

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **032246**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.04.30

(21) Номер заявки
201500746

(22) Дата подачи заявки
2011.10.14

(51) Int. Cl. *B01J 19/32* (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
C08G 64/04 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРА РЕАКЦИЕЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И РЕАКТОР ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(31) **2010-244745; 2010-244746**

(32) **2010.10.29**

(33) **JP**

(43) **2016.03.31**

(62) **201390625; 2011.10.14**

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

(72) Изобретатель:
Хатия Хироси (умер), Аминака
Мунеаки, Ясуда Кадзухару (JP)

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

(56) US-A1-20070197763
EA-A1-200601808
RU-C1-2114693

(57) Способ получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, включающий стадию полимеризации на направляющих, на которой расплавленный преполимер подают на верхний край проволочных направляющих в реакторе полимеризации, для получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, и дают ему возможность для падения, находясь при этом в контакте с проволочными направляющими при осуществлении полимеризации расплавленного преполимера с получением полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, проволочные направляющие содержат группу вертикальных проволок, состоящих из множества вертикальных проволок, простирающихся в вертикальном направлении, которые отделены друг от друга при одинаковой ориентации с шагом размещения L1 (мм). На стадии полимеризации на направляющих расплавленный преполимер, подаваемый с верхнего края проволочных направляющих, агрегирует таким образом, что образуется масса расплавленного преполимера на вертикальной проволоке, и формируется масса расплавленного преполимера, при этом ширина массы расплавленного преполимера, измеренная в направлении ориентации вертикальных проволок в положении на 200 мм ниже верхнего края, представляется как L2 (мм), ширина L2 (мм) по меньшей мере части массы расплавленного преполимера удовлетворяет соотношению с величиной L1 (мм), как определено неравенством (1)

$$L1 < L2 \quad (1)$$

032246 B1

032246

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, и к реактору полимеризации. Более конкретно оно относится к проводочным направляющим, имеющим конкретную структуру, для полимеризации расплавленного преполимера как предшественника для полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, к промышленному способу получения, где проводочные направляющие используют для полимеризации расплавленного преполимера с целью достижения высокоэффективного производства при высокой скорости полимеризации полимера высокого качества, имеющего низкое содержание дефектов типа "рыбий глаз" и превосходную стабильность молекулярной массы, и к реактору для этого способа полимеризации.

Уровень техники

Полимеры, получаемые с помощью реакции конденсационной полимеризации, используют в разнообразных смесях, которые широко востребованы в конструкционных пластиках, включая поликарбонаты и полиамиды, и в смолах на основе полиэфиров, используемых в бутылках из PET. Например, ароматические поликарбонаты представляют собой конструкционные пластики с превосходной прозрачностью и термостойкостью, а также с превосходной механической прочностью, включая ударопрочность, и их широко используют для промышленных применений, включая оптические диски, области электротехники и электроники, автомобили и тому подобное. Это приводит к мировой потребности, превышающей 3 миллиона тонн в год, при непрерывно увеличивающемся росте.

Ароматические поликарбонаты промышленно производят посредством способов поликонденсации на границе раздела фаз с использованием ароматических дигидроксисоединений (например, 2,2-бис-(4-гидроксифенил)пропана (далее упоминается как "бисфенол А")) и фосгена в качестве исходных материалов.

С другой стороны, способы получения ароматических поликарбонатов из ароматических дигидроксисоединений и диарилкарбонатов также известны и включают способы трансэстерификации, при которых ароматическое дигидроксисоединение (например, бисфенол А) и диарилкарбонат (например, дифенилкарбонат) трансэстерифицируют в расплавленном состоянии, и полимеризацию осуществляют, в то же время удаляя ароматическое моногидроксисоединение (например, фенол), которое получается. Способы трансэстерификации являются преимущественными в том, что они не используют растворителей, в отличие от способов поликонденсации на границе раздела фаз, но они также связаны с определенными проблемами. А именно реакция трансэстерификации представляет собой равновесную реакцию с низкой константой равновесия, и по этой причине полимеризации не происходит, если только ароматическое моногидроксисоединение (например, фенол), которое получается, не удаляют эффективно с поверхности расплавленного продукта. В дополнение к этому вязкость полимера резко увеличивается в определенный момент процесса полимеризации, делая трудным эффективное удаление побочного продукта ароматического моногидроксисоединения (например, фенола) из системы, и это представляет собой фундаментальную проблему, которая не дает получить высокую степень полимеризации.

Широко известны различные типы реакторов полимеризации для получения ароматических поликарбонатов с помощью способов трансэстерификации. Например, некоторые известные способы используют реакторы полимеризации типа вертикального танка с перемешиванием, снабженные мешалками. В малых масштабах такие реакторы полимеризации типа вертикального танка с перемешиванием имеют высокую объемную эффективность, являются простыми и дают возможность для эффективного осуществления полимеризации, но в промышленном масштабе реакторы полимеризации типа вертикального танка с перемешиванием могут использоваться только для получения преполимеров с низкой степенью полимеризации. Известны некоторые способы решения этих проблем, такие как способ, использующий реактор полимеризации шнекового типа с крыльчаткой (патентный документ 1), способ, использующий двухшнековый экструдер с перекрытием (патентный документ 2), способ, использующий тонкопленочный испарительный реактор, такой как шнековый испаритель или центробежный пленочный испаритель (патентный документ 3), и способ, использующий сочетание центробежного пленочного испарителя и горизонтального двухшнекового реактора полимеризации с перемешиванием (патентный документ 4).

Все эти способы, однако, основываются на технологии механического перемешивания и ограничены по степени полимеризации поликарбоната, который может быть получен, при этом они плохо приспособлены для получения высокомолекулярных ароматических поликарбонатов, которые широко используют для целей получения листов, и по этой причине многочисленные проблемы остаются нерешенными.

Авторы настоящего изобретения уже опубликовали данные о том, что такие проблемы могут быть полностью решены посредством разработки способов с использованием устройства для полимеризации в псевдооживленном состоянии в контакте с направляющими, когда расплавленный преполимер полимеризуется, в то время когда он падает под действием собственного веса вдоль направляющих, таких как проволоки, без осуществления механического перемешивания (патентные документы 5-14). Такие способы являются превосходными для получения ароматических поликарбонатов.

Список цитирования.

Патентная литература.

- Патентный документ 1. Публикация рассмотренной заявки на патент Японии № 50-19600.
 Патентный документ 2. Публикация рассмотренной заявки на патент Японии № 52-36159.
 Патентный документ 3. Публикация рассмотренной заявки на патент Японии № 53-5718.
 Патентный документ 4. Публикация нерассмотренной заявки на патент Японии № 02-153923.
 Патентный документ 5. Публикация нерассмотренной заявки на патент Японии № 08-225641.
 Патентный документ 6. Публикация нерассмотренной заявки на патент Японии № 08-225643.
 Патентный документ 7. Публикация нерассмотренной заявки на патент Японии № 08-325373.
 Патентный документ 8. Публикация заявки на Международный патент № WO 97/22650.
 Патентный документ 9. Публикация нерассмотренной заявки на патент Японии № 10-81741.
 Патентный документ 10. Публикация нерассмотренной заявки на патент Японии № 10-298279.
 Патентный документ 11. Публикация заявки на Международный патент № WO 99/36457.
 Патентный документ 12. Публикация заявки на Международный патент № WO 99/64492.
 Патентный документ 13. Публикация заявки на Международный патент № WO 2005/121210.
 Патентный документ 14. Публикация заявки на Международный патент № WO 2005/035620.

Сущность изобретения

Техническая проблема.

Поскольку мировая потребность в ароматических поликарбонатах превышает 3 миллиона тонн в год, и объем производства продолжает увеличиваться, как рассмотрено выше, является желательной разработка средств и реакторов полимеризации для получения ароматических поликарбонатов с еще более высокими скоростями полимеризации.

По этой причине целью настоящего изобретения является создание способа получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, где расплавленный преполимер в качестве предшественника для полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, полимеризуется, и высококачественный полимер, полученный с помощью реакции конденсационной полимеризации, с превосходной стабильностью молекулярной массы эффективно получается при высокой скорости полимеризации, а также проволочные направляющие и реактор полимеризации для получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации.

Решение проблемы.

Авторы настоящего изобретения осуществили очень тщательные исследования с целью решения проблем, описанных выше. Конкретно способ получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, по настоящему изобретению отличается следующими признаками [1]-[15].

[1] Способ получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, включающий стадию полимеризации на направляющих, на которой расплавленный преполимер подают на верхний край проволочных направляющих в реактор полимеризации для получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, и дают ему возможность для падения, находясь при этом в контакте с проволочной направляющей при осуществлении полимеризации расплавленного преполимера, с получением полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, проволочные направляющие содержат группу вертикальных проволок, состоящую из множества вертикальных проволок, простирающихся в вертикальном направлении, которые отделены друг от друга при одинаковой ориентации с шагом размещения $L1$ (мм), где

на стадии полимеризации на направляющих
 расплавленный преполимер, подаваемый с верхнего края проволочных направляющих, агрегирует таким образом, что образуется масса расплавленного преполимера на вертикальной проволоке, и
 формируется масса расплавленного преполимера, при этом ширина массы расплавленного преполимера, измеренная в положении на 200 мм ниже верхнего края в направлении ориентации вертикальных проволок, представляется как $L2$ (мм), ширина $L2$ (мм) по меньшей мере части массы расплавленного преполимера удовлетворяет соотношению с величиной $L1$ (мм), как определено неравенством (1)

$$L1 < L2 \quad (1)$$

[2] Способ в соответствии с [1], где $L2$ составляет по меньшей мере умноженную на 3 величину $L1$.

[3] Способ в соответствии с [1] или [2], где проволочные направляющие содержат множество фиксирующих проволок, которые связывают множество вертикальных проволок из группы вертикальных проволок и фиксируют позиционное соотношение между вертикальными проволоками, и шаг размещения $L5$ (мм) фиксирующих проволок составляет по меньшей мере умноженную на 1,5 величину $L1$, и $L1$ составляет 3-20 мм.

[4] Способ в соответствии с любым из [1]-[3], где

общая площадь проволочных направляющих, если смотреть с горизонтального направления, перпендикулярного направлению ориентации вертикальных проволок, представляется как $S1$ (мм²), средняя толщина массы расплавленного преполимера, сформированной на проволочных направляющих, представляется как $T2$ (мм), и

рассматривая секции массы расплавленного преполимера, имеющие толщину не больше чем $1/3$ от

T2, как тонкие секции, площадь тонких секций, если смотреть с горизонтального направления перпендикулярно направлению ориентации вертикальных проволок, представляется как $S2$ (мм^2), соотношение между $S1$ и $S2$ удовлетворяет неравенству (7)

$$(S2/S1) < 0,05 \quad (7)$$

[5] Способ в соответствии с любым из [1]-[4], где соотношение между вязкостью η (пуазы) расплавленного преполимера, подающегося на верхний край проволочных направляющих, и $L1$ (мм) удовлетворяет неравенству (4)

$$1 < L1 < 0,11 \times \eta + 15 \quad (4)$$

[6] Способ в соответствии с любым из [1]-[5], где полимер, получаемый с помощью реакции конденсационной полимеризации, представляет собой ароматический поликарбонат.

