих проволок 11, интервал между соседними фиксирующими проволоками, который может быть выбран произвольно, предпочтительно составляет 30 мм или более и 1000 мм или менее и также предпочтительно 40 мм или более и 200 мм или менее.

Реактор полимеризации падения с направляемым смачиванием (здесь и далее иногда называемый просто "реактором полимеризации") и способ производства с использованием реактора полимеризации более конкретно описан со ссылкой на фиг. 1. В приведенном ниже описании рассмотрен случай, в котором поликонденсационный полимер представляет собой ароматический поликарбонат. Однако настоящее изобретение не ограничено случаем, описанным ниже.

Расплавленный предполимер подают из входного отверстия 1 сырьевого материала в реактор 100 полимеризации. Поданный расплавленный предполимер направляют в зону 3 питания сырьевого материала над распределительной пластиной 2 и затем направляют через питающие отверстия 12 полимера, образованные в распределительной пластине 2, в зону 5 реакции полимеризации падения с направляемым смачиванием, имеющую проволочные направляющие 4. Расплавленный предполимер подают к верхнему концу проволочных направляющих 4, и он падает вниз вдоль вертикальных проволок 10 проволочных направляющих 4 под действием собственного веса, находясь при этом в контакте с вертикальными проволоками 10. Моногидроксисоединение (например, фенол), которое образуется в качестве побочного продукта реакции полимеризации во время падения вниз, выводят из вакуумного вентиляционного отверстия б. Таким образом, реакция полимеризации протекает с образованием ароматического поликарбоната. Ароматический поликарбонат выводят через выходное отверстие 7 полимера, расположенное на нижнем участке, с помощью выгрузного насоса 8.

Когда расплавленный предполимер и ароматический поликарбонат, произведенный из расплавленного предполимера (здесь и далее называются "расплавленными предполимерами"), падают вниз под действием собственного веса, находясь при этом в контакте с одной проволочной направляющей 4, предпочтительно, чтобы, по меньшей мере, часть расплавленных предполимеров входила в контакт с расплавленными предполимерами, падающими вниз вдоль соседней вертикальной проволоки 10, находясь при этом в контакте с ней, и объединялась с соседними расплавленными предполимерами в единую массу расплавленных предполимеров. Так как контакт/объединение расплавленных предполимеров имеет место среди множества вертикальных проволок 10 и распределяется по существу по всем проволочным направляющим 4, масса расплавленных предполимеров более не падает подобно "линиям" вдоль отдельных вертикальных проволок 10, а падает подобно "полотну" (имеющему плоскую форму) относительно всех проволочных направляющих 4. В данном случае выражение "масса расплавленных предполимеров падает подобно "полотну" (по-видимому плоскому)" означает, что масса расплавленных предполимеров присутствует поверх множества вертикальных проволок 10 и образует вертикально-

планарную конфигурацию параллельно направлению размещения вертикальных проволок 10. Говоря точнее, масса расплавленных предполимеров падает вниз вдоль проволочных направляющих 4, образуя при этом планарную текучую среду, и превращается в ароматический поликарбонат.

Использование реактора полимеризации, имеющего вертикальные проволоки, которые расположены так, что образуется планарная текучая среда, является особенно предпочтительным в варианте осуществления изобретения. Если ароматический поликарбонат, имеющий одинаковую молекулярную массу, производят при одной и той же температуре и при одной и той же степени вакуума, лучше использовать реактор полимеризации, имеющий структуру, при которой масса расплавленных предполимеров падает не линейно, но в форме плоскости, так как скорость потока массы на единицу площади поперечного сечения, является высокой. В результате плотность ароматического поликарбоната, падающего на конусовидный нижний участок 13с реактора полимеризации, растет. Кроме того, так как количество ароматического поликарбоната, падающего на конусовидный нижний участок 13с в единицу времени, также растет в похожей на плоскость падающей форме, очищающий эффект конусовидного нижнего участка 13с с помощью ароматического поликарбоната также увеличивается.

Производительность ароматического поликарбоната, т.е. стабильная производительность (кг/(ч·100 мм)), предпочтительно составляет 3 кг/(ч·100 мм) или более, более предпочтительно 5 кг/(ч·100 мм) или более и также предпочтительно 10 кг/(ч·100 мм) или более. "Стабильная производительность" в данном случае относится к объему производства поликонденсационного полимера (ароматического поликарбоната) в единицу времени и на 100 мм в горизонтальном направлении проволочной направляющей, имеющей множество вертикальных проволок; другими словами, относится к верхней границе объема производства ароматического поликарбоната, произведенного стабильно. Единицу измерения выражают с помощью кг/(ч·100 мм). Произведен или нет ароматический поликарбонат стабильно можно определить, исходя из того, попадает или не попадает среднечисленная молекулярная масса (M_n) полученного ароматического поликарбоната в пределы интервала $\pm 5\%$ от целевого значения. Если M_n попадает в пределы интервала $\pm 5\%$ от целевого значения, можно сказать, что ароматический поликарбонат произведен успешно и стабильно.

В этом случае, если потоки расплавленного предполимера, присутствующие на множестве вертикальных проволок 10, подаваемые через питающие отверстия 12 полимера, входят в контакт и объединяются друг с другом, состояние падения становится равномерным в горизонтальном направлении вследствие взаимодействия потоков расплавленного предполимера в горизонтальном направлении. Другими словами, так как весь расплавленный предполимер падает при равномерной скорости по сравнению со случаем, где потоки расплавленного полимера падают отдельно вдоль отдельных вертикальных проволок 10, время пребывания расплавленных предполимеров в реакторе 100 полимеризации может быть более выравненным. Вследствие этого ароматические поликарбонаты, имеющие одинаковую среднечисленную молекулярную массу, могут быть произведены с высоким выходом. До настоящего времени считали, что, если потоки расплавленного предполимера, падающего вдоль вертикальных проволок 10, соседних друг к другу, входят в контакт друг с другом и объединяются все больше и больше, площадь поверхности участка, с которого удаляют моногидроксисоединение (например, фенол), произведенное побочно при реакции полимеризации, становится меньше, в результате чего скорость полимеризации сильно падает.

Однако в соответствии с исследованиями, проведенными заявителями, установлено, что сама скорость полимеризации падает незначительно; и что, так как количество расплавленного предполимера, подаваемого к проволочной направляющей 4, может быть увеличено, выход может быть резко повышен и плотность расплавленного предполимера на единицу площади поперечного сечения реактора полимеризации может быть повышена, в результате чего выход может быть значительно увеличен по сравнению со случаем, где потокам расплавленного предполимера дают возможность падать вниз отдельно вдоль отдельных вертикальных проволок 10, находясь при этом в контакте с ними.

Подробная структура проволочной направляющей 4 и детали, такие как взаимное расположение питающих отверстий 12 полимера и проволочные направляющие 4, могут быть такими же, как описанные в патентном документе 1. Содержание патентного документа 1 включено в описание посредством ссылки.

Для того чтобы расплавленный предполимер барботировал во время полимеризации для повышения площади поверхности, предпочтительно, чтобы расплавленный предполимер имел возможность абсорбировать инертный газ, который подают из входного отверстия 9 инертного газа, перед введением в реактор полимеризации 100. В качестве конкретного способа обеспечения возможности расплавленному предполимеру абсорбировать инертный газ, например, может быть использован способ, описанный в международной публикации № WO 99/64492.

Ароматический поликарбонат, произведенный на проволочных направляющих 4, падает с нижнего конца проволочных направляющих 4; однако, по меньшей мере, часть ароматического поликарбоната падает на конусовидную стенку конусовидного нижнего участка (здесь и далее также называемую "дном корпуса") 13с корпуса 13. Ароматический поликарбонат, который падает на конусовидную стенку, сте-

кает вниз по внутренней поверхности конусовидной стенки вдоль уклона в направлении выходного отверстия 7 полимера. Ароматический поликарбонат выводят из выгрузного насоса 8 через выходное отверстие 7 полимера. На конусовидном нижнем участке 13с обычно дают возможность оставаться заданному количеству ароматического поликарбоната. Если остающееся количество низкое, то есть тенденция к тому, что будет трудно выгружать заданное количество ароматического поликарбоната с помощью выгрузного насоса 8. Если количество остающегося ароматического поликарбоната дополнительно уменьшить, может иметь место кавитация выгрузного насоса 8. Количество ароматического поликарбоната, которому дают возможность оставаться на конусовидном нижнем участке 13с, можно регулировать путем изменения выгружаемого количества с помощью выгрузного насоса 8 и путем регулирования клапанного элемента (не показан), установленного на нагнетательном трубопроводе. Одновременно в дне корпуса 13с остается ароматический поликарбонат (остающийся ароматический поликарбонат здесь и далее иногда будет называться просто "ретентатом") и жидкая поверхность ретентата находится в контакте с конусовидной стенкой дна корпуса 13с.

В аспекте варианта осуществления цилиндрический верхний участок (здесь и далее также называемый "обшивкой") 13а в корпусе 13 реактора полимеризации 100 имеет диаметр (внутренний диаметр) 0,90 м или более и 10 м или менее.