Проволочные направляющие для получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, в соответствии с настоящим изобретением отличается следующими признаками [7]-[10].

[7] Проволочные направляющие для получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, где в реакторе полимеризации для получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, материал для полимеризации, состоящий из расплавленного преполимера, получает возможность для падения, находясь при этом в контакте с ними, для полимеризации материала для полимеризации, и получают полимер, полимеризуемый с помощью конденсации,

проволочные направляющие содержат группу вертикальных проволок, состоящую из множества вертикальных проволок, которые простираются в вертикальном направлении и отделены друг от друга при одинаковой ориентации, и из фиксирующей проволоки, которая соединяет множество вертикальных проволок из группы вертикальных проволок и фиксирует позиционное соотношение между вертикальными проволоками,

где, рассматривая виртуальное пространство, имеющее плоскую форму, содержащее группу вертикальных проволок, в то же время простирающееся в направлении ориентации вертикальных проволок, и разграничение с помощью пары виртуальных вертикальных плоскостей, заключающих между собой группу вертикальных проволок, фиксирующая проволока простирается вдоль виртуальной вертикальной плоскости снаружи этого виртуального пространства, будучи при этом фиксированной на множестве вертикальных проволок из группы вертикальных проволок на виртуальной вертикальной плоскости.

[8] Проволочные направляющие для получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации в соответствии с [7], где фиксирующая проволока присутствует только на стороне одной из виртуальных вертикальных плоскостей виртуального пространства.

[9] Проволочные направляющие для получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, в соответствии с [7] или [8], где проволочные направляющие содержат множество фиксирующих проволок, шаг размещения $L5$ (мм) фиксирующих проволок составляет по меньшей мере умноженную на 1,5 величину шага размещения $L1$ (мм) вертикальных проволок, и $L1$ составляет 3-20 мм.

[10] Проволочные направляющие для получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, в соответствии с любым из [7]-[9], где полимер, полученный с помощью реакции конденсационной полимеризации, представляет собой ароматический поликарбонат.

Реактор полимеризации по настоящему изобретению отличается следующими признаками [11]-[13].

[11] Реактор полимеризации для получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, реактор полимеризации содержит узел введения исходных материалов, зону введения исходных материалов, сообщающуюся с узлом введения исходных материалов, зону реакции полимеризации при падении в контакте с направляющими, расположенную в нижней секции зоны введения исходных материалов и сообщающуюся с зоной введения исходных материалов, и узел выгрузки полимера, расположенный в нижней секции зоны реакции полимеризации при падении в контакте с направляющими, где

зона реакции полимеризации при падении в контакте с направляющими снабжена проволочными направляющими, которые дают возможность материалу для полимеризации, подающемуся из зоны введения исходных материалов, падать вниз, находясь при этом в контакте с ними, с целью полимеризации материала для полимеризации, и

проволочные направляющие представляют собой проволочные направляющие для получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, в соответствии с любым из [7]-[10].

[12] Реактор полимеризации в соответствии с [11], который снабжен множеством проволочных направляющих, проволочные направляющие располагаются с шагом размещения $L3$ (мм) в направлении, перпендикулярном направлению ориентации вертикальных проволок, где соотношение между $L1$ и $L3$ удовлетворяет неравенству (2)

$$2 \times L1 < L3 \quad (2)$$

[13] Реактор полимеризации в соответствии с [11] или [12], содержащий множество отверстий для введения полимера, которые предусматриваются на верхнем краю зоны реакции полимеризации, внутри которой находятся проволочные направляющие, и которые вводят расплавленный преполимер на верхнем краю проволочных направляющих, где отверстия для введения полимера располагаются с шагом размещения L4 (мм) в направлении ориентации вертикальных проволок, вертикально над проволочными направляющими, и соотношение между L4 и L1 удовлетворяет неравенству (3)

$$L4 > L1 \quad (3)$$

В соответствии с другим аспектом способ получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, по настоящему изобретению отличается следующими признаками [14] и [15].

[14] Способ получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, где материал для полимеризации, состоящий из расплавленного преполимера, получает возможность для падения вниз в реакторе полимеризации, находясь при этом в контакте с проволочными направляющими, простирающимися в вертикальном направлении, с целью полимеризации материала для полимеризации, с получением полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, где проволочные направляющие представляет собой проволочные направляющие для получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, в соответствии с любым из [7]-[10].

[15] Способ в соответствии с любым из [1]-[6], который представляет собой способ получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, в котором в реакторе полимеризации для получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, используют проволочные направляющие для получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, при этом материал для полимеризации, состоящий из расплавленного преполимера, получает возможность для падения вниз, находясь при этом в контакте с ними, с целью полимеризации материала для полимеризации, и получают полимер, полимеризуемый с помощью конденсации.

Способ, использующий проволочные направляющие, содержащие группу вертикальных проволок, состоящую из множества вертикальных проволок, которые простираются в вертикальном направлении и отделены друг от друга при одинаковой ориентации, и фиксирующую проволоку, которая соединяет множество вертикальных проволок из группы вертикальных проволок и фиксирует позиционное соотношение между вертикальными проволоками, где, рассматривая виртуальное пространство, имеющее плоскую форму, содержит группу вертикальных проволок, простирающееся при этом в направлении ориентации вертикальных проволок, и разграничение с помощью пары виртуальных вертикальных плоскостей, заключающих между собой группу вертикальных проволок, фиксирующая проволока простирается вдоль виртуальной вертикальной плоскости снаружи этого виртуального пространства, будучи при этом фиксированной на множестве вертикальных проволок из группы вертикальных проволок на виртуальной вертикальной плоскости, и лежит только на стороне одной из виртуальных вертикальных плоскостей виртуального пространства.

Преимущественные воздействия изобретения.

В соответствии с настоящим изобретением можно эффективно производить высококачественный полимер, полученный с помощью реакции конденсационной полимеризации, с превосходной стабильностью молекулярной массы при высокой скорости полимеризации и посредством использования конкретных проволочных направляющих для получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, можно достигнуть уменьшения количества дефектов типа "рыбий глаз".

Краткое описание чертежей

Фиг. 1(a) представляет собой схему, показывающую реактор полимеризации в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения. Фиг. 1(b) представляет собой схему, показывающую состояние, когда масса расплавленного преполимера падает вниз на проволочных направляющих как "лист".

Фиг. 2 представляет собой схему, показывающую проволочные направляющие в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 3 представляет собой схему, показывающую отверстия для введения полимера для реактора полимеризации по настоящему изобретению и множество проволочных направляющих в реакторе полимеризации.

Фиг. 4 представляет собой схему, показывающую проволочные направляющие, в которых в основном объединено множество проволочных направляющих, в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 5(a) представляет собой схему, показывающую массу расплавленного преполимера, формируемую на проволочных направляющих, и ее тонкие секции. Фиг. 5(b) представляет собой вид поперечного сечения вдоль Vb-Vb фиг. 5(a).

Фиг. 6 представляет собой схему, показывающую проволочные направляющие в соответствии с од-

ним из вариантов осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 7 представляет собой схему, показывающую проволочные направляющие в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 8 представляет собой схему, показывающую проволочные направляющие в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 9 представляет собой схему, показывающую проволочные направляющие в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 10 представляет собой схему, показывающую проволочные направляющие в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 11 представляет собой вид горизонтального поперечного сечения проволочных направляющих в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения.

Описание вариантов осуществления

Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения теперь будут описываться подробно.

Для целей настоящего изобретения "полимер, полученный с помощью реакции конденсационной полимеризации" представляет собой полимер, получаемый посредством полимеризации, которая имеет место, когда происходит реакция между функциональными группами двух молекул, и низкомолекулярная молекула диссоциирует, и он включает конкретно поликарбонатные смолы, полиамидные смолы, полиэстры и тому подобное. Полиэстровые смолы включают полиэтилентерефталат (PET), полибутилентерефталат (PBT) и политриметилентерефталат (PTT). Типичный пример поликарбонатной смолы представляет собой ароматический поликарбонат, полученный посредством взаимодействия ароматического гидроксисоединения с диарилкарбонатом.

Ароматическое дигидроксисоединение может представлять собой один тип или два или более различных типов. Типичный пример ароматического дигидроксисоединения представляет собой бисфенол А, и когда его используют вместе с другим ароматическим дигидроксисоединением, бисфенол А предпочтительно используют в пропорции по меньшей мере 85 мол.% по отношению к общему количеству ароматических дигидроксисоединений. Эти ароматические дигидроксисоединения предпочтительно имеют минимально низкие содержания хлора и щелочных или щелочноземельных металлов, и по возможности они предпочтительно не содержат, по существу, таких элементов (100 миллиардных долей или меньше).

В качестве диарилкарбонатов имеются предпочтительные симметричные диарилкарбонаты, включая незамещенные дифенилкарбонаты и замещенные низшими алкилами дифенилкарбонаты, такие как дитоллилкарбонат и ди-трет-бутилфенилкарбонат, при этом дифенилкарбонат является более предпочтительным. Эти диарилкарбонаты можно использовать сами по себе или в сочетаниях из двух или более. Эти диарилкарбонаты предпочтительно имеют минимально низкие содержания хлора и щелочных или щелочноземельных металлов, и по возможности они предпочтительно не содержат, по существу, таких элементов (100 миллиардных долей или меньше).

Пропорция используемых ароматического дигидроксисоединения и диарилкарбоната (отношение загрузки) будет зависеть от типов используемых ароматического дигидроксисоединения и диарилкарбоната, целевой молекулярной массы, отношения гидроксильных конечных групп и от условий полимеризации и не является как-либо ограниченной. Диарилкарбонат можно использовать в пропорции предпочтительно 0,9-2,5 моль, более предпочтительно 0,95-2,0 моль, а еще более предпочтительно 0,98-1,5 моль по отношению к 1 моль ароматического дигидроксисоединения. В соответствии с настоящим изобретением ароматическое моногидроксисоединение, такое как фенол, трет-бутилфенол или кумилфенол, можно также использовать в сочетании для преобразования конечных групп или для модификации молекулярной массы.

Также в соответствии с настоящим изобретением полифункциональное соединение можно использовать в сочетании для введения разветвленной структуры в полимер, полученный с помощью реакции конденсационной полимеризации, до той степени, до которой это не оказывает отрицательного влияния на предмет настоящего изобретения. Когда необходимо получить разветвленный полимер ароматического карбоната, например, количество используемого полифункционального соединения, такого как трехвалентное ароматическое тригидроксисоединение, предпочтительно составляет 0,2-1,0 мол.%, более предпочтительно 0,2-0,9 мол.%, а еще более предпочтительно 0,3-0,8 мол.% по отношению к ароматическому дигидроксисоединению.

Получение полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, можно осуществить без добавления катализатора полимеризации, но для увеличения скорости полимеризации его предпочтительно осуществляют в присутствии катализатора, по необходимости. Когда используют катализатор, он может принадлежать к одному типу или представлять собой сочетание двух или более типов. Количество катализатора, используемого для получения ароматического поликарбоната, выбирают, например, в пределах между 10^{-8} и 1 мас.ч., а предпочтительно между 10^{-7} и 10^{-1} мас.ч. по отношению к 100 мас.ч. исходного материала ароматического дигидроксисоединения.

Когда полимер, полученный с помощью реакции конденсационной полимеризации, полученный в

соответствии с настоящим изобретением, представляет собой ароматический поликарбонат, его среднечисленная молекулярная масса находится в пределах 500-100000, а предпочтительно 2000-30000. Изменение среднечисленной молекулярной массы для цели настоящего изобретения можно осуществить посредством гелепроникающей хроматографии (GPC).

В соответствии с настоящим изобретением "расплавленный преполимер" представляет собой расплав, полученный во время полимеризации, полученный из ароматического дигидроксисоединения и диарилкарбоната, например, и имеющий молекулярную массу более низкую, чем ароматический поликарбонат с целевой среднечисленной молекулярной массой. То есть его иногда упоминают как материал для полимеризации, вводимый в реактор полимеризации, а иногда упоминают как полимер с повышенной молекулярной массой после того, как определенная степень реакции полимеризации имеет место в реакторе полимеризации. Расплавленный преполимер может также представлять собой олигомер. Поскольку смесь ароматического дигидроксисоединения и диарилкарбоната может подвергаться воздействию реакции просто посредством нагрева расплава, смесь, по существу, представляет собой расплавленный преполимер. Среднечисленная молекулярная масса расплавленного преполимера, используемого для настоящего изобретения, может представлять собой любую величину постольку, поскольку осуществляется плавление при температуре полимеризации, и будет изменяться в зависимости от химической структуры, но для большинства целей она находится в пределах по меньшей мере от 500 и до меньшей чем 100000. Эта величина предпочтительно составляет по меньшей мере от 500 и до меньшей чем 10000. Более предпочтительно она составляет по меньшей мере от 1000 и до меньшей чем 8000. Такой расплавленный преполимер, который должен использоваться в качестве материала для полимеризации, для настоящего изобретения может быть получен с помощью любого известного способа.

Фиг. 1 представляет собой схему, показывающую реактор полимеризации в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения. Реактор 100 полимеризации представляет собой реактор полимеризации при падении в контакте с направляющими, где полимеризация материала для полимеризации при падении в контакте с направляющими может осуществляться посредством предоставления возможности для падения вниз в контакте с проволочными направляющими материалу для полимеризации с целью получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации (далее упоминаются просто как "проволочные направляющие"), находясь при этом в контакте с ними. Реактор 100 полимеризации содержит узел 1 введения исходных материалов, зону 3 введения исходных материалов, сообщающуюся с узлом 1 введения исходных материалов, зону 5 реакции полимеризации при падении в контакте с направляющими, расположенную под зоной 3 введения исходных материалов и сообщающуюся с зоной 3 введения исходных материалов, и узел 7 выгрузки полимера, расположенный в нижней секции зоны 5 реакции полимеризации при падении в контакте с направляющими. Проволочные направляющие 4 располагаются в зоне 5 реакции. Проволочные направляющие 4 представляют собой сочетание множества вертикальных проволок 10, простирающихся в вертикальном направлении, и фиксирующих проволок 11, простирающихся в горизонтальном направлении, подробности этого поясняются ниже.

Реактор полимеризации при падении в контакте (также упоминаемый далее просто как "реактор полимеризации") будет теперь описываться более подробно со ссылкой на фиг. 1(a). Объяснение предполагает, что полимер, полученный с помощью реакции конденсационной полимеризации, представляет собой ароматический поликарбонат. Расплавленный преполимер 20 подают из узла 1 введения исходных материалов в реактор 100 полимеризации. Подающийся расплавленный преполимер 20 транспортируется в зону 3 введения исходных материалов над распределительной пластиной 2, а затем транспортируется через отверстия 12 для введения полимера, сформированные в распределительной пластине 2, в зону 5 реакции полимеризации при падении в контакте с направляющими, в которой содержатся проволочные направляющие 4. Расплавленный преполимер 20 вводят на верхний край проволочных направляющих 4, и он получает возможность для падения вниз под действием своего собственного веса, находясь при этом в контакте с вертикальными проволоками 10 проволочных направляющих 4. Моногидроксисоединение (например, фенол) как побочный продукт реакции полимеризации удаляют через вакуумный порт 6 откачки, чтобы дать возможность для осуществления реакции полимеризации, и получают ароматический поликарбонат. Ароматический поликарбонат удаляют с помощью выгрузного насоса 8 через узел 7 выгрузки полимера, расположенный в нижней части.

Когда расплавленный преполимер 20 падает вниз под действием своего собственного веса, находясь при этом в контакте с проволочными направляющими 4, по меньшей мере часть расплавленного преполимера 20 вступает в контакт и агрегирует с расплавленным преполимером 20, который падает вниз, находясь при этом в контакте с соседними вертикальными проволоками 10, формируя таким образом массу 15 расплавленного преполимера (смотри фиг. 1(b)). Также, когда этот контакт и агрегация расплавленного преполимера 20 между вертикальными проволоками 10 распространяются, по существу, на всю поверхность проволочных направляющих 4, масса расплавленного преполимера 15 падает вниз с появлением внешнего вида "листа" по всем проволочным направляющим 4 вместо "линий" вдоль каждой из вертикальных проволок 10. "Внешний вид листа", демонстрируемый массой 15 расплавленного преполимера, представляет собой состояние, при котором масса расплавленного преполимера 15, как видно,

охватывает множество вертикальных проволок 10, так что масса 15 расплавленного преполимера имеет вертикально плоскую форму, которая параллельна направлению ориентации вертикальных проволок 10. Фиг. 1(b) показывает состояние, когда масса 15 расплавленного преполимера падает вниз как "лист" на проволочных направляющих 4.

В соответствии с этим вариантом осуществления расплавленный преполимер 20, высвобождаемый из отверстий 12 для введения полимера, вступает в контакт и агрегирует, что приводит к взаимодействию расплавленного преполимера 20 в горизонтальном направлении, таким образом делая возможным получение состояния падения, однородного в горизонтальном направлении. Поскольку расплавленный преполимер 20 как целое падает с более однородной скоростью, чем когда расплавленный преполимер 20 падает вниз независимо на каждой индивидуальной вертикальной проволоке 10, можно получить более однородное время пребывания расплавленного преполимера 20 в реакторе полимеризации, предоставляя тем самым возможность для более эффективного получения полимера с гомогенной среднечисленной молекулярной массой. Кроме того, поскольку степень контакта и агрегирования расплавленного преполимера 20, падающего вниз вдоль соседних вертикальных проволок 10, увеличивается, это, как считается, уменьшает площадь поверхности побочного продукта моногидроксисоединения (такого как фенол), который должен удаляться из реакции полимеризации, и значительно понижает скорость полимеризации, но поскольку количество расплавленного преполимера 20, подающегося на проволочные направляющие 4, может быть увеличено без значительного понижения самой скорости полимеризации, производительность значительно улучшается, и плотность расплавленного преполимера 20 на единицу площади поперечного сечения реактора полимеризации может быть повышена, в то время как производительность может быть сильно улучшена по сравнению со случаем, когда расплавленный преполимер 20 получает возможность для независимого падения вниз в контакте с индивидуальными вертикальными проволоками 10.

Фиг. 2 показывает один из вариантов осуществления проволочных направляющих 4 в соответствии с настоящим изобретением. Проволочные направляющие 4 содержат по меньшей мере 3 вертикальных проволоки 10, расположенные на некотором расстоянии друг от друга и ориентированные с шагом размещения L1 (мм) (далее это множество вертикальных проволок 10 будет коллективно упоминаться как "группа вертикальных проволок"). Термин "шаг размещения" относится к расстоянию между центрами проволок.

Величина L1 предпочтительно составляет 3-50 мм, более предпочтительно 3-20 мм, а еще более предпочтительно 5-15 мм. Если она находится выше или ниже этого диапазона, улучшение скорости и производительности полимеризации может оказаться недостаточным.

Пропорция длины проволочных направляющих 4 в вертикальном направлении по отношению к длине в горизонтальном направлении предпочтительно является по меньшей мере 2-кратной, более предпочтительно по меньшей мере 3-кратной, а еще более предпочтительно по меньшей мере 5-кратной. Конкретных ограничений на размер проволочных направляющих 4 нет, и общая площадь поверхности будет обычно находиться в пределах 0,1-100 м², а предпочтительно 0,4-20 м² для каждой из проволочных направляющих. Термины "вертикальное" и "горизонтальное", которые относятся к направлениям, в которых простирается проволока для настоящего варианта осуществления, представляют собой только фундаментальные концепции, и каждое из этих проволок может отклоняться на угол до 10° в зависимости от условий изготовления и установки проволочных направляющих. Предпочтительно они отклоняются на угол не более чем 5°.

Как показано на фиг. 2, проволочные направляющие 4 содержат фиксирующие проволоки 11, которые связывают множество вертикальных проволок 10 и фиксируют позиционное соотношение между вертикальными проволоками 10.

Шаг размещения L5 (мм) фиксирующих проволок предпочтительно составляет 5-2000 мм, более предпочтительно 10-500 мм, еще более предпочтительно 20-200 мм. Также фиксирующие проволоки 11 предпочтительно лежат вдоль горизонтального направления. L5 предпочтительно представляет собой величину L1, умноженную по меньшей мере на 1,5, а более предпочтительно умноженную по меньшей мере на 3. Если L5 представляет собой по меньшей мере умноженную на 1,5 величину L1, расплавленный преполимер будет иметь тенденцию к однородному падению вниз, и количество дефектов типа "рыбий глаз" будет эффективно уменьшаться.

Вещества, которые должны использоваться для вертикальных проволок 10 и фиксирующих проволок 11, составляющих проволочные направляющие 4, включают нержавеющую сталь, титан, никель и тому подобное, при этом нержавеющая сталь является особенно предпочтительной. Может осуществляться обработка поверхности посредством электроосаждения или чего-либо подобного для увеличения коррозионной стойкости металла.

Фиг. 3 представляет собой схему, показывающую отверстия 12 для введения полимера реактора 100 полимеризации и набор проволочных направляющих 4 в реакторе 100 полимеризации. Как показано на фиг. 3, по меньшей мере одна из вертикальных проволок 10 предпочтительно располагается непосредственно под каждым из отверстий 12 для введения полимера. Структура отверстий 12 для введения поли-

мера и верхнего края проволочных направляющих может быть такой, что вертикальные проволоки 10 непосредственно под отверстиями 12 для введения полимера находятся либо в контакте с ними, либо отдельно от них. Расплавленный преполимер 20 высвобождают через множество отверстий 12 для введения полимера, сформированных в распределительной пластине 2, расположенной поверх проволочных направляющих 4, и полимеризация осуществляется, в то время как он падает вниз вдоль вертикальных проволок 10. Фиг. 3 нарисована без показа фиксирующих проволок 11.