Диаметр обшивки 13а составляет 0,90 м или более и 10 м или менее. Если диаметр составляет 0,90 м или более, ароматический поликарбонат может быть произведен в массе с хорошим выходом. Для надежного производства ароматического поликарбоната с помощью реактора полимеризации на практике диаметр обшивки 13а составляет 10 м или менее и также предпочтительно 8 м или менее. Обшивка 13а представляет собой цилиндр, и диаметр любой его части по направлению высоты (вертикальное направление) предпочтительно является одинаковым; однако обшивка 13а может иметь разные диаметры по направлению высоты. Если обшивка 13а имеет разные диаметры по направлению высоты, их минимальное значение определяют, как диаметр обшивки 13а. Следует отметить, что диаметр обшивки 13а меняется из-за присутствия вакуумного вентиляционного отверстия 6 и входного отверстия 9 инертного газа, выполненных на его боковой стенке; однако такое изменение не принимают во внимание при расчете диаметра обшивки 13а. На обшивке 13а дополнительно может быть оборудовано смотровое окно, через которое можно проверять дно корпуса 13с.

Дно 13с имеет конусовидную форму, сужающуюся от верха к низу. Примеры конусовидной формы включают пирамиду (линейный конус), экспоненциальный конус, параболический конус и полусферический конус. Чтобы обеспечить возможность ароматическому поликарбонату более надежно стекать вниз и исключить прикрепление ароматического поликарбоната к поверхности стенки насколько это возможно, конфигурация перевернутой пирамиды, сужающейся от верха к низу, является предпочтительной, и более предпочтительна конфигурация обратного конуса, сужающегося сверху вниз.

Выражение "воображаемый наиболее удаленный периферический участок" относится к области, окруженной множеством наиболее удаленных точек участка (X), где ароматический поликарбонат стекает вниз, и прямых линий, соединяющих множество наиболее удаленных точек. "Наиболее удаленные точки" определяют следующим образом. В ракурсе проекции (на виде сверху) реактора полимеризации 100 при рассмотрении сверху в вертикальном направлении, если прямую линию продлевают от центра выходного отверстия 7 полимера в произвольных направлениях, линии пересекаются с проекцией проволочных направляющих 4 во многих точках. Самая дальняя из точек относится к "наиболее удаленной точке"; однако в этом случае точку(и), которая(ые) не будет(ут) вносить вклад в формирование области, имеющей выпуклую конфигурацию, проходящую наружу, которая окружена прямой линией, соединяющей наиболее удаленные точки, исключают. Это будет более конкретно описано применительно к фиг. 2. Фиг. 2 представляет собой схематичное изображение, показывающее пример установки полимеризации, используемой в варианте осуществления. Вид (A) представляет собой схематичное изображение реактора полимеризации; вид (B) представляет собой схематичное изображение поперечного сечения реактора полимеризации вдоль линии J-J; вид (C) представляет собой увеличенный вид проволочных направляющих, показанных на виде (B); и вид (D) представляет собой схематичное изображение, показывающее часть проволочной направляющей, показанной на виде (C). Вид (A) представляет собой тот же самый вид, который показан на фиг. 1, за исключением того, что добавлены ретентат, уровень жидкости L ретентата и линия сечения J-J, и поэтому подробное объяснение опущено. На фиг. (B) множество проволочных направляющих 4а и 4b (здесь и далее обобщенно называемых также "проволочными направляющими 4") образовано из вертикальных проволок 10 и фиксирующей(их) проволоки(лок) 11 в комбинации. В центре фигуры показано выходное отверстие 7 полимера. На фиг. (C), которая представляет собой увеличенный вид (B), наружная грань представляет собой наружную грань "воображаемого наиболее удаленного периферического участка". Говоря точнее, в ракурсе проекции прямые линии, геометрически продленные от центра Z выходного отверстия 7 полимера, пересекаются с линиями проволочных направляющих 4а и 4b. "Наиболее удаленная точка", которая представляет собой самую дальнюю точку пересечений, обозначена с помощью W. Совокупность множества "наиболее удаленных точек" представляет собой участок, показанный с помощью жирной линии. Прямая линия, соединяющая "наиболее удаленные точки", представляет собой участок, обозначенный с помощью тонкой линии. Точки V в данном

случае также представляют собой самые дальние точки пересечений между прямой линией, геометрически продленной из центра Z выходного отверстия 7 полимера, и линиями проволочных направляющих 4a и 4b на проекции. Однако, если точки V включают как "наиболее удаленные точки", область, имеющая выпуклую конфигурацию, простирающую наружу, не может быть получена. По этой причине точки V исключают из числа "наиболее удаленных точек". В случае, где дно корпуса 13с представляет собой обратный конус (сужающийся от верха к низу), заштрихованный участок на виде (С) определяют, как участок (Y), где ароматический поликарбонат не стекает вниз на воображаемом наиболее удаленном периферическом участке.

Фиг. 3 представляет собой схематичное изображение, показывающее установку полимеризации за рамками настоящего изобретения. Аналогично фиг. 2 вид (А) представляет собой схематичное изображение реактора полимеризации; вид (В) представляет собой схематичное изображение поперечного сечения реактора полимеризации вдоль линии К-К; вид (С) представляет собой увеличенный вид проволочных направляющих на виде (В); и вид (D) представляет собой схематичное изображение, показывающее часть проволочных направляющих, показанных на виде (С). На фиг. 3 треугольный участок, который окружен двумя прямыми линиями, геометрически продленными из центра Z выходного отверстия 7 полимера к соседним двум наиболее удаленным точкам W, и прямой линией, соединяющей эти соседние наиболее удаленные точки W, определяют, как участок (Y), где полимер не стекает вниз. В данном случае, как показано на фиг. 3, выходной участок, расположенный в центре, исключают из участка (Y) (где полимер не стекает вниз). Как показано на фиг. 2 и фиг. 3, из многоугольников, которые окружены прямой линией, соединяющей соседние "наиболее удаленные точки" W, прямой линией, геометрически продленной из центра Z выходного отверстия 7 полимера в направлении "наиболее удаленной точки" W, и линией, показывающей проволочную направляющую в ракурсе, многоугольник, имеющий линию (в ракурсе проекции), показывающую проволочную направляющую, не представлен во внутренней области (без учета периферии), определяют, как участок (Y), где полимер не стекает вниз. Линия (в ракурсе проекции), показывающая проволочную направляющую, относится к линии, соединяющей вертикальные проволоки на двух концах проволочной направляющей, когда на проволочную направляющую смотрят сверху.

В варианте осуществления на воображаемом наиболее удаленном периферическом участке отношение участка (Y) (где полимер не стекает вниз), должно быть низким.

Участок (Y), где ароматический поликарбонат, падающий с проволочной направляющей 4, не стекает вниз, может быть уменьшен за счет точного определения числа, размера, конфигурации и расположения проволочных направляющих 4 так, чтобы удовлетворить такому условию, в сравнении со случаем, где такое условие не соблюдено. Вследствие этого, даже если уровень жидкости (представленный с помощью условного обозначения L на фиг. 2 (А) и 2 (С)) ретентата на дне 13с, поднимается и затем опускается, количество остающегося ароматического поликарбоната на участке (Y) (где ароматический поликарбонат не стекает вниз) уменьшается. В результате, даже если остающийся ароматический поликарбонат подвергается воздействию окружающей атмосферы или подвержен тепловой истории и разрушается, количество разрушенного ароматического поликарбоната, которое смешивается с ретентатом, когда уровень жидкости L ретентата снова поднимается, может быть минимизировано. Путь движения потока полимера на дне реактора полимеризации часто меняется в зависимости от разницы в вязкости производимой смолы и состояния поверхности внутренней стенки реактора полимеризации. Разница в вязкости смолы будет более конкретно описана ниже. В случае, где смолу, имеющую некоторую вязкость, производят в реакторе полимеризации, а затем в том же самом реакторе полимеризации производят смолу, имеющую другую вязкость, путь движения потока полимера на дне реактора полимеризации часто меняется между получаемыми смолами. В этом случае при производстве второй смолы, если путь движения потока меняется, участок остающегося полимера (остающийся участок) распространяется в области, использованной как путь движения потока при производстве первой смолы. Остающийся участок, по видимому, подвергается воздействию окружающей атмосферы или подвержен тепловой истории. Следовательно, когда снова производят первую смолу, участок остающегося разрушенного полимера используют в качестве пути движения потока полимера (первой смолы), и разрушенный полимер снова смывается. Одновременно большое количество разрушенного полимера смешивается с полимером, который производят в виде продукта. В том случае, если путь движения потока полимера меняется редко и область, где течет полимер, ограничена, участок остающегося полимера редко расширяется и смешение разрушенного полимера с ретентатом может быть подавлено. Разрушение ароматического поликарбоната означает, что молекулярная масса ароматического поликарбоната повышается, когда он подвергается тепловой истории, или подвергается воздействию окружающей атмосферы, или иногда превращается в гель в зависимости от условий. Такой разрушенный поликарбонат становится причиной повышения молекулярно-массового распределения ароматического поликарбоната, полученного в конечном итоге, или увеличения количества разветвленного полимера, в результате чего ухудшаются физические свойства, цвет и внешний вид продукта. Однако в варианте осуществления количество смешанного разрушенного ароматического поликарбоната может быть минимизировано, как описано выше. Соответственно, можно сохранить высокое качество ароматического поликарбоната, полученного в конечном итоге.

В аспекте варианта осуществления на кольцеобразном участке, который образован уровнем жидкости L ароматического поликарбоната, остающегося на дне корпуса 13с в контакте с внутренней поверхностью конусовидной стенки, уровень жидкости L колеблется в пределах интервала, где общая длина L0 окружности и длина L1 участка окружности, по существу в контакте с участком, где поликонденсационный полимер стекает вниз, удовлетворяет условию, представленному приведенной ниже формулой (2); и также предпочтительно в пределах интервала, удовлетворяющего условию, представленному приведенной ниже формулой (2А).

$$L1/L0 > 0,90 \quad (2)$$

$$L1/L0 = 1,00 \quad (2A)$$

"Кольцеобразный участок" в данном случае означает участок, образованный, когда дно корпуса 13с имеет конфигурацию обратного конуса (сужающегося от верха к низу), т.е. участок, окруженный окружностью, показанной с помощью пунктирной линии на фиг. 2 (С). Когда значение L1/L0 превышает 0,90, ретентат оказывается в меньшем контакте с участком, где ароматический поликарбонат не стекает вниз, по сравнению со случаем, где значение L1/L0 составляет 0,90 или менее. Вследствие этого, даже если уровень жидкости L ретентата поднимается и затем опускается, количество ароматического поликарбоната, остающегося на участке, где ароматический поликарбонат не стекает вниз, уменьшается. Соответственно, количество разрушенного ароматического поликарбоната, смешанного с ретентатом, может быть дополнительно минимизировано, в результате чего качество ароматического поликарбоната, полученного в итоге, может быть сохранено еще более высоким. В частности, случай, где условия, представленные приведенной выше формулой (2А), удовлетворены, означает, что уровень жидкости L может колебаться так, что ретентат не находится в контакте с участком, где ароматический поликарбонат не стекает вниз, и, следовательно, качество ароматического поликарбоната в особенности может быть сохранено высоким.

Положение уровня жидкости L желательно поддерживать постоянным насколько возможно. Точнее, интервал колебаний уровня жидкости поддерживают так, чтобы он попадал в пределы 10%, предпочтительно 5% и также предпочтительно 2%. "Уровень жидкости" в данном случае означает положение поверхности жидкости в вертикальном направлении, выраженное в процентах, при допущении, что положение в вертикальном направлении верхней кольцеобразной грани выходного отверстия полимера на дне реактора полимеризации определено как 0%, а положение в вертикальном направлении верхней кольцеобразной грани (другими словами, нижней кольцеобразной грани обшивки) дна корпуса определено как 100%. В реакторе 100 полимеризации при допущении, что положение в вертикальном направлении верхней кольцеобразной грани 7а выходного отверстия 7 полимера на нижнем участке реактора 100 полимеризации определено как 0%, и положение в вертикальном направлении верхней кольцеобразной грани (точнее, нижней кольцеобразной грани 13е обшивки 13а) дна корпуса 13с определено как 100%, положение поверхности жидкости в вертикальном направлении, выраженное в процентах, представляет собой "уровень жидкости".

В варианте осуществления время пребывания поликонденсационного полимера, такого как ароматический поликарбонат, остающегося на дне корпуса 13с, предпочтительно находится в пределах 3 ч, более предпочтительно в пределах 2 ч и также предпочтительно в пределах одного часа. Если время пребывания попадает в пределы вышеупомянутого интервала, можно дополнительно защитить ретентат на дне корпуса 13с от воздействия тепловой истории, в результате чего можно эффективно предупредить снижение качества полученной смолы. "Время пребывания" в данном случае означает время, в течение которого ароматический поликарбонат, падающий с проволочной направляющей 4, находится в контакте с конусовидной стенкой дна корпуса 13с, или среднее время от временной точки (время 0), при которой ароматический поликарбонат непосредственно падает на ретентат, до временной точки, при которой ароматический поликарбонат проходит через выгрузной насос 8, расположенный ниже по потоку за выходным отверстием 7 полимера. "Время пребывания" может быть получено из расчета на объем ретентата, который рассчитывают из уровня жидкости на дне корпуса 13с и количества выведенного ретентата в соответствии с приведенной ниже формулой:

$$\text{Время пребывания } T (\text{время}) = \text{объем ретентата } (L) / \text{количество выведенного ретентата } (L / \text{время}).$$

Время от временной точки, при которой расплавленный предполимер проходит через входное отверстие сырьевого материала 1, до временной точки, при которой произведенный поликонденсационный полимер проходит через выгрузной насос 8 (здесь и далее называется "временем прохождения реактора полимеризации"), предпочтительно находится в пределах 5 ч, более предпочтительно в пределах 3 ч и также предпочтительно в пределах 2 ч.

Чтобы вышеуказанное время пребывания и время прохождения реактора полимеризации попадали в приведенный выше интервал, уровень жидкости L ретентата можно контролировать насколько возможно низким в вертикальном направлении. Говоря точнее, если уровень жидкости контролируют так, что он составляет предпочтительно 50% или менее и более предпочтительно 30% или менее, время пребывания может легко попасть в приведенный выше интервал. Если длину и объем (диаметр) трубы, соединяющей выходное отверстие 7 полимера и выгрузной насос 8, увеличивают, управление может быть выполнен так, чтобы поверхность жидкости ретентата находилась внутри трубы.

В случае, где ароматический поликарбонат производят в установке полимеризации варианта осуществления, установка полимеризации может иметь один реактор 100 полимеризации или можно использовать два или несколько реакторов 100 полимеризации в комбинации. Кроме того, ароматический поликарбонат может быть произведен с использованием реактора 100 полимеризации в соответствии с вариантом осуществления и других реакторов полимеризации в комбинации. Например, предпочтительно, чтобы ароматическое дигидроксисоединение и диарилкарбонат вначале были полимеризованы при использовании реактора, оборудованного мешалкой, с получением расплавленного предполимера, а затем полученный расплавленный предполимер полимеризуют с использованием реактора 100 полимеризации в соответствии с вариантом осуществления.

В качестве оборудования для производства расплавленного предполимера можно упомянуть реактор, отличный от вышеупомянутого реактора с мешалкой, например, тонкопленочный реактор, центробежный реактор-испаритель пленочного типа, двухшнековый месильный реактор с обновляющейся поверхностью и реактор со смачиваемыми стенками. В варианте осуществления желаемый расплавленный предполимер может быть произведен посредством ступенчатой реакции поликонденсации при использовании реакторов в комбинации. Что касается таких способов производства, то, например, к ним может быть отнесен патент США № 5589564. Материалы для реактора полимеризации в соответствии с вариантом осуществления и для других реакторов особенно не ограничены. Материал, образующий, по меньшей мере, поверхность внутренней стенки реактора полимеризации или весь реактор может представлять собой нержавеющую сталь, никель или стекло.

В варианте осуществления, когда ароматический поликарбонат производят по реакции ароматического дигидроксисоединения и диарилкарбоната, температура реакции обычно составляет от 50 до 350°C и предпочтительно от 100 до 290°C. Ароматическое моногидроксисоединение, которое образуется по мере протекания реакции, удаляют из реакционной системы, чтобы повысить скорость реакции. Для этой цели предпочтительно используют способ введения инертного газа, такого как азот, аргон, гелий, диоксид углерода или низший углеводородный газ, не оказывающий негативного влияния на реакцию в реакторе 100 полимеризации и в других реакторах, в результате чего полученное ароматическое моногидроксисоединение удаляют вместе с этими газами; или способ проведения реакции при пониженном давлении. Инертный газ может быть введен в реактор 100 полимеризации из входного отверстия 9 инертного газа.

Предпочтительная температура реакции меняется в зависимости, например, от типа и молекулярной массы ароматического поликарбоната, который должен быть произведен, и температуры полимеризации. Например, если ароматический поликарбонат производят из бисфенола А и дифенилкарбоната, реакционная температура предпочтительно попадает в пределы интервала от 100 до 270°C при интервале среднечисленной молекулярной массы меньше чем 1000, и предпочтительно попадает в пределы интервала от 200 до 290°C при интервале среднечисленной молекулярной массы 1000 или более.

Предпочтительное реакционное давление меняется в зависимости, например, от типа и молекулярной массы ароматического поликарбоната, который должен быть произведен, и температуры полимеризации. Например, если ароматический поликарбонат производят из бисфенола А и дифенилкарбоната, реакционное давление предпочтительно попадает в интервал от 50 мм рт.ст. (6660 Па) до нормального давления при интервале среднечисленной молекулярной массы меньше чем 1000; предпочтительно попадает в пределы интервала от 3 до 50 мм рт.ст. (400-6600 Па) при интервале среднечисленной молекулярной массы от 1000 до 2000; и предпочтительно составляет 20 мм рт.ст. (2670 Па) или менее, особенно 10 мм рт.ст. (1330 Па) или менее; и также предпочтительно 2 мм рт.ст. (267 Па) или менее при интервале среднечисленной молекулярной массы свыше 2000. Предпочтительно используют упомянутый выше способ проведения реакции с введением инертного газа в реактор 100 полимеризации из входного отверстия 9 инертного газа при пониженном давлении. С другой стороны, также предпочтительным является способ полимеризации с использованием расплавленного предполимера, предварительно абсорбирующего инертный газ.