В этом варианте осуществления L2 (мм) представляет ширину массы расплавленного преполимера 15, измеренную в положении, в направлении ориентации вертикальных проволок 10, где расплавленный преполимер 20, высвобожденный из множества отверстий 12 для введения полимера, падает на 200 мм ниже верхнего края проволочных направляющих 4, и ширина L2 по меньшей мере части массы 15 расплавленного преполимера удовлетворяет соотношению с величиной L1, как определено неравенством (1)

$$L1 < L2 \quad (1)$$

Соотношение между L1 и L2 является таким, что величина L2 представляет собой умноженную по меньшей мере на 2, предпочтительно умноженную по меньшей мере на 3, более предпочтительно умноженную по меньшей мере на 5, а наиболее предпочтительно умноженную по меньшей мере на 10 величину L1. Масса 15 расплавленного преполимера, удовлетворяющего неравенству (1), соединяется способом, охватывающим множество вертикальных проволок 10 в положении на 200 мм ниже верхнего края проволочных направляющих 4.

Секция, удовлетворяющая неравенству (1), в положении на 200 мм ниже от верхнего края проволочных направляющих 4 предпочтительно составляет 50% или больше, более предпочтительно 80% или больше, еще более предпочтительно 95% или больше, а наиболее предпочтительно 99% или больше. Если неравенство (1) не удовлетворяется, ширина массы 15 расплавленного преполимера в горизонтальном направлении во время падения будет меньше, чем шаг размещения между вертикальными проволоками 10, и масса 15 расплавленного преполимера будет падать вниз независимо вдоль индивидуальных вертикальных проволок 10. Площадь проволочных направляющих 4, которые образуют, по существу, поверхность, представляет собой площадь поверхности, окружающей наружную рамочную область вертикальной проволоки.

Шаг размещения L1 вертикальных проволок 10 предпочтительно конструируют таким образом, чтобы расплавленный преполимер 20 вступал в контакт и агрегировал вместе в течение процесса полимеризации, и масса 15 расплавленного преполимера на проволочных направляющих 4 демонстрирует внешний вид "листа". Имеется корреляция между вязкостью η расплавленного преполимера 20, высвобождаемого из отверстия 12 для введения полимера, и диаметром массы 15 расплавленного преполимера, падающего вниз по вертикальным проволокам 10, при этом более высокая вязкость соответствует большему диаметру. Конструкция предпочтительно является такой, что соотношение между шагом размещения L1 вертикальных проволок 10 и вязкостью η (пуазы) расплавленного преполимера 20 при высвобождении из отверстия 12 для введения полимера удовлетворяет неравенству (4)

$$1 < L1 < 0,11\eta + 15 \quad (4)$$

Более предпочтительно конструкция является такой, что удовлетворяет неравенству (5)

$$1 < L1 < 0,02\eta + 10 \quad (5)$$

Поскольку $10 \text{ пуаз} = 1 \text{ Па}\cdot\text{с}$, неравенство (4) и неравенство (5) могут быть преобразованы в следующие неравенства в терминах вязкости, представленной в единицах SI η'

$$1 < L1 < 1,1\eta' + 15 \quad (4')$$

$$1 < L1 < 0,2\eta' + 10 \quad (5')$$

При выполнении неравенств (4) или (5) (или неравенств (4'), или (5')) масса 15 расплавленного преполимера демонстрирует внешний вид "листа" на проволочных направляющих 4.

Также инертный газ предпочтительно поглощается в расплавленном преполимере 20 перед введением в реактор полимеризации, так что во время полимеризации происходит расширение для увеличения площади поверхности. Конкретный способ поглощения инертного газа в расплавленном преполимере 20 представляет собой способ, описанный в публикации заявки на международный патент № WO 99/64492.

Проволочные направляющие, содержащие множество объединенных, по существу, проволочных направляющих 4, могут также устанавливаться в зоне 5 реакции полимеризации при падении в контакте с направляющими. Конкретно, как показано на фиг. 4, можно использовать проволочные направляющие с 3-мерной структурой, имеющие множество проволочных направляющих 4, расположенных с шагом размещения L3 (мм) в направлении, перпендикулярном направлению ориентации вертикальных проволок 10, и расстояние между каждой парой проволочных направляющих 4 фиксируется с помощью вспомогательного материала (не показан). Поскольку во время конденсационной полимеризации в реакции конденсационной полимеризации образуются низкомолекулярные побочные продукты, необходимо эффективное удаление низкомолекулярных побочных продуктов из полимера с тем, чтобы ускорить реакцию полимеризации. Если масса 15 расплавленного преполимера, формируемая на проволочных направляющих 4, дополнительно вступает в контакт, превращаясь в большую массу таким образом, что пло-

щадь поверхности избыточно уменьшается, становится больше невозможным эффективное удаление побочных продуктов. По этой причине, когда множество проволочных направляющих 4 соединяется вместе с опорой трехмерным объединенным образом, как описано выше, каждую из индивидуальных проволочных направляющих 4 предпочтительно располагают с таким шагом размещения, чтобы падающие массы 15 расплавленного преполимера не вступали в контакт друг с другом.

Для обеспечения того, чтобы массы 15 расплавленного преполимера не вступали во взаимный контакт между различными проволочными направляющими 4, шаг размещения L3 между проволочными направляющими 4 предпочтительно является настолько большим, насколько это возможно. Однако с точки зрения эффективности производства L3 предпочтительно является настолько малым, насколько это возможно, поскольку это сделает возможным протекание большого количества расплавленного преполимера 20 через единицу площади поперечного сечения реактора полимеризации.

Соотношение между шагом размещения L3 между проволочными направляющими 4 и шагом размещения L1 между вертикальными проволоками 10 предпочтительно удовлетворяет неравенству (2)

$$2 \times L1 < L3 < 20 \times L1 \quad (2)$$

Здесь предпочтительная величина L3 изменяется в зависимости от величины L1. Когда L1 составляет по меньшей мере 1 мм и меньше чем 15 мм, предпочтительный диапазон представляет собой $5 \times L1 < L3 < 15 \times L1$, а более предпочтительно $7 \times L1 < L3 < 10 \times L1$. Когда L1 составляет по меньшей мере 15 мм и меньше чем 30 мм, предпочтительный диапазон представляет собой $3 \times L1 < L3 < 10 \times L1$, а более предпочтительно $4 \times L1 < L3 < 5 \times L1$. Когда L1 составляет по меньшей мере 30 мм, предпочтительный диапазон представляет собой $2 \times L1 < L3 < 8 \times L1$, а более предпочтительно $2 \times L1 < L3 < 3 \times L1$.

Конкретно величина L3 будет обычно составлять 10-300 мм, а предпочтительно она составляет 20-200 мм, а более предпочтительно 40-100 мм в секции рядом с проволочными направляющими 4. Множество проволочных направляющих 4 предпочтительно присоединяются к множеству опор (проволок или плоских пластин), по существу, для объединения.

Структура проволочных направляющих 4 является важной для этого варианта осуществления и конструкция с отверстиями 12 для введения полимера, сформированными в распределительной пластине 2, является предпочтительной формой. Шаг размещения множества сформированных отверстий (расстояние между центрами отверстий) оказывает главное влияние на форму полимера после того, как он падает вниз по проволочным направляющим 4, и по этой причине, когда их располагают в направлении ориентации вертикальных проволок 10 с шагом размещения L4 (мм), соотношение с величиной L1 предпочтительно удовлетворяет неравенству (3)

$$L4 > L1 \quad (3)$$

Более предпочтительно n представляет собой целое число, равное 2-5, в соотношении $L4 > n \times L1$.

Соотношение между L4 и L2 для отверстий 12 для введения полимера предпочтительно удовлетворяет неравенству (6)

$$L4 < L2 \quad (6)$$

Формы массы 15 расплавленного преполимера, который выглядит как "лист", предпочтительно удовлетворяют неравенству (8)

$$L2/T1 > 2 \quad (8)$$

Здесь T1 представляет среднее значение толщины массы 15 расплавленного преполимера, сформированной на проволочных направляющих 4, в положении на 200 мм ниже верхнего края проволочных направляющих 4, как показано на фиг. 3.

$L2/T1$ зависит от количества и шага размещения вертикальных проволок 10 в проволочных направляющих 4, которые образуют, по существу, плоскость. Конкретно большие количества и больший шаг размещения вертикальных проволок 10 соответствуют большей площади массы 15 расплавленного преполимера, формирующейся как "лист", и большей величине $L2/T1$. С точки зрения эффективности производства соотношение предпочтительно представляет собой $L2/T1 > 5$, а еще более предпочтительно $L2/T1 > 10$.

Когда масса 15 расплавленного преполимера падает вниз на проволочных направляющих 4, в то же время демонстрируя внешний вид "листа", предпочтительная форма для расплавленного преполимера 20, высвобождаемого из отверстий 12 для введения полимера, представляет собой падение, однородное в горизонтальном направлении. Когда осуществляется полимеризация, вязкость расплавленного преполимера 20 увеличивается, в результате скорость падения уменьшается, но время пребывания расплавленного преполимера 20 в реакторе полимеризации предпочтительно является постоянным. То есть предпочтительно не существует секций с избыточно медленной скоростью падения или с аккумулярованием из-за приостановки падения.

Когда различия в скорости падения массы 15 расплавленного преполимера в состоянии "листа" частично увеличивается, в секциях медленного падения может возникать различие в толщине массы 15 расплавленного преполимера, как показано на фиг. 5. В таких случаях соотношение между S1 и S2 предпочтительно удовлетворяет неравенству (7), где общая площадь проволочных направляющих 4, если смотреть с горизонтального направления, перпендикулярного направлению ориентации вертикальных прово-

лок 10, представлена как S1, средняя толщина массы 15 расплавленного преполимера, сформированной на проволочных направляющих 4, представлена как T2 (мм), и рассматривая секцию массы 15 расплавленного преполимера, имеющую толщину не более 1/3 от T2, как тонкую секцию 15b, площадь тонких секций 15b, если смотреть с горизонтального направления, перпендикулярного направлению ориентации вертикальных проволок 10, представлена как S2 (мм²)

$$(S2/S1) < 0,05 \quad (7)$$

Отношение (S2/S1) более предпочтительно меньше чем 0,01, а еще более предпочтительно меньше чем 0,001. Когда масса 15 расплавленного преполимера в тонких секциях 15b, по существу, перестает течь, масса 15 расплавленного преполимера в этих секциях образует секции аккумуляции. Тонкие секции 15b, которые становятся секциями аккумуляции, предпочтительно составляют меньше чем 5%, более предпочтительно не больше чем 1%, а еще более предпочтительно не больше чем 0,1% от всех проволочных направляющих. Площадь S2 измеряют на основе расстояния между проволоками посредством визуального наблюдения или с помощью фотографии через зрительное окно, предусмотренное в реакторе полимеризации.