Реактор 100 полимеризации в соответствии с вариантом осуществления предпочтительно используют в качестве основного реактора полимеризации для полимеризации поликарбоната из исходного поликарбонатного предполимера, имеющего среднечисленную молекулярную массу предпочтительно 2000 или более и также предпочтительно 4000 или более. Основным реактором полимеризации может быть один, или два, или несколько реакторов. Температура основного реактора полимеризации составляет предпочтительно 230°C или более и 300°C или менее и также предпочтительно 240°C или более и 270°C или менее. Если температура составляет 230°C или более, можно дополнительно предупредить попадание температуры реактора полимеризации и пренебрежительно малой части трубы в интервал от 180 до 220°C из-за недостаточного нагревания или недостаточной тепловой инерционности. Благодаря этому можно дополнительно предупредить засорение фильтра, установленного в середине трубы, или фильтра полимера, установленного в экструдере, из-за кристаллизации предполимера, имеющего среднечисленную молекулярную массу от 1500 до 5000, в течение короткого времени. Напротив, если температура основного реактора полимеризации составляет 270°C или менее, можно предупредить возникновение хрупкости ароматического поликарбоната вследствие увеличения степени разветвления в ароматическом поликарбонате.

тических поликарбонатах, когда время пребывания становится продолжительным. Следует отметить, что, если температуру основного реактора полимеризации повышают, растет скорость полимеризации и растет давление во время полимеризации, в результате чего может повышаться производительность. В частности, когда температуру повышают до 270°C или более, время пребывания в основном реакторе полимеризации попадает в пределы двух часов, чтобы предупредить увеличение степени разветвления в ароматических поликарбонатах. Молекулярную массу желаемого поликарбонатного продукта можно контролировать на основе температуры и давления реактора 100 полимеризации и объема производства поликарбоната.

Производительность поликарбоната и молекулярную массу поликарбоната можно контролировать путем регулирования температуры нагревающей среды для реактора 100 полимеризации и/или внутреннего давления реактора 100 полимеризации, например, чтобы подавить колебания молекулярной массы поликарбоната, сохраняя при этом тот же производительность, можно контролировать внутреннее давление реактора полимеризации. При таком способе поликарбонатный продукт можно контролировать так, чтобы получить желаемую молекулярную массу. Также можно контролировать молекулярную массу и производительность желаемого поликарбонатного продукта путем регулирования температуры и внутреннего давления реактора 100 полимеризации. Когда используют много реакторов полимеризации (по меньшей мере, один из которых представляет собой реактор 100 полимеризации), температуру трубы, соединяющей между собой реактора полимеризации, можно контролировать за счет температуры каждого реактора полимеризации и также контролировать с помощью вязкости и расхода поликарбоната. Вязкость расплавленного предполимера во входном отверстии сырьевого материала 1 может быть уменьшена за счет использования разных систем нагревания нагревающей среды для входного отверстия сырьевого материала 1 от него до основного корпуса реактора 100 полимеризации и/или за счет использования подогревателя. Выходная труба для выгрузки поликарбоната из реактора 100 полимеризации может быть разветвлена на 2-4 трубы. После разветвления поликарбонат подают с помощью выходной трубы, например, к экструдеру, в котором с поликарбонатом смешивают добавки и гранулируют. С другой стороны, поликарбонат подают с помощью выходной трубы в реактор полимеризации, дополнительно установленный ниже по потоку, в котором поликарбонат может быть дополнительно полимеризован. Кроме того, предпочтительно, чтобы, например, катализатор и разветвляющий агент были добавлены к поликарбонату в середине выходной трубы, и может быть дополнительно проведена полимеризация. Кроме того, чтобы контролировать количество концевых групп поликарбоната, предпочтительно добавлять ароматическое диарильное соединение и ароматическое дигидроксисоединение к поликарбонату, выгруженному из реактора 100 полимеризации, и смесь дополнительно полимеризуют и затем гранулируют с добавками или без добавок, смешанных с ним.

Когда установлено много реакторов полимеризации (по меньшей мере, один из которых представляет собой реактор 100 полимеризации), распространение посторонних веществ, таких как кристаллический продукт поликарбоната и термообработанный полимер, может быть подавлено путем контроля температуры трубы, соединяющей реактора полимеризации. Разница (разница вход-выход) между выходной температурой нагревающей средой и входной температурой нагревающей среды оборудования и трубы предпочтительно составляет от -20 до 0,1°C, более предпочтительно от -15 до 0,1°C, также предпочтительно от -10 до 0,1°C и особенно предпочтительно от -5 до 0,1°C.

К трубе, соединяющей выход реактора полимеризации, установленный выше по потоку перед реактором полимеризации 100, и входное отверстие сырьевого материала 1 реактора 100 полимеризации, предпочтительно оборудуют фильтром для предотвращения загрязнения реактора 100 полимеризации посторонними материалами. Форма фильтра, которая особенно не ограничена, предпочтительно имеет форму конуса, диска и цилиндра. Фильтр вставляют в трубу или он может быть съемным фильтром, таким как распределительная решетка, используемая в экструдере.

Ароматический поликарбонат, полученный способом производства варианта осуществления, обычно гранулируют; однако ароматический поликарбонат может быть непосредственно сформован в продукт, такой как пленка, лист и бутылка, путем подсоединения реактора полимеризации к машине для формования. Чтобы сделать эффект "рыбьего глаза" меньше или удалить его, например, может быть оборудован фильтр для полимера, имеющий точность фильтрации приблизительно от 1 до 50 мкм. Кроме того, могут быть добавлены добавки, такие как стабилизатор, антиоксидант, красители и пигменты, ультрафиолетовые абсорберы и антипирены, и добавка, такая как армирующее средство, включающее стекловолокно и наполнитель, и полученную смесь замешивают в расплаве и гранулируют с использованием, например, экструдера и смесителя.

В соответствии с вариантом осуществления высококачественный поликонденсационный полимер, такой как ароматический поликарбонат, имеющий прекрасную стабильность молекулярной массы, может быть произведен промышленным путем с хорошим выходом. Таким образом, может быть получен поликонденсационный полимер, имеющий узкое молекулярно-массовое распределение, подходящую степень разветвления, прекрасный цвет и прекрасные физические свойства, а также пониженный эффект "рыбьего глаза", приписываемый гелю. В частности, ароматический поликарбонат, имеющий молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) предпочтительно 1,0 или более и 3,0 или менее, предпочтительно

но 2,0 или более и 2,8 или менее, и также предпочтительно 2,0 или более и 2,6 или менее, может быть получен, даже если он имеет среднечисленную молекулярную массу предпочтительно 10000 моль/г или более, более предпочтительно 12000 моль/г или более, также предпочтительно 13000 моль/г или более, Кроме того, в соответствии с вариантом осуществления может быть получен ароматический поликарбонат с прекрасными физическими свойствами и цветом и имеющий количество разветвленных цепочек предпочтительно 0,3 мол.% или менее, более предпочтительно 0,27 мол.% или менее и также предпочтительно 0,20 мол.% или менее.

Ниже вариант осуществления описан подробно; однако настоящее изобретение не ограничено приведенным выше вариантом осуществления. Например, в качестве реактора полимеризации в соответствии с настоящим изобретением может быть использован реактор полимеризации, который показан на фиг. 4, вместо или в дополнение к описанному выше реактору полимеризации 100. Фиг. 4 представляет собой схематичное изображение, показывающее другой пример установки полимеризации, используемой в настоящем изобретении. Реактор 200 полимеризации установки полимеризации является таким же, как реактор 100 полимеризации, упоминавшийся выше, за исключением формы конусовидного нижнего участка корпуса и расположения проволочных направляющих. В реакторе 200 полимеризации расположение проволочных направляющих 4 показано на схематичном изображении поперечного сечения (В), показывающем реактор 200 полимеризации в разрезе вдоль линии М-М. Даже если проволочные направляющие расположены так, как показано на виде (В), условия, представленные с помощью формулы (1), могут быть выполнены, и уровень жидкости ретентата может колебаться так, что будет удовлетворять условию, представленному выше формулой (2).

В реакторе 200 полимеризации форма конусовидного нижнего участка 213с корпуса 13 имеет форму, показанную на виде (А). Конусовидный нижний участок 213с имеет конусовидную верхнюю часть 213f, конусовидную нижнюю часть 213g и цилиндрическую среднюю часть 213h, вставленную между ними. В этом случае предпочтительно, чтобы поликонденсационный полимер стекал вниз вдоль внутренней поверхности конусовидной стенки конусовидной нижней части 213g. Конусовидная верхняя часть 213f и конусовидная нижняя часть 213g каждая имеют конусовидную форму, сужающуюся сверху вниз. Чтобы ароматический поликарбонат более надежно стекал вниз и редко прикреплялся к поверхности стенки, части 213f и 213g каждая предпочтительно имеют форму перевернутой пирамиды (сужающейся от вершины к дну) и более предпочтительно имеет форму перевернутого конуса (сужающегося от вершины к дну).

На участке N, соединяющем конусовидную нижнюю часть 213f и цилиндрическую среднюю часть 213h, участок, где поликонденсационный полимер не стекает вниз, предпочтительно не присутствует, чтобы эффективно уменьшить область конусовидного нижнего участка 213с, где полимер не стекает вниз. В этом случае также предпочтительно контролировать уровень жидкости L поликонденсационного полимера (ретентата), остающегося на конусовидном нижнем участке 213с, чтобы он находился в цилиндрической средней части 213h. Таким образом, в цилиндрической средней части 213h поликонденсационный полимер стекает вниз. Следовательно, даже если уровень жидкости L ретентата поднимается и затем опускается, ароматический поликарбонат, остающийся на поверхности стенки, выше, чем уровень жидкости L, может быть смыт поликонденсационным полимером, стекающим вниз (может быть осуществлено самоочищение). Помимо этого, так как ароматический поликарбонат редко остается на поверхности стенки цилиндрической средней части 213h по сравнению с конусовидными частями, даже если уровень жидкости L поднимается и опускается в цилиндрической средней части 213h, ароматический поликарбонат легко падает без прикрепления к поверхности стенки.