Фиг. 6-10 показывают примеры проволочных направляющих, которые представляют собой сочетания вертикальных проволок и фиксирующих проволок. Проволочные направляющие 4 на фиг. 6 имеют сочетание фиксирующих проволок 11 на одной стороне группы вертикальных проволок, сформированной посредством вертикальных проволок 10. Предпочтительными являются проволочные направляющие 4, содержащие фиксирующие проволоки 11 на одной стороне группы вертикальных проволок, как показано на фиг. 6, или проволочные направляющие, как показано на фиг. 7, где фиксирующие проволоки 11 последовательно формируются на разных сторонах, при этом проволочные направляющие 4 на фиг. 6 являются особенно предпочтительными. На проволочных направляющих, показанных на фиг. 6 и 7, секции, где вступают в контакт вертикальные проволоки 10 и фиксирующие проволоки 11, могут взаимно фиксироваться посредством сварки или чего-либо подобного.

Форма поперечного сечения вертикальных проволок 10 и фиксирующих проволок 11 может быть круглой, эллиптической или прямоугольной или представлять собой другие многоугольные формы, но круговые поперечные сечения, как правило, являются предпочтительными. Диаметр проволоки предпочтительно составляет 0,1-10 мм, а более предпочтительно 1-5 мм. Диаметры вертикальных проволок и фиксирующих проволок могут быть одинаковыми или различными. Предпочтительно диаметры фиксирующих проволок представляют собой диаметры вертикальных проволок, умноженные на 0,1-3, а более предпочтительно на 0,5-2. В этом диапазоне величин прочность проволочных направляющих будет достаточной, и расплавленный преполимер будет сохранять свойство однородного течения.

Структура проволочных направляющих по настоящему изобретению может представлять собой такую структуру, как показано на фиг. 11 (вид горизонтального поперечного сечения проволочных направляющих 4), где, рассматривая виртуальное пространство В, имеющее плоскую форму, которое содержит группу вертикальных проволок, простирающееся при этом в направлении ориентации вертикальных проволок 10 и разграничение с помощью пары виртуальных вертикальных плоскостей А, заключающих между собой группу вертикальных проволок, каждая фиксирующая проволока 11 простирается вдоль виртуальной вертикальной плоскости А снаружи этого виртуального пространства В, будучи при этом фиксированной на множестве вертикальных проволок 10 группы вертикальных проволок в виртуальной вертикальной плоскости А. Как правило, фиксирующие проволоки 11 не будут присутствовать в виртуальном пространстве В. Проволочные направляющие 4, 304 включаются как такие проволочные направляющие. Проволочные направляющие с такой структурой будут значительно увеличивать получение продукта полимеризации в единицу времени.

Воздействие будет больше, когда фиксирующие проволоки находятся на одной стороне группы вертикальных проволок (см., например, фиг. 6), по сравнению со случаем, когда они находятся на обеих сторонах.

Виртуальная вертикальная плоскость А может быть плоской или искривленной, но предпочтительно она является плоской.

Проволочные направляющие 404 на фиг. 8 представляют собой сочетание вертикальных проволок 30 и фиксирующих проволок 31. Проволочные направляющие 504 на фиг. 9 подобным же образом представляют собой сочетание вертикальных проволок 40 и фиксирующих проволок 41, но диаметры фиксирующих проволок 41 больше, чем диаметры вертикальных проволок 40, и поэтому создаются секции, которые выступают из плоскости, сформированной группой вертикальных проволок. В соответствии с этим режимом диаметры фиксирующих проволок будут обычно находиться в пределах диаметров вертикальных проволок, умноженных на 2-5. Проволочные направляющие 604 на фиг. 10 имеют вертикальные проволоки 50 и фиксирующие проволоки 51, сплетенные в форме, сходной с рыболовной сетью. В этом случае имеются секции, где пересечения проволок имеют возвышения, выступающие из плоскости, сформированной группой вертикальных проволок, в то время как другие секции находятся в основном в той же плоскости, что и проволоки.

В соответствии со способом изготовления по настоящему варианту осуществления можно получать поликарбонат при стабильной скорости получения Y (кг/(ч·100 мм)), представленной неравенством (10),

когда ΔM_n находится в пределах 500-10000, представляя собой разницу между среднечисленной молекулярной массой M_{n0} исходного преполимера, загружаемого в реактор полимеризации, и среднечисленной молекулярной массой M_{n1} поликарбоната, получаемого в реакторе полимеризации ($M_{n1} - M_{n0}$)

$$Y \geq -0,00115 \times \Delta M_n + 0,1 \times t - 14 \quad (10)$$

Здесь t представляет собой температуру полимеризации, а Y (кг/(ч·100 мм)) представляет собой получаемую массу в кг в час на 100 мм в горизонтальном направлении проволочных направляющих.

В соответствии с предпочтительным режимом способа получения настоящего варианта осуществления производство может осуществляться при стабильной скорости получения Y (кг/(ч·100 мм)), представленной неравенством (11)

$$Y \geq -0,00155 \times \Delta M_n + 0,1 \times t - 10 \quad (11)$$

Когда нужно получать ароматический поликарбонат в соответствии с настоящим вариантом осуществления, можно использовать один реактор полимеризации с проволочными направляющими, удовлетворяющими условиям, описанным в соответствии с настоящим изобретением, или два или более таких реакторов можно использовать в сочетании. Также реактор полимеризации по настоящему изобретению может объединяться с другим реактором полимеризации для получения ароматического поликарбоната. Например, в качестве одного из предпочтительных режимов осуществления настоящего изобретения реакторный танк с перемешиванием можно использовать для начальной полимеризации ароматического дигидроксисоединения и диарилкарбоната для получения расплавленного преполимера, и преполимер полимеризуют с использованием реактора полимеризации по настоящему изобретению.

Устройство, используемое для получения расплавленного преполимера, может представлять собой реакторный танк с перемешиванием, рассмотренный выше, или например, тонкопленочный реактор, центробежный тонкопленочный испарительный реактор, реактор с двухосным замешиванием и с возобновляемой поверхностью, реактор с двухосным горизонтальным перемешиванием или реактор со смачиваемыми стенками. В соответствии с настоящим изобретением их можно также использовать в сочетании для получения желаемого преполимера с помощью ступенчатой реакции поликонденсации. Эти способы получения можно осуществлять со ссылками, например, на патент США № 5589564. Не имеется каких-либо конкретных ограничений на материалы таких реакторов, включая реактор полимеризации по настоящему изобретению, но, по меньшей мере, материал, составляющий поверхность внутренних стенок реактора, обычно представляет собой нержавеющую сталь, никель, стекло или что-либо подобное.

Температура реакции для получения ароматического поликарбоната посредством реакции между ароматическим дигидроксисоединением и диарилкарбонатом в соответствии с настоящим вариантом осуществления будет обычно составлять 50-350°C, и она предпочтительно выбирается в пределах от 100 до 290°C.

Ароматическое моногидроксисоединение получают, когда осуществляется реакция, и скорость реакции увеличивается посредством удаления продукта из реакционной системы. Таким образом, является предпочтительным использовать способ, в котором вводят инертный газ, который не влияет отрицательно на реакцию, такой как азот, аргон, гелий, диоксид углерода или газообразные низшие углеводороды, и ароматическое моногидроксисоединение, которое получают, удаляют вместе с газом, или способ, при котором реакцию осуществляют при пониженном давлении.

Предпочтительная температура реакции будет различаться в зависимости от типа и молекулярной массы ароматического поликарбоната, который должен быть получен, и от температуры полимеризации, но, например, для получения ароматического поликарбоната из бисфенола А и дифенилкарбоната она предпочтительно находится в пределах от 100 до 270°C для среднечисленных молекулярных масс до 1000 или в пределах от 200 до 290°C для 1000 или больше.

Предпочтительное давление реакции будет также различаться в зависимости от типа и молекулярной массы ароматического поликарбоната, который должен быть получен, и от температуры полимеризации, но, например, для получения ароматического поликарбоната из бисфенола А и дифенилкарбоната оно предпочтительно находится в пределах от 50 мм рт.ст. (6660 Па) до обычного давления для среднечисленных молекулярных масс до 1000, от 3 мм рт.ст. (400 Па) до 50 мм рт.ст. (6660 Па) для среднечисленных молекулярных масс 1000-2000 и не больше чем 20 мм рт.ст. (2670 Па), в частности, не больше чем 10 мм рт.ст. (1330 Па), а наиболее предпочтительно не больше чем 2 мм рт.ст. (267 Па) для среднечисленных молекулярных масс, превышающих 2000. При пониженном давлении является предпочтительным использовать способ, при котором реакцию осуществляют, вводя при этом инертный газ в реактор полимеризации. Также предпочтительным является способ, в котором полимеризацию осуществляют, используя расплавленный преполимер, который уже поглотил инертный газ.

Ароматический поликарбонат, полученный с помощью способа по настоящему изобретению, обычно гранулируют, но машина для формования может подсоединяться и непосредственно для изготовления формованного изделия, такого как пленка, лист или бутылка. Для распыления или удаления дефектов типа "рыбий глаз" может устанавливаться полимерный фильтр с дисперсностью фильтрования примерно 1-50 мкм. Экструдер, смеситель или что-либо подобное также можно использовать для гранулирования при добавлении таких добавок, как стабилизаторы, антиоксиданты, красители или пигменты,

поглотители ультрафиолетового излучения и замедлители горения, или для добавления и замешивания в расплаве вместе с добавками, включая упрочняющие агенты, такие как стекловолокно, или с наполнителями.

Примеры

Теперь настоящее изобретение будет описываться более подробно с помощью примеров и сравнительных примеров.

Оцениваемые свойства измеряют с помощью следующих методов:

(1) Среднечисленная молекулярная масса: ее измеряют с помощью гелипроникающей хроматографии (HLC-8320GPC от Tosoh Corp., колонки 2 TSK-GEL Super Multipore HZ-M, RI детектор) с тетрагидрофураном в качестве элюента и при температуре 40°C. Молекулярную массу определяют по калибровочной кривой для стандартного монодисперсного полистирола (EasiVial, продукт Varian), используя калибровочную кривую эквивалентных молекулярных масс на основе следующей формулы:

$$MPC = 0,3591 \cdot MPS^{1,0388}$$

В формуле MPC представляет собой молекулярную массу поликарбоната и MPS представляет собой молекулярную массу полистирола.

(2) Дефекты типа "рыбий глаз": пленку с толщиной 50 мкм и шириной 30 см формуют с использованием пленкоформовочной машины от Tanabe Plastics Machinery Co., Ltd. (одношнековый экструдер диаметром 30 мм, скорость вращения шнека 100 об/мин, производительность 10 кг/ч, температура корпуса 280°C, температура Т-образной головки экструдера 260°C, температура валков 120°C), и количество дефектов типа "рыбий глаз" с размерами по меньшей мере 300 мкм считают визуально в пределах выбранного произвольным образом отрезка длиной 1 м.

(3) Вязкость: вязкость исходного преполимера и полученного поликарбоната измеряют при соответствующей температуре для каждого примера и сравнительного примера, используя образец каждого материала. Используемое измерительное устройство представляет собой Capirograph от Toyo Seiki Co., Ltd. (CAPIROGRAPH 1B), Model A-271902103.

Пример 1.

Реактор полимеризации в псевдооживленном состоянии в контакте с направляющими, показанный на фиг. 1(а), используют для получения ароматического поликарбоната. Зона реакции полимеризации при падении в контакте с направляющими имеет круговую цилиндрическую форму с внутренним диаметром 300 мм и длиной 8000 мм и снабжена одним набором проволочных направляющих, как показано на фиг. 6, имеющих фиксирующие проволоки, предусмотренные на одной стороне группы вертикальных проволок. Диаметр вертикальных проволок равен 3 мм, количество проволок равно 21 и длина от края до края в горизонтальном направлении на стороне проволочных направляющих составляет 203 мм. Отверстия предусматривают непосредственно над вертикальными проволоками при L4=30 мм. Их положения находятся над каждыми 3 вертикальными проволоками, на верхнем краю, начиная от второй вертикальной проволоки от края, в целом, над 7 проволоками. Шаг размещения L5 фиксирующих проволок равен 80 мм. Детали относительно размеров показаны в табл. 1, материал реактора полимеризации целиком представляет собой SUS316, и наружная стенка реактора полимеризации служит в качестве кожуха с нагревом до 261°C в нагревательной среде.

Расплавленный преполимер (предшественник ароматического поликарбоната; среднечисленная молекулярная масса (Mn):4500), полученный из бисфенола А и дифенилкарбоната (молярное отношение по отношению к бисфенолу А:1,08) и выдерживаемый при 261°C, непрерывно вводят в зону 3 введения исходных материалов с помощью подающего насоса через узел 1 введения исходных материалов. Расплавленный преполимер, непрерывно вводимый в зону 5 реакции полимеризации при падении в контакте с направляющими из множества отверстий 12 введения полимера, сформированных в распределительной пластине 2, в реакторе полимеризации, подвергается воздействию реакции полимеризации, падая при этом вниз вдоль проволочных направляющих 4. Расплавленный преполимер, высвобождаемый через отверстие, падает вниз вдоль проволочных направляющих, установленных под отверстиями, и вступает в контакт сам с собой в горизонтальном направлении на 200 мм ниже верхнего края проволочных направляющих, так что масса падающего расплавленного преполимера, выглядящая как "лист" со 100% секций, удовлетворяющих неравенству (1).

Уменьшение давления в зоне 5 реакции полимеризации при падении в контакте с направляющими устанавливают с помощью вакуумного порта 6 откачки таким образом, что среднечисленная молекулярная масса ароматического поликарбоната, удаляемого через узел 7 выгрузки полимера, составляет 10300. Получаемый ароматический поликарбонат, который падает из нижней секции проволочных направляющих 4 в сужающуюся нижнюю секцию корпуса реактора полимеризации, непрерывно удаляют из узла 7 выгрузки полимера с помощью выгрузного насоса 8, для поддержания, по существу, постоянного объема в нижней части.

Среднечисленную молекулярную массу получаемого ароматического поликарбоната измеряют каждый час. Среднечисленная молекулярная масса 10300±100 подтверждается непрерывно в течение 10 ч, а объем введения расплавленного преполимера и объем удаления ароматического поликарбоната увели-

чивают ступенчатым образом. В результате, объем удаления ароматического поликарбоната (стабильная скорость получения) до 16 кг/(ч·100 мм) делает возможным стабильное получение ароматического поликарбоната со среднечисленной молекулярной массой 10300 ± 100 и вязкостью 20000 П. Объем удаления представляет собой получаемый объем на 100 мм в горизонтальном направлении поверхности проволочных направляющих, состоящих из группы вертикальных проволок, как величина, представленная с помощью единиц кг/(ч·100 мм). Полученный ароматический поликарбонат не имеет дефектов типа "рыбий глаз". Результаты показаны в табл. 1.

Пример 2.

Ароматический поликарбонат получают таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что в качестве проволочных направляющих используют проволочные направляющие с диаметром вертикальных проволок 1 мм и величиной L5, равной 40 мм. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 10300 ± 100 можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 15 кг/(ч·100 мм), и дефектов типа "рыбий глаз" не образуется. Масса падающего расплавленного преполимера демонстрирует внешний вид "листа", и 100% секций удовлетворяет неравенству (1). Результаты показаны в табл. 1.

Пример 3.

Ароматический поликарбонат получают таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что в качестве проволочных направляющих используют проволочные направляющие, имеющие 15 вертикальных проволок, с шагом размещения L1 15 мм. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 10300 ± 100 и вязкостью 20000 П можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 11 кг/(ч·100 мм), и дефектов типа "рыбий глаз" не образуется. Масса падающего расплавленного преполимера демонстрирует внешний вид "листа", и 100% секций удовлетворяет неравенству (1). Результаты показаны в табл. 1.

Пример 4.

Ароматический поликарбонат получают таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что в качестве проволочных направляющих используют такие проволочные направляющие, как показано на фиг. 10, имеющие диаметр вертикальных проволок 3 мм и L5 10 мм. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 10300 ± 100 и вязкостью 20000 П можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 9 кг/(ч·100 мм). Результаты показаны в табл. 1. Расплавленный преполимер, падающий вниз вдоль поверхности проволочных направляющих, в этом примере имеет 100% его секций, удовлетворяющих неравенству (1), но толщина является несколько нерегулярной и неоднородной. Также на обоих краях поверхности проволочных направляющих расплавленный преполимер протекает сложнее в направлении нижнего края проволочных направляющих, и образуются секции аккумуляции, почти не имеющие толщины (тонкие секции). Отношение ($S2/S1$) между площадью S2 секций аккумуляции (тонких секций) на поверхности проволочных направляющих и общей площадью S1 составляет 0,08. Количество дефектов типа "рыбий глаз" в полимере, отобранном через 10 ч после получения, равно 20. Это приписывают смешиванию полимера на краях секций аккумуляции с полимером, стекающим с переднего края, который высвобождается нерегулярно.

Пример 5.

Ароматический поликарбонат получают таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что среднечисленная молекулярная масса подающегося расплавленного преполимера составляет 2500, а среднечисленная молекулярная масса полученного ароматического поликарбоната составляет 5300. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 5300 ± 50 и вязкостью 400 П можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 20 кг/(ч·100 мм), и дефектов типа "рыбий глаз" не образуется. Масса падающего расплавленного преполимера демонстрирует внешний вид "листа", и 100% секций удовлетворяет неравенству (1). Результаты показаны в табл. 1.

Пример 6.

Ароматический поликарбонат получают таким же образом, как в примере 5, за исключением того, что в качестве проволочных направляющих используют проволочные направляющие, как показано на фиг. 7, имеющие фиксирующие проволоки на обеих сторонах группы вертикальных проволок. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 5300 ± 50 можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 20 кг/(ч·100 мм), и образуется 1 дефект типа "рыбий глаз". Масса падающего расплавленного преполимера демонстрирует внешний вид "листа", и 100% секций удовлетворяет неравенству (1). Результаты показаны в табл. 1.

Сравнительный пример 1.

Расплавленный преполимер полимеризуют с получением ароматического поликарбоната таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что используют проволочные направляющие с 5 вертикальными проволоками и величиной L1 55 мм. Предусматривают отверстия, через которые высвобождается расплавленный преполимер, на верхнем краю вертикальной проволоки (то есть L4=55 мм). Детали

относительно условий показаны в табл. 1. Расплавленный преполимер, высвобождаемый из каждого отверстия на отдельные вертикальные проволоки, падает вниз, при этом вспениваясь и расширяясь, до нижнего края каждой отдельной вертикальной проволоки, без вступления в контакт расплавленного преполимера, падающего вниз, с соседними вертикальными проволоками. Величина L2 составляет 20 мм. Поскольку L1 равно 55 мм, количество вертикальных проволок составляет меньше чем 1/4 по сравнению с примером 1, в котором L1 равно 10 мм. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 10300 ± 100 и вязкостью 20000 П можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 5 кг/(ч 100 мм), и дефектов типа "рыбий глаз" не образуется. Результаты показаны в табл. 1.

Сравнительный пример 2.

Расплавленный преполимер полимеризуют с получением ароматического поликарбоната таким же образом, как в примере 5, за исключением того, что используют проволочные направляющие с 8 вертикальными проволоками и величиной L1 30 мм. Предусматривают отверстия, через которые высвобождается расплавленный преполимер, на верхнем краю вертикальных проволок (то есть L4=30 мм). Детали относительно условий показаны в табл. 1. Расплавленный преполимер, высвобождаемый из каждого отверстия на отдельные вертикальные проволоки, падает вниз, при этом вспениваясь и расширяясь, до нижнего края каждой отдельной вертикальной проволоки, без вступления в контакт расплавленного преполимера, падающего вниз, с соседними вертикальными проволоками. Величина L2 составляет 23 мм. Количество вертикальных проволочных направляющих на единицу площади реактора полимеризации меньше по сравнению с примером 5. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 5300 ± 50 и вязкостью 400 П можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 4 кг/(ч·100 мм), и дефектов типа "рыбий глаз" не образуется. Результаты показаны в табл. 1.

Сравнительный пример 3.

Расплавленный преполимер полимеризуют с получением ароматического поликарбоната таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что используют проволочные направляющие с 4 вертикальными проволоками и величиной L1 70 мм. Предусматривают отверстия, через которые высвобождается расплавленный преполимер, на верхнем краю вертикальных проволок (то есть L4=70 мм). Детали относительно условий показаны в табл. 1. Расплавленный преполимер, высвобождаемый из каждого отверстия на отдельные вертикальные проволоки, падает вниз, при этом вспениваясь и расширяясь, до нижнего края каждой отдельной вертикальной проволоки, без вступления в контакт расплавленного преполимера, падающего вниз, с соседними вертикальными проволоками. Величина L2 составляет 40 мм. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 10300 ± 100 и вязкостью 20000 П можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 4 кг/(ч·100 мм), и дефектов типа "рыбий глаз" не образуется. Результаты показаны в табл. 1.

Сравнительный пример 4.

Расплавленный преполимер полимеризуют с получением ароматического поликарбоната таким же образом, как в примере 5, за исключением того, что используют проволочные направляющие с 10 вертикальными проволоками и величиной L1 24 мм. Предусматривают отверстия, через которые высвобождается расплавленный преполимер, на верхнем краю вертикальных проволок (то есть L4=24 мм). Детали относительно условий показаны в табл. 1. Расплавленный преполимер, высвобождаемый из каждого отверстия на отдельные вертикальные проволоки, падает вниз, при этом вспениваясь и расширяясь, до нижнего края каждой отдельной вертикальной проволоки, без вступления в контакт расплавленного преполимера, падающего вниз, с соседними вертикальными проволоками. Величина L2 составляет 23 мм. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 5300 ± 50 и вязкостью 400 П можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 5 кг/(ч·100 мм), и дефектов типа "рыбий глаз" не образуется. Результаты показаны в табл. 1.