Любая направляющая может быть использована, пока она представляет собой структуру, включающую, по меньшей мере, вертикальную проволоку, и направляющая не ограничена вышеупомянутой проволочной направляющей 4.

Например, в способе производства поликонденсационного полимера настоящего изобретения предпочтительно используют расплавленный предполимер с низким содержанием посторонних примесей, так как может быть получен полимер, имеющий более высокое качество. При производстве предполимера, например, может быть использован реактор предполимеризации, оборудованный мешалкой (не показан). Кроме того, может быть использована проволочная система блока абсорбции азота для того, чтобы дать возможность предполимеру заранее абсорбировать азот, чтобы ускорить испарение побочных продуктов, таких как ароматическое моногидроксисоединение, во время поликонденсации в проволочной системе реактора полимеризации. Также для производства полимера, имеющего также более высокую молекулярную массу, из полимера, произведенного в основном реакторе полимеризации, может быть использована проволочная система конечного реактора полимеризации (не показан). "Проволочная система" в данном случае относится к системе, в которой проводят заданную обработку, позволяя при этом расплавленному или жидкому исходному материалу или питающему(им) материалу(ам) падать вдоль направляющих, таких как проволоки, под действием собственного веса.

Например, в способе производства поликонденсационного полимера настоящего изобретения для удаления посторонних примесей в предполимере и полимере предпочтительно устанавливают фильтр (не показан), по меньшей мере, на одном участке выходной трубы, которая соединяет дно реактора пред-

полимеризации, оборудованного мешалкой, с установкой для использования на следующей стадии, и на котором оборудован перекачивающий насос для предполимера, и входное отверстие или выходное отверстие для предполимера и/или полимера в проволоочной системе блока абсорбции азота, основной реактор полимеризации и проволоочная система конечного реактора полимеризации. Примеры типа фильтра включают конический фильтр, дисковый фильтр и фильтр по типу распределительной пластины, устанавливаемой к выходному отверстию экструдера (не показан), и это предпочтительно.

Как правило, диаметр отверстия фильтрующего элемента, такого как конический фильтр, немного меньше, чем диаметр отверстия распределительной пластины, установленной, например, у проволоочной системы реактора полимеризации и блока абсорбции азота. Говоря точнее, диаметр отверстия фильтра предпочтительно меньше на 0,05-3 мм, чем диаметр распределительной пластины полимера, более предпочтительно меньше на 0,1-2 мм и также предпочтительно меньше на 0,1-1 мм.

Когда используют выходную трубу, непосредственно присоединенную к перекачивающему насосу и снабженную фильтром, выходная труба предпочтительно представляет собой L-образную (коленчатую) двойную трубу, оборудованную манометром линии нагнетания (не показано), чтобы легко заменять фильтрующий элемент. Для замены фильтрующего элемента предпочтительно, чтобы выходная труба могла быть промыта сырьевым материалом (например, ароматическим моногидроксисоединением).

При использовании масляной нагревающей среды, подаваемой из котла нагревающей среды источника нагрева, если труба, через которую протекает масляная нагревающая среда имеет L-образный двухтрубный участок, также предпочтительно, чтобы L-образный двухтрубный участок имел форму или структуру, которая легко ускоряет удаление масляной нагревающей среды, например, отводную трубу, с помощью которой поток масляной нагревающей среды частично останавливают. Манометр линии нагнетания предпочтительно устанавливают выше по потоку перед фильтром, чтобы определять рабочие условия перекачивающего насоса, изменение среднечисленной молекулярной массы и вязкости предполимера и/или полимера и состояние засоренности фильтра. Кроме того, в качестве трубы для подачи предполимера в основной реактор полимеризации, такой как реактор полимеризации с проволоочной системой, предпочтительно используют перевернутый L-образный двухтрубный участок. Если используют участок коленчатой трубы, фильтр (фильтрующий элемент) может быть более оперативно заменен или проверен.

Примеры

Содержание настоящего изобретения более конкретно описано ниже с помощью примеров и сравнительных примеров.

Отдельные позиции оценивают с помощью приведенных ниже методов измерения.

(1) Среднечисленная молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение.

Измерения проводят с использованием гелипроникающей хроматографии (название прибора "HLC-8320GPC" производства Tohso Corporation; две колонки: название изделия "TSK-GEL Super Multipore HZ-M" производства Tohso Corporation, ИК детектор) и тетрагидрофурана в качестве элюента при температуре 40°C. Молекулярную массу (среднечисленную молекулярную массу и средневесовую молекулярную массу) получают с использованием приведенного ниже преобразования калибровочной кривой молекулярной массы из калибровочной кривой стандартного монодисперсного полистирола ("EasiVial" производства VARIAN):

$$M_{\text{ПК}} = 0,3591 \times M_{\text{ПС}}^{1,0388},$$

где $M_{\text{ПК}}$ означает среднечисленную молекулярную массу или средневесовую молекулярную массу полимера и

$M_{\text{ПС}}$ представляет собой среднечисленную молекулярную массу или средневесовую молекулярную массу стандартного монодисперсного полистирола.

(2) Эффект "рыбьего глаза".

Пленку, имеющую толщину 50 мкм и ширину 30 см, формируют из полученного полимера с использованием машины для формования пленки (30 мм (φ) одношнековый экструдер производства TANABE PLASTICS MACHINERY CO., LTD.; скорость вращения шнека: 100 об/мин; выгружаемое количество: 10 кг/ч; температура цилиндра: 280°C; температура плоскощелевой головки: 260°C; температура валька: 120°C) и визуально подсчитывают число "рыбьих глаз", имеющих размер 300 мкм или более, на произвольной площади, имеющей длину 1 м.

(3) Вязкость.

Отобрав образец из исходного предполимера и полученного полимера, вязкость отдельных образцов измеряют при каждой из температур, соответствующих примерам и сравнительным примерам. В качестве прибора для измерения используют Capirograph (название прибора: "CAPIROGRAPH 1B"; номер модели: A-271902103), производимый TOYOSEIKI KOGYO CO., LTD.

На степень разветвления указывает общее количество гетеро-звеньев (A) и гетеро-звеньев (B), описанное в международной публикации WO 97/32916, и полученное в соответствии с методом, описанным в международной публикации WO 97/32916.

Пример 1.

Ароматический поликарбонат производят с использованием реактора полимеризации падения с направляемым смачиванием (фиг. 1), имеющего проволочные направляющие 4, расположенные так, как показано на фиг. 2. Корпус 13 имеет цилиндрический верх корпуса 13а и обратно-конусное дно корпуса 13с. В зоне 5 реакции полимеризации падения с направляемым смачиванием, показанной на фиг. 2(А), цилиндрическая обшивка 13а имеет внутренний диаметр 1500 мм и длину 10000 мм. Установлено двенадцать проволочных направляющих 4, в которых, как показано на фиг. 2(Д), предусмотрена фиксирующая проволока 11 на одной стороне множества вертикальных проволок 10, показанных на фиг. 2(В).

В проволочных направляющих 4а 102 вертикальные проволоки 10 расположены с интервалами 10 мм, как показано на фиг. 2(Д). Диаметр вертикальных проволок 10 составляет 3 мм, длина (от одного конца до другого конца) проволочной направляющей 4а в горизонтальном направлении составляет 1010 мм. Соответственно в 6-ти проволочных направляющих 4а общее количество вертикальных проволок 10 равно 612.

Прямо над вертикальными проволоками 10 находится множество питающих отверстий 12 полимера, которые обеспечивают возможность расплавленному полимеру стекать вниз. Питающие отверстия 12 полимера расположены на уровне вертикальных проволок 10 так, что расстояние между центрами питающих отверстий 12 полимера составляет 30 мм. Тридцать четыре питающих отверстия 12 полимера в целом расположены на каждой второй вертикальной проволоке, начиная от верхнего участка 2-й проволоки от конца вертикальных проволок 10.

В проволочных направляющих 4b 54 вертикальных проволоки 10 расположены с интервалами 10 мм, как показано на фиг. 2 (Д). Диаметр вертикальных проволок 10 составляет 3 мм, длина (от одного конца до другого конца) проволочной направляющей в горизонтальном направлении равна 530 мм. Соответственно в 6-ти проволочных направляющих 4b общее количество вертикальных проволок 10 равно 324.

Прямо над вертикальными проволоками 10 находится множество питающих отверстий 12 полимера, которые обеспечивают возможность расплавленному полимеру стекать вниз. Питающие отверстия 12 полимера расположены на уровне вертикальных проволок 10 так, что расстояние между центрами питающих отверстий 12 полимера составляет 30 мм. Питающие отверстия 12 полимера расположены на каждой второй вертикальной проволоке, начиная от верхнего участка 2-й проволоки от конца вертикальных проволок 10.

Интервал (шаг) множества фиксирующих проволок 11 (проходящих горизонтально) равен 80 мм. Размер и другие данные относительно проволочной направляющей представлены в табл. 1. Реактор полимеризации целиком изготовлен из материала SUS316. Снаружи реактора полимеризации оборудована рубашка, обогреваемая с помощью нагревающей среды до 260°C.