Пример 7.

Проволочные направляющие, показанные на фиг. 6, снабженные фиксирующими проволоками на одной стороне группы вертикальных проволок, используют в качестве проволочных направляющих. Используя 3 такие проволочные направляющие, каждую проволочную направляющую соединяют с материалом опоры с шагом размещения L3 65 мм. Другие условия являются такими же, как в примере 1, для получения ароматического поликарбоната. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 10300 можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 16 кг/(ч·100 мм), и дефектов типа "рыбий глаз" не образуется. Объем производства на реактор полимеризации представляет собой объем из примера 1, умноженный на 3. Результаты показаны в табл. 1. Масса расплавленного преполимера падает вниз по каждой из проволочных направляющих в виде "листа", и 100% секций удовлетворяет неравенству (1). Имеются зазоры в расплавленном преполимере между различными проволочными направляющими без контакта между ними.

Пример 8.

Проволочные направляющие, показанные на фиг. 6, снабженные фиксирующими проволоками на

одной стороне группы вертикальных проволок, используют в качестве проволочных направляющих. Количество вертикальных проволок составляет 18, и шаг размещения L1 составляет 12 мм. Используя 3 таких набора проволочных направляющих, каждый из наборов проволочных направляющих соединяют с материалом опоры с шагом размещения L3 80 мм. Другие условия являются такими же, как в примере 7, для получения ароматического поликарбоната. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 10300 можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 13 кг/(ч·100 мм), и дефектов типа "рыбий глаз" не образуется. Объем производства на реактор полимеризации представляет собой объем из примера 1, умноженный на 3. Результаты показаны в табл. 1. Масса расплавленного преполимера падает вниз по каждой из проволочных направляющих в виде "листа", и 100% секций удовлетворяет неравенству (1). Имеются зазоры в расплавленном преполимере между различными проволочными направляющими без контакта между ними.

Пример 9.

Ароматический поликарбонат получают таким же образом, как в примере 7, за исключением того, что температура полимеризации составляет 270°C, скорость введения расплавленного преполимера повышают, и величина L3 составляет 80 мм. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 10300 ± 50 можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 35 кг/(ч·100 мм), и дефектов типа "рыбий глаз" не образуется. Масса падающего расплавленного преполимера демонстрирует внешний вид "листа". Результаты показаны в табл. 1.

Пример 10.

Ароматический поликарбонат получают таким же образом, как в примере 7, за исключением того, что температура полимеризации составляет 280°C, скорость введения расплавленного преполимера повышают, и величина L3 составляет 80 мм. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 10300 ± 50 можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 65 кг/(ч·100 мм), и дефектов типа "рыбий глаз" не образуется. Масса падающего расплавленного преполимера демонстрирует внешний вид "листа", и 100% секций удовлетворяет неравенству (1). Результаты показаны в табл. 1.

Пример 11.

Ароматический поликарбонат получают таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что среднечисленная молекулярная масса подающегося расплавленного преполимера составляет 6000. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 10300 ± 100 и вязкостью 20000 П можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 20 кг/(ч·100 мм), и дефектов типа "рыбий глаз" не образуется. Масса падающего расплавленного преполимера демонстрирует внешний вид "листа", и 100% секций удовлетворяет неравенству (1). Результаты показаны в табл. 2.

Пример 12.

Ароматический поликарбонат получают таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что среднечисленная молекулярная масса подающегося расплавленного преполимера составляет 6200, среднечисленная молекулярная масса полученного ароматического поликарбоната составляет 14500, и температура полимеризации составляет 265°C. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 14500 ± 100 можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 8 кг/(ч·100 мм), и дефектов типа "рыбий глаз" не образуется. Масса падающего расплавленного преполимера демонстрирует внешний вид "листа", и 100% секций удовлетворяет неравенству (1). Результаты показаны в табл. 2.

Пример 13.

Ароматический поликарбонат получают таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что полифункциональное соединение 1,1,1-трис(4-гидроксифенил)этан добавляют к исходному расплавленному преполимеру в качестве агента, вызывающего разветвление, при 0,4 мол.% по отношению к бисфенолу А, используемому в качестве исходного материала для расплавленного преполимера, среднечисленная молекулярная масса полученного ароматического поликарбоната составляет 10500, и температура полимеризации составляет 265°C. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 10500 ± 100 можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 25 кг/(ч·100 мм), и образуется 1 дефект типа "рыбий глаз". Масса падающего расплавленного преполимера демонстрирует внешний вид "листа", и 100% секций удовлетворяет неравенству (1). Результаты показаны в табл. 2.

Пример 14.

Ароматический поликарбонат получают таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что полифункциональное соединение 1,1,1-трис(4-гидроксифенил)этан добавляют к исходному расплавленному преполимеру в качестве агента, вызывающего разветвление, при 0,3 мол.% по отношению к бисфенолу А, используемому в качестве исходного материала расплавленного преполимера, среднечисленная молекулярная масса подающегося расплавленного преполимера составляет 6000, среднечисленная молекулярная масса полученного ароматического поликарбоната составляет 10500, и температура поли-

меризации составляет 265°C. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 10500 ± 100 можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 30 кг/(ч·100 мм), и образуется 1 дефект типа "рыбий глаз". Масса падающего расплавленного преполимера демонстрирует внешний вид "листа", и 100% секций удовлетворяет неравенству (1). Результаты показаны в табл. 2.

Сравнительный пример 5.

Ароматический поликарбонат получают таким же образом, как сравнительный пример 1, за исключением того, что среднечисленная молекулярная масса подающегося расплавленного преполимера составляет 6000. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 10300 ± 100 можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 6 кг/(ч·100 мм), и образуется 0 дефектов типа "рыбий глаз". Расплавленный преполимер, высвобождаемый из каждого отверстия на отдельные вертикальные проволоки, падает вниз, при этом вспениваясь и расширяясь, до нижнего края каждой отдельной вертикальной проволоки без вступления в контакт расплавленного преполимера, падающего вниз, с соседними вертикальными проволоками. Величина L2 составляет 28 мм. Результаты показаны в табл. 2.

Пример 15.

Ароматический поликарбонат получают таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что в качестве проволочных направляющих используют такие проволочные направляющие, как показано на фиг. 8, имеющие диаметр вертикальных проволок 3 мм и величину L5, равную 10 мм. Подтверждается, что ароматический поликарбонат со среднечисленной молекулярной массой 10300 ± 100 и вязкостью 20000 П можно стабильно получать в течение 10 ч. Стабильная скорость получения составляет 14 кг/(ч·100 мм), и образуется 3 дефекта типа "рыбий глаз". Масса падающего расплавленного преполимера демонстрирует внешний вид "листа", и 100% секций удовлетворяет неравенству (1). Результаты показаны в табл. 2.

Таблица 1

		Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Сравнительный пример 1	Сравнительный пример 2	Сравнительный пример 3	Сравнительный пример 4	Пример 7	Пример 8	Пример 9	Пример 10
Исходный преполимер	Среднечисленная молекулярная масса (Mn)	4500	4500	4500	4500	2500	2500	4500	2500	4500	2500	4500	4500	4500	4500
	Вязкость η (пуаз)	200	200	200	200	25	25	200	25	200	25	200	200	200	200
Структура проволочных направляющих	Длина (мм)	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000
	Ширина (мм)	203	201	213	203	203	203	223	213	213	219	203	207	203	203
	L1 (мм)	10	10	15	10	10	10	55	30	70	24	10	12	10	10
	L5 (мм)	80	40	80	10	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	L2 (мм)	213	211	223	213	213	213	20	23	20	23	213	214	213	213
	L3 (мм)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	65	80	80	80
	L4 (мм)	30	30	30	30	30	30	55	30	70	24	30	36	30	30
	L2/T1	10	11	11	10	18	16	1	1	1	1	10	11	9	8
	S2/S1	0	0	0	0,08	0	0	-	-	-	-	0	0	0	0
	Структура направляющих	Фиг. 6	Фиг. 6	Фиг. 6	Фиг. 10	Фиг. 6	Фиг. 7	Фиг. 6	Фиг. 6	Фиг. 6	Фиг. 6	Фиг. 6	Фиг. 6	Фиг. 6	Фиг. 6
	Количество вертикальных проволок	21	21	15	21	21	21	5	8	4	10	21	18	21	21
Условия полимеризации	Температура (°C)	261	261	261	261	261	261	261	261	261	261	261	261	270	280
	Давление (Па)	50	50	50	50	800	800	50	800	50	800	50	50	50	50
Полученный поликарбонат	Среднечисленная молекулярная масса (Mn)	10300	10300	10300	10300	5300	5300	10300	5300	10300	5300	10300	10300	10300	10300
	Вязкость η (пуаз)	20000	20000	20000	20000	400	400	20000	400	20000	400	20000	20000	13000	7000
	Количество дефектов типа «рыбий глаз»	0	0	0	20	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	Стабильная скорость получения (кг/(час·100 мм))	16	15	11	9	20	20	5	4	4	5	16	13	35	65

Таблица 2

		Пример 11	Пример 12	Пример 13	Пример 14	Сравн. пр. 5	Пример 15
Исходный преполимер	Среднечисленная молекулярная масса (Mn)	6000	6200	4500	6000	6000	4500
	Вязкость η (пуаз)	700	1000	200	700	700	200
Структура проволочных направляющих	Длина (мм)	8000	8000	8000	8000	8000	8000
	Ширина (мм)	203	203	203	203	223	203
	L1 (мм)	10	10	10	10	55	10
	L5 (мм)	80	80	80	80	80	10
	L2 (мм)	213	214	213	213	28	213
	L3 (мм)	-	-	-	-	-	-
	L4 (мм)	30	30	30	30	55	30
	L2/T1	11	12	10	11	1	10
	S2/S1	0	0	0	0	-	0,04
	Структура направляющих	Фиг. 6	Фиг. 6	Фиг. 6	Фиг. 6	Фиг. 6	Фиг. 8
Количество вертикальных проволок		21	21	21	21	5	21
Условия полимеризации	Температура (°C)	261	265	265	265	261	261
	Давление (Па)	50	50	50	50	50	50
Полученный поликарбонат	Среднечисленная молекулярная масса (Mn)	10300	14500	10500	10500	10300	10300
	Вязкость η (пуаз)	20000	70000	62000	62000	20000	20000
	Количество дефектов типа «рыбий глаз»	0	0	1	1	0	3
	Стабильная скорость получения (кг/(час·100 мм))	20	8	25	30	6	14

Промышленное применение.