Таблица 1

		Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6
Расплавленный предполимер	Среднечисленная молекулярная масса (Mn)	4500	4500	4500	4000	6000	2500
	Вязкость, η (пуаз)	200	200	200	200	500	25
Проволочная направляющая	Длина (мм)	10000	10000	10000	10000	10000	10000
	Внутренний диаметр обшивки (мм)	1500	1500	4000	1500	4000	1500
	Интервал между вертикальными проволоками (мм)	10	10	10	15	10	20
	Диаметр проволоки (мм)	3	2	2	3	2	3
	Интервал между фиксирующими проволоками (мм)	40	200	40	-	120	200
	Схема расположения реактора полимеризации и проволочных направляющих	ФИГ. 2	ФИГ. 2	ФИГ. 4, ФИГ. 5 (А)	ФИГ. 4, ФИГ. 5 (А)	ФИГ. 2	ФИГ. 2

	Число вертикальных проволок	936	936	10000	6500	936	936
Условия полимеризации	Температура (°C)	260	265	270	265	265	260
	Давление (Па)	30	50	50	100	50	600
Ароматический поликарбонат	Молекулярная масса (Mn)	12800	13000	13000	10500	13500	6000
	Молекулярная масса (Mw)	36000	36000	36000	26000	36500	12000
	Молекулярно-массовое распределение (Mw/Mn)	2,8	2,8	2,8	2,5	2,7	2
	Степень разветвления (% мол.)	0,26	0,26	0,28	0,15	0,25	0,05
	«Рыбий глаз»	0	0	0	0	0	0
	Стабильная производительность (кг/час·100 мм)	6	7	7,5	8	6	15
		Пример 7	Пример 8	Пример 9	Пример 10	Пример 11	Пример 12
Расплавленный предполимер	Среднечисленная молекулярная масса (Mn)	4500	4500	4500	2500	4500	4500
	Вязкость, η (пуаз)	200	200	200	25	200	200
Проволочная направляющая	Длина (мм)	10000	10000	10000	10000	10000	10000
	Внутренний диаметр обшивки (мм)	1500	1500	1500	1500	1500	1500
	Интервал между вертикальными проволоками (мм)	10	10	10	20	60	60
	Диаметр проволоки (мм)	2	2	2	3	3	3
	Интервал между фиксирующими проволоками (мм)	200	200	200	200	200	200
	Схема расположения реактора полимеризации и проволочных направляющих	ФИГ. 2	ФИГ. 2	ФИГ. 2	ФИГ. 2	ФИГ. 3	ФИГ. 3
	Число вертикальных проволок	936	936	936	936	320	352
Условия полимеризации	Температура (°C)	265	265	265	250	265	265
	Давление (Па)	50	100	170	300	50	50
Ароматический поликарбонат	Молекулярная масса (Mn)	10000	9500	8500	6500	12800	14000
	Молекулярная масса (Mw)	26000	24000	22000	16000	45000	45000
	Молекулярно-массовое распределение (Mw/Mn)	2,6	2,5	2,6	2,5	3,5	3,5
	Степень разветвления (% мол.)	0,15	0,15	0,15	0,05	0,45	0,45
	«Рыбий глаз»	0	0	0	0	4	2
	Стабильная производительность (кг/час·100 мм)	14	14	14	13	1,5	1,5

		Пример 13	Сравнительный пример 3	Сравнительный пример 4
Расплавленный предполимер	Среднечисленная молекулярная масса (M_n)	4500	4500	4500
	Вязкость, η (пуаз)	200	200	200
Проволочная направляющая	Длина (мм)	10000	10000	10000
	Внутренний диаметр кожуха (мм)	4000	2000	2000
	Интервал между вертикальными проволоками (мм)	10	60	10
	Диаметр проволоки (мм)	2	3	3
	Интервал между фиксирующими проволоками (мм)	40	200	200
	Схема расположения реактора полимеризации и проволочных направляющих	ФИГ. 4, ФИГ. 5 (В)	ФИГ. 3	ФИГ. 3
	Число вертикальных проволок	11000	180	980
Условия полимеризации	Температура ($^{\circ}\text{C}$)	265	265	265
	Давление (Па)	50	50	50
Ароматический поликарбонат	Молекулярная масса (M_n)	14000	12800	12800
поликарбонат	Молекулярная масса (M_w)	37000	45000	45000
	Молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n)	2,8	3,5	3,5
	Степень разветвления (% мол.)	0,28	0,45	0,45
	«Рыбий глаз»	0	10	8
	Стабильная производительность (кг/час-100 мм)	7,5	1,5	6

Расплавленный предполимер (предшественник ароматического поликарбоната; среднечисленная молекулярная масса (M_n): 4500), который производят из бисфенола А и дифенилкарбоната (мольное отношение к бисфенолу А: 1,08) и поддерживают при 260°C , непрерывно подают с помощью питающего насоса из входного отверстия сырьевого материала 1 в зону 3 питания сырьевого материала. Расплавленный предполимер, непрерывно подаваемый из множества питающих отверстий 12 полимера, образованных на распределительной пластине 2 реактора 100 полимеризации, к зоне 5 реакции полимеризации падения с направляемым смачиванием, стекает вдоль проволочных направляющих 4. Во время этого процесса протекает реакция полимеризации. Расплавленный предполимер, выпущенный (поданный) из питающих отверстий 12 полимера, падает вдоль проволочных направляющих 4, расположенных ниже питающих отверстий 12 полимера. Поток расплавленного предполимера вступают в контакт друг с другом в горизонтальном направлении в положении на 200 мм ниже, чем положение верхнего конечного участка проволочных направляющих 4. Следовательно, падающая масса (расплавленный предполимер)/(ароматический поликарбонат) выглядит как "плоскость". Полученный ароматический поликарбонат падает на внутреннюю поверхность конусовидной стенки дна корпуса 13с.

Ароматический поликарбонат, упавший на внутреннюю поверхность конусовидной стенки, стекает вниз под действием собственной тяжести в направлении вершины обратно-конусного дна корпуса 13с, проходит через выходное отверстие 7 полимера, выполненное в дне, и попадает в трубу. На ракурсе проекции фиг. 2(С) заштрихованный участок указывает на участок (Y), где ароматический поликарбонат не стекает вниз (участок (Y), где ароматический поликарбонат не стекает вниз, показан в геометрической проекции, как вид сверху в вертикальном направлении). Наиболее удаленная граница на фиг. 2 (С) представляет собой границу воображаемого наиболее удаленного периферического участка. На воображаемом наиболее удаленном периферическом участке, участок, за исключением участка (Y) (где ароматический поликарбонат не стекает вниз), представляет собой участок (X) (где ароматический поликарбонат стекает вниз).

Ароматический поликарбонат, который падает с нижних концов проволочных направляющих 4 к конусовидной стенке дна корпуса 13с реактора 100 полимеризации, непрерывно выходит из выходного отверстия 7 полимера с помощью выгрузного насоса 8 так, что почти постоянное количество ароматического поликарбоната остается на дне корпуса 13с.

Жидкая поверхность ретентата располагается на дне корпуса 13с, как показано на фиг. 2(А) и 2(С), и количество ретентата контролируют путем регулирования мощности выгрузного насоса 8 так, что уровень жидкости ретентата меняется в пределах интервала $10 \pm 2\%$.

Одновременно колебание уровня жидкости контролируют так, что жидкая поверхность присутствует только на участке (X), где ароматический поликарбонат стекает вниз. Таким образом, отношение $L1/L0$ равно 1,00, где $L0$ представляет собой общую длину окружности кругообразного участка, которая образована жидкой поверхностью ароматического поликарбоната, остающегося на конусовидном участке в контакте с внутренней поверхностью конусовидной стенки, и $L1$ представляет собой длину участка окружности в контакте с участком, где ароматический поликарбонат стекает вниз.

Уровень пониженного давления в зоне 5 реакции полимеризации падения с направляемым смачиванием контролируют посредством вакуумного вентиляционного отверстия 6 так, чтобы среднечисленная молекулярная масса ароматического поликарбоната, который выводится через выходное отверстие 7 полимера, становилась равной 12800. Среднечисленную молекулярную массу полученного ароматического поликарбоната измеряют каждый час. После подтверждения, что среднечисленная молекулярная масса попадает в пределы интервала 12800 ± 100 постоянно в течение 10 ч, количество поданного расплавленного предполимера и количество выведенного ароматического поликарбоната повышают ступенчато. В результате ароматический поликарбонат, имеющий среднечисленную молекулярную массу 12800 ± 100 , успешно и стабильно производят до тех пор, пока количество (стабильный производительность) выводимого ароматического поликарбоната не достигнет 6 кг/(ч·100 мм). Выведенное количество в данном случае относится к объему производства на единицу длины (100 мм) в горизонтальном направлении проволоочной направляющей 4, состоящей из множества вертикальных проволок 10, и выраженное в единицах измерения: кг/(ч·100 мм). Средневесовая молекулярная масса полученного ароматического поликарбоната равна 36000 и молекулярно-массовое распределение равно 2,8. Время пребывания ретентата на дне корпуса 13с составляет 50 мин. Степень разветвления равна 0,26 мол.% и число "рыбьих глаз" равно 0. Приведенные выше результаты обобщенно представлены в табл. 1. Следует отметить, что в табл. 1 значение вязкости расплавленного предполимера представляет собой значение, измеренное при 260°C. "Рыбьи глаза" 50 мкм или более, которые можно наблюдать визуально, не обнаружены. Ароматический поликарбонат получают в количестве до 600 кг/ч и такой выход является достаточным.

Примеры 2-13.

Ароматические поликарбонаты получают так же, как в примере 1, за исключением того, что условия меняют так, как показано в табл. 1. Физические свойства и оценка результатов обобщенно показаны в табл. 1. Следует отметить, что в примерах 3 и 4 расположение проволоочных направляющих изменено от расположения, показанного на поперечном сечении фиг. 4(B), на расположение, показанное на поперечном сечении фиг. 5 (A). В примере 13, расположение проволоочных направляющих изменено от расположения, показанного на поперечном сечении фиг. 4(B), на расположение, показанное на поперечном сечении фиг. 5(B). В примере 4 используют проволоочные направляющие, не имеющие фиксированной проволоки. В примерах 2-10 и 13, отношение $L1/L0$ равно 1,00.

В примере 11 помимо изменений, показанных в табл. 1, интервал между проволоочными направляющими изменен от 400 до 280 мм (соответственно 480 мм меняют до 540 мм) и от 720 до 240 мм (соответственно 320 мм меняют на 560 мм). За исключением приведенных выше изменений используют тот же реактор полимеризации, который показан на фиг. 3 (детали будут описаны ниже). Следует отметить, что в примере 11, отношение $L1/L0$ равно 0,78.

В примере 12 помимо изменений, показанных в табл. 1, интервал между проволоочными направляющими меняют от 400 до 160 мм (соответственно 480 мм меняют на 600 мм) и от 720 до 240 мм (соответственно 320 мм меняют на 560 мм). За исключением приведенных выше изменений используют тот же реактор полимеризации, который показан на фиг. 3 (детали будут описаны ниже). Следует отметить, что в примере 12, отношение $L1/L0$ равно 0,81.

Сравнительный пример 1.

Поликарбонат производят с использованием реактора полимеризации (внутренний диаметр обшивки 13а составляет 300 мм), в котором 21 вертикальная проволока расположена в одну линию. Другие условия являются такими же, как в примере 1. Производят поликарбонат, имеющий среднечисленную молекулярную массу (M_n) 10300, при этом уровень жидкости (L) поддерживают постоянным в течение 30 мин. Количество "рыбьих глаз" полученного полимера равно двум (относительно хорошее); однако производительность является чрезвычайно низкой (32 кг/ч).

Сравнительный пример 2.

Используют реактор полимеризации (внутренний диаметр обшивки 13а равен 2000 мм). Попытка равномерно разместить 400 вертикальных проволок оказалась безуспешной из-за проблемы производства и несущей способности.

Сравнительный пример 3.

Ароматический поликарбонат производят с использованием реактора полимеризации падения с направляемым смачиванием фиг. 1, в котором проволоочные направляющие 4 расположены, как показано на фиг. 3. Реактор полимеризации является тем же самым, как в примере 1 (например, форма корпуса 13 такая же), за исключением расположения проволоочных направляющих 4. В зоне 5 реакции полимеризации падения с направляемым смачиванием, как показано на фиг. 3(A), обшивка 13а представляет собой цилиндр, имеющий внутренний диаметр 2000 мм и длину 10000 мм. Двадцать проволоочных направляющих 4, имеющих фиксирующие проволоки 11, установленные на одной стороне множества вертикальных проволок 10, как показано на фиг. 3(D), расположены так, как показано на схематичном изображении поперечного сечения (B) вдоль линии К-К на фиг. 3(A). Следует отметить, что фиг. 3(A)-3(D) соответствуют фиг. 2(A)-2(D), соответственно.

В данном случае вертикальные проволоки 10 в одной проволоочной направляющей 4 размещены,

как показано на фиг. 3(D); говоря точнее, 9 вертикальных проволок 10 размещены с интервалами 60 мм. Диаметр вертикальных проволок 10 равен 3 мм и длина проволочной направляющей 4 от одного конца до другого конца в горизонтальном направлении равна 480 мм. Так как используют двадцать проволочных направляющих 4, общее число вертикальных проволок 10 равно 180.

Над вертикальными проволоками 10 расположено множество питающих отверстий 12 полимера, которые дают возможность расплавленному предполимеру стекать вниз. Питающие отверстия 12 полимера расположены точно над всеми вертикальными проволоками.

Интервал (шаг) множества фиксирующих проволок 11 (проходящих горизонтально) равен 80 мм. Размер и другие параметры относительно проволочной направляющей показаны в таблице 1. Реактор полимеризации целиком сделан из материала SUS316. Снаружи реактора полимеризации смонтирована рубашка, которая нагревается с помощью нагревающей среды до 265°C.

Расплавленный предполимер (предшественник ароматического поликарбоната; среднечисленная молекулярная масса (M_n): 4500), который производят из бисфенола А и дифенилкарбоната (мольное отношение к бисфенолу А: 1,08) и выдерживают при 265°C, непрерывно подают с помощью питающего насоса из входного отверстия сырьевого материала 1 к питающей зоне сырьевого материала 3. Расплавленный предполимер, подаваемый непрерывно из множества питающих отверстий 12 полимера, образованных в распределительной пластине 2 реактора 100 полимеризации, к зоне 5 реакции полимеризации падения с направляемым смачиванием, стекает вдоль проволочных направляющих 4. Во время этого процесса протекает реакция полимеризации. Расплавленный предполимер, выпущенный (поданный) из питающих отверстий 12 полимера, падает вдоль проволочных направляющих 4, расположенных под питающими отверстиями 12 полимера. Расплавленный предполимер, при этом независимо стекающий вниз с участка верхнего конца проволочных направляющих 4, превращается в ароматический поликарбонат и независимо падает на внутреннюю поверхность конусовидной стенки дна корпуса 13с.

Ароматический поликарбонат, упавший на внутреннюю поверхность конусовидной стенки, стекает под действием собственной тяжести в направлении вершины обратно-конусного дна корпуса 13с, проходит через выходное отверстие 7 полимера, оборудованное в дне, и падает в трубу. На ракурсе проекции фиг. 3(C) заштрихованный участок указывает на участок (Y), где ароматический поликарбонат не стекает вниз (участок (Y), где ароматический поликарбонат не стекает вниз, показан в геометрической проекции при рассмотрении сверху в вертикальном направлении). Так как ароматический поликарбонат независимо падает вниз с вертикальных проволок 10, также присутствует много участков (Y) (где ароматический поликарбонат не стекает вниз) на незаштрихованном участке, показанном на фиг. 3(C).

Наиболее удаленная граница, показанная на фиг. 3(C), представляет собой границу воображаемого наиболее удаленного периферического участка. На воображаемом наиболее удаленном периферическом участке участок (X), где ароматический поликарбонат, стекающий вниз, наблюдается на участке, за исключением участка (Y), где ароматический поликарбонат не стекает.

Отношение $L1/L0$ равно 0,53.

Ароматический поликарбонат, который падает с нижнего конца проволочной направляющей 4 в направлении конусовидной стенки дна корпуса 13с реактора 100 полимеризации, непрерывно выводит из выходного отверстия 7 полимера с помощью выгрузного насоса 8 так, что почти постоянное количество ароматического поликарбоната остается на дне корпуса 13с.

Жидкая поверхность ретентата располагается на дне корпуса 13с, как показано на фиг. 3(A) и 3(C), и количество ретентата контролируют путем регулирования мощности выгрузного насоса 8 так, что уровень жидкости ретентата меняется в пределах интервала $30 \pm 20\%$.

Одновременно колебания уровня жидкости контролируют так, что поверхность жидкости присутствует только на участке (Y), где ароматический поликарбонат не стекает вниз. Таким образом, ароматический поликарбонат, который прикрепляется к участку (Y) (где ароматический поликарбонат не стекает вниз), когда поверхность жидкости поднимается, остается на участке (Y) (где ароматический поликарбонат не стекает вниз), когда поверхность жидкости опускается, и подвержен тепловой истории. В результате ароматический поликарбонат, подвергнутый тепловой истории, смешивается с ретентатом, когда жидкая поверхность снова поднимается, и выгружается из выходного отверстия 7 полимера.

Уровень пониженного давления в зоне 5 реакции полимеризации падения с направляемым смачиванием контролируют посредством вакуумного вентиляционного отверстия 6 так, чтобы среднечисленная молекулярная масса ароматического поликарбоната, который выводится через выходное отверстие 7 полимера, становилась равной 12800. Среднечисленную молекулярную массу полученного ароматического поликарбоната измеряют каждый час. После подтверждения, что среднечисленная молекулярная масса попадает в пределы интервала 12800 ± 100 постоянно в течение 10 ч, количество поданного расплавленного предполимера и количество выведенного ароматического поликарбоната повышают ступенчато. В результате ароматический поликарбонат, имеющий среднечисленную молекулярную массу 12800 ± 100 , успешно и стабильно производят до тех пор, пока количество (стабильная производительность) выводимого ароматического поликарбоната не достигнет 1,5 кг/(ч·100 мм). Выведенные количество в данном случае относится к объему производства на единицу длины (100 мм) в горизонтальном

направлении проволочной направляющей 4, состоящей из множества вертикальных проволок 10 и выраженное в единицах измерения: кг/(ч·100 мм). Средневесовая молекулярная масса полученного ароматического поликарбоната равна 45000, и молекулярно-массовое распределение равно 3,5. Время пребывания ретентата на дне корпуса 13с составляет 4 ч. Число "рыбьих глаз" равно 10. Приведенные выше результаты представлены в табл. 1.

Сравнительный пример 4.

Ароматический поликарбонат производят таким же образом, как в сравнительном примере 3, за исключением того, что интервал между вертикальными проволоками 10 определяют, как 10 мм (общее число вертикальных проволок 10 равно 980. Отношение $L1/L0$ равно 0,55. Число "рыбьих глаз" равно 8.

Заявка на настоящий патент выполнена на основе патентной публикации Японии № 2014-057195, направленной на рассмотрение 19 марта 2014 г., содержание которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

Промышленная применимость

В соответствии с настоящим изобретением с хорошим выходом промышленным способом может быть произведен высококачественный поликонденсационный полимер, в частности ароматический поликарбонат с прекрасной стабильностью молекулярной массы. Вследствие этого ароматический поликарбонат имеет узкое молекулярно-массовое распределение, подходящую степень разветвления, прекрасный цвет и прекрасные физические свойства. Кроме того, число "рыбьих глаз", приписываемых гелю, может быть уменьшено. Таким образом, настоящее изобретение имеет промышленную применимость при производстве поликонденсационного полимера, такого как ароматический поликарбонат.

Список ссылочных позиций

- 1 - входное отверстие сырьевого материала;
- 2 - распределительная пластина;
- 3 - питающая зона сырьевого материала;
- 4 - проволочная направляющая;
- 5 - зона реакции полимеризации падения с направленным смачиванием;
- 6 - вакуумное вентиляционное отверстие;
- 7 - выходное отверстие полимера;
- 8 - выгрузной насос;
- 9 - входное отверстие инертного газа;
- 10 - вертикально простирающаяся проволока (вертикальная проволока);
- 11 - горизонтально простирающаяся проволока (фиксирующая проволока);
- 12 - питающее отверстие полимера;
- 13 - корпус;
- 100, 200 - реактор полимеризации падения с направленным смачиванием (реактор полимеризации).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения поликонденсационного полимера, включающий следующие стадии (I) и (II):

(I) стадия подачи расплавленного предполимера в реактор полимеризации для производства поликонденсационного полимера, причем реактор имеет корпус, направляющую, выполненную в корпусе, и выходное отверстие полимера, соединенное с корпусом и выполненное в его нижней части; и

(II) стадия обеспечения возможности расплавленному предполимеру стекать вниз вдоль поверхности направляющей, при этом находясь в контакте с поверхностью, и полимеризации расплавленного предполимера, в результате чего получают поликонденсационный полимер, где корпус имеет

цилиндрический верхний участок, который имеет нижнюю кольцеобразную грань, имеющую больший диаметр, чем диаметр верхней кольцеобразной грани выходного отверстия полимера, и

конусовидный нижний участок, соединяющий нижнюю кольцеобразную грань цилиндрического верхнего участка и верхнюю кольцеобразную грань выходного отверстия полимера, имеет конусовидную стенку, проходящую от нижней кольцеобразной грани к верхней кольцеобразной грани;

корпус, направляющая и выходное отверстие полимера расположены так, что поликонденсационный полимер, падающий с направляющей, остается на конусовидном нижнем участке и стекает вниз вдоль внутренней поверхности конусовидной стенки к выходному отверстию полимера; и

на кругообразном участке, который образован жидкой поверхностью поликонденсационного полимера, остающегося на конусовидном нижнем участке в контакте с внутренней поверхностью конусовидной стенки, уровень жидкости поддерживают в пределах интервала, где общая длина $L0$ окружности указанного кругообразного участка и длина $L1$ участка указанной окружности в контакте с участком, где поликонденсационный полимер стекает вниз, удовлетворяют условию, представленному следующей формулой (2):

$$L1/L0 > 0,90 \quad (2).$$

2. Способ по п.1, в котором уровень жидкости поддерживают в пределах интервала, где общая длина $L0$ и длина $L1$ удовлетворяют условию, представленному следующей формулой (2А):

$$L1/L0=1,00 \text{ (2A)}.$$

3. Способ по п.1 или 2, в котором

конусовидный нижний участок дополнительно включает конусовидную верхнюю часть, конусовидную нижнюю часть и цилиндрическую среднюю часть, вставленную между конусовидными верхним и нижним участками;

на участке, соединяющем конусовидную верхнюю часть и цилиндрическую среднюю часть конусовидного нижнего участка, участок, где поликонденсационный полимер не стекает вниз, не присутствует;

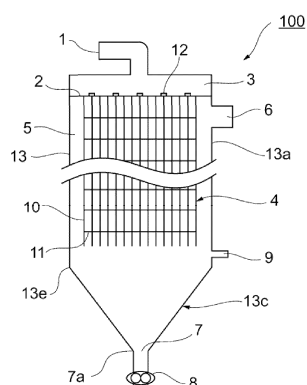
и

управление осуществляют так, что жидкая поверхность поликонденсационного полимера, остающегося на конусовидном нижнем участке, присутствует на цилиндрической средней части.

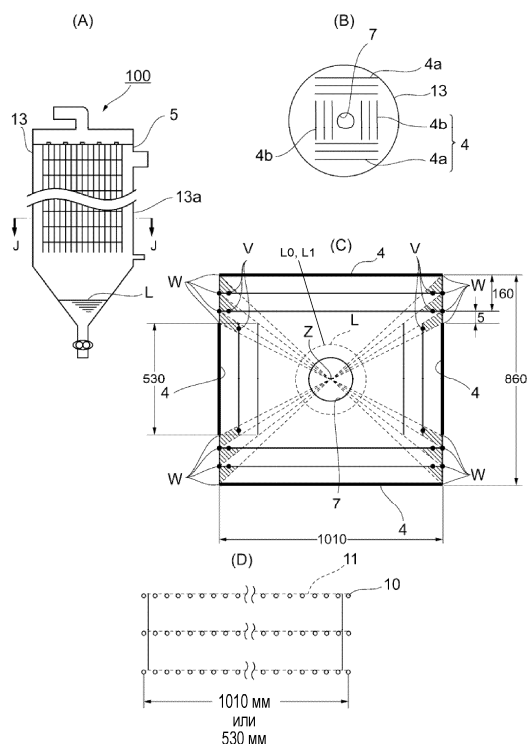
4. Способ по любому из пп.1-3, в котором время пребывания поликонденсационного полимера, остающегося на конусовидном нижнем участке, попадает в пределы 3 ч.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором направляющая представляет собой проволоочную направляющую, и поликонденсационный полимер находится в контакте друг с другом между различными проволоочными направляющими и объединен с образованием плоской текучей среды, и стекает вниз вдоль проволоочной направляющей.

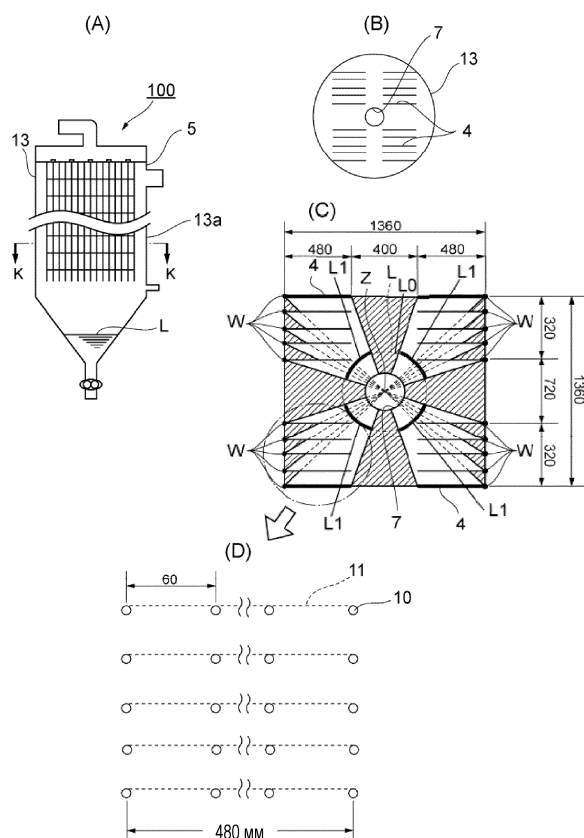
6. Способ по любому из пп.1-5, в котором поликонденсационный полимер представляет собой ароматический поликарбонат.



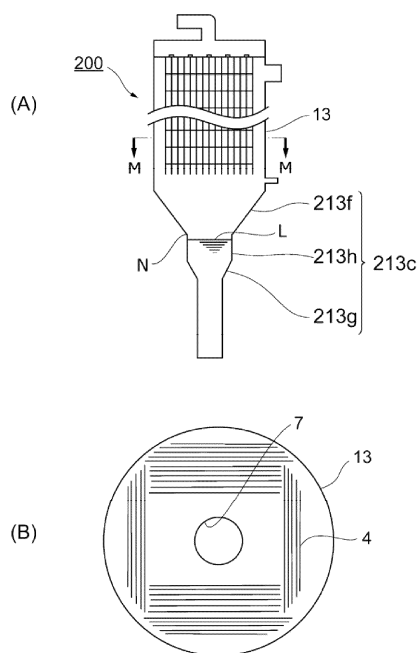
Фиг. 1



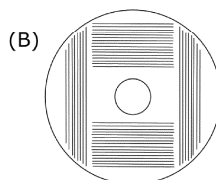
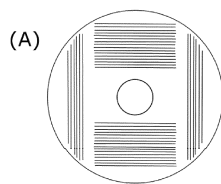
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