Как демонстрируют примеры, описанные выше, настоящее изобретение предлагает проволочные направляющие для получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, посредством полимеризации расплавленного преполимера в качестве предшественника для полимера, получаемого с помощью реакции конденсационной полимеризации (в частности, ароматического поликарбоната, полученного посредством реакции ароматического дигидрокси соединения с диарилкарбонатом), для эффективного получения с высокой скоростью полимеризации высококачественного поликарбоната, имеющего уменьшенное количество дефектов типа "рыбий глаз", по сравнению с предыдущим уровнем техники, имеющего в то же время также и превосходную стабильность молекулярных масс. Также предлагается способ получения полимера, полученного с помощью реакции конденсационной полимеризации, и реактор полимеризации, где используют проволочные направляющие.

Список ссылочных обозначений.

1 - узел введения исходных материалов, 2 - распределительная пластина, 3 - зона введения исходных материалов, 4, 304, 404, 504, 604 - проволочные направляющие, 5 - зона реакции полимеризации при падении в контакте с направляющими, 6 - вакуумный порт откачки, 7 - узел выгрузки полимера, 8 - насос выгрузки, 9 - необязательный узел подачи инертного газа, 10, 30, 40, 50 - проволоки в вертикальном направлении (вертикальные проволоки), 11, 31, 41, 51 - проволоки в горизонтальном направлении (фиксирующие проволоки), 12 - отверстие для введения полимера, 15 - масса расплавленного преполимера, 20 - расплавленный преполимер, 100 - реактор полимеризации при падении в контакте (реактор полимеризации).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Проволочные направляющие для получения ароматического поликарбоната, где в реакторе полимеризации для получения ароматического поликарбоната материал для полимеризации, состоящий из расплавленного преполимера, которым является предшественник ароматического поликарбоната, получает возможность для падения, находясь в то же время в контакте с ними, для полимеризации материала для полимеризации и получения ароматического поликарбоната,

проволочные направляющие содержат группу вертикальных проволок, состоящих из множества вертикальных проволок, которые простираются в вертикальном направлении и отделены друг от друга при одинаковой ориентации, и из фиксирующей проволоки, которая соединяет множество вертикальных проволок из группы вертикальных проволок и фиксирует позиционное соотношение между вертикальными проволоками,

рассматривая виртуальное пространство, имеющее плоскую форму, содержащее группу вертикальных проволок, в то же время простирающееся в направлении ориентации вертикальных проволок, и разграничение с помощью пары виртуальных вертикальных плоскостей, заключающих между собой группу вертикальных проволок

фиксирующая проволока простирается вдоль виртуальной вертикальной плоскости снаружи этого виртуального пространства, будучи при этом фиксированной на множестве вертикальных проволок из группы вертикальных проволок на виртуальной вертикальной плоскости,

проволочные направляющие содержат множество фиксирующих проволок, шаг размещения L_5 (мм) фиксирующих проволок составляет умноженную по меньшей мере на 1,5 величину шага размещения L_1 (мм) вертикальных проволок, L_1 составляет 3-20 мм.

2. Проволочные направляющие для получения ароматического поликарбоната по п.1, где фиксирующая проволока присутствует только на стороне одной из виртуальных вертикальных плоскостей виртуального пространства.

3. Реактор полимеризации для получения ароматического поликарбоната, где реактор полимеризации содержит узел введения исходных материалов, зону введения исходных материалов, сообщающуюся с узлом введения исходных материалов, зону реакции полимеризации при падении в контакте с направляющими, расположенную в нижней секции зоны введения исходных материалов и сообщающуюся с зоной введения исходных материалов, и узел выгрузки полимера, расположенный в нижней секции зоны реакции полимеризации при падении в контакте с направляющими, где зона реакции полимеризации при падении в контакте с направляющими снабжена проволочными направляющими, которые дают возможность материалу для полимеризации, подающемуся из зоны введения исходных материалов, падать вниз, находясь при этом в контакте с ними, с целью полимеризации материала для полимеризации, и проволочные направляющие представляют собой проволочные направляющие для получения ароматического поликарбоната по любому из пп.1 и 2.

4. Реактор полимеризации по п.3, который снабжен множеством проволочных направляющих, проволочные направляющие располагаются с шагом размещения L_3 (мм) в направлении, перпендикулярном направлению ориентации вертикальных проволок, где соотношение между шагом размещения L_1 (мм) вертикальных проволок и L_3 удовлетворяет неравенству (2)

$$2 \times L_1 < L_3 \quad (2)$$

5. Реактор полимеризации по п.3 или 4, содержащий множество отверстий для введения полимера, которые предусматриваются на верхнем краю зоны реакции полимеризации, внутри которой находятся проволочные направляющие и которые вводят расплавленный преполимер на верхнем краю проволочных направляющих, где отверстия для введения полимера располагаются с шагом размещения L_4 (мм) в направлении ориентации вертикальных проволок вертикально над проволочными направляющими и соотношение между L_4 и шагом размещения L_1 (мм) вертикальных проволок удовлетворяет неравенству (3)

$$L_4 > L_1 \quad (3)$$

6. Способ получения ароматического поликарбоната, где материал для полимеризации, состоящий из расплавленного преполимера, которым является предшественник ароматического поликарбоната, получает возможность для падения вниз в реакторе полимеризации, находясь при этом в контакте с проволочными направляющими, простирающимися в вертикальном направлении, с целью полимеризации материала для полимеризации с получением ароматического поликарбоната, где проволочные направляющие представляют собой проволочные направляющие для получения ароматического поликарбоната по любому из пп.1 и 2.

7. Способ получения ароматического поликарбоната, включающий стадию полимеризации на направляющих, на которой

проволочные направляющие для получения ароматического поликарбоната используют для получения ароматического поликарбоната посредством осуществления полимеризации материала для полимеризации, состоящего из расплавленного преполимера, который получает возможность для падения вниз, когда он находится в контакте, в реакторе полимеризации для получения ароматического поликарбоната,

используемые проволочные направляющие согласно пп.1 и 2 содержат группу вертикальных проволок, состоящую из множества вертикальных проволок, которые простираются в вертикальном направлении и отделены друг от друга при одинаковой ориентации, и фиксирующую проволоку, которая соединяет множество вертикальных проволок из группы вертикальных проволок и фиксирует позиционное соотношение между вертикальными проволоками,

рассматривая виртуальное пространство, имеющее плоскую форму, содержащее группу вертикальных проволок, простирающееся при этом в направлении ориентации вертикальных проволок, и разграничение с помощью пары виртуальных вертикальных плоскостей, заключающих между собой группу вертикальных проволок

фиксирующая проволока простирается вдоль виртуальной вертикальной плоскости снаружи этого виртуального пространства, будучи при этом фиксированной на множестве вертикальных проволок из группы вертикальных проволок на виртуальной вертикальной плоскости, и лежит только на стороне одной из виртуальных вертикальных плоскостей виртуального пространства;

проволочные направляющие содержат группу вертикальных проволок, состоящую из множества вертикальных проволок, простирающихся в вертикальном направлении, которые отделены друг от друга

при одинаковой ориентации с шагом размещения $L1$ (мм),

где на стадии полимеризации на направляющих расплавленный преполимер, подаваемый с верхнего края проволочных направляющих, агрегирует таким образом, что образуется масса расплавленного преполимера на вертикальной проволоке и формируется масса расплавленного преполимера, при этом ширина массы расплавленного преполимера, измеренная в направлении ориентации вертикальных проволок, в положении на 200 мм ниже верхнего края представляется как $L2$ (мм), ширина $L2$ (мм) по меньшей мере части массы расплавленного преполимера удовлетворяет соотношению с величиной $L1$ (мм), как определено неравенством (1)

$$L1 < L2 \quad (1)$$

8. Способ по п.7, где $L2$ составляет умноженную по меньшей мере на 3 величину $L1$.

9. Способ по п. 7 или 8, где проволочные направляющие содержат множество фиксирующих проволок, которые связывают множество вертикальных проволок из группы вертикальных проволок и фиксируют позиционное соотношение между вертикальными проволоками, шаг размещения $L5$ (мм) фиксирующих проволок составляет умноженную по меньшей мере на 1,5 величину $L1$ и $L1$ составляет 3-20 мм.

10. Способ по любому из пп.7-9, отличающийся тем, что удовлетворяется соотношение между $S1$ и $S2$, как определено следующим неравенством (7)

$$S2/S1 < 0,05 \quad (7)$$

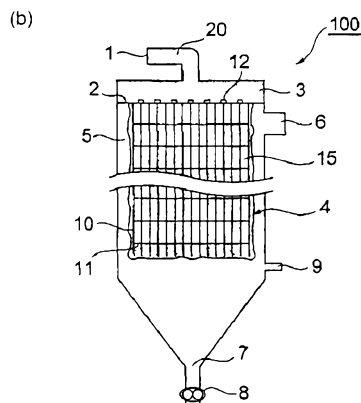
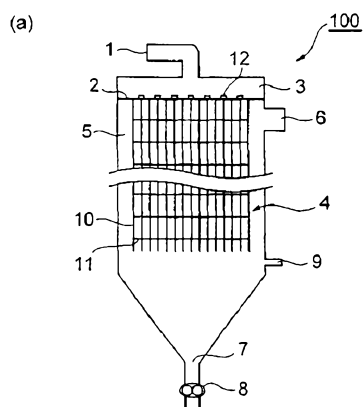
где общая площадь проволочных направляющих, если смотреть с горизонтального направления перпендикулярно направлению ориентации вертикальных проволок, представляется как $S1$ (мм²),

средняя толщина массы расплавленного преполимера, сформированной на проволочных направляющих, представляется как $T2$ (мм),

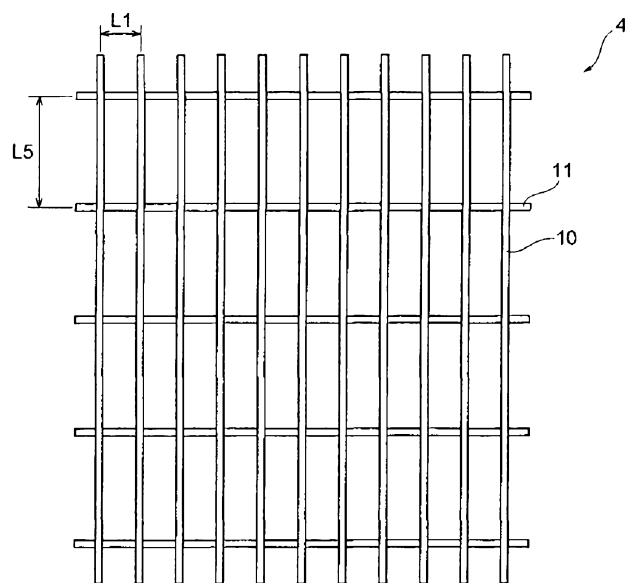
площадь тонких частей сечения, если смотреть в горизонтальном направлении перпендикулярно направлению ориентации вертикальных проволок, представлена $S2$ (мм²), когда секция массы расплавленного преполимера, имеющая толщину не больше чем 1/3 от $T2$, представляет собой тонкую секцию.

11. Способ по любому из пп.7-10, где соотношение между вязкостью η (пуазы) расплавленного преполимера, подающегося на верхний край проволочных направляющих, и $L1$ (мм) удовлетворяет неравенству (4)

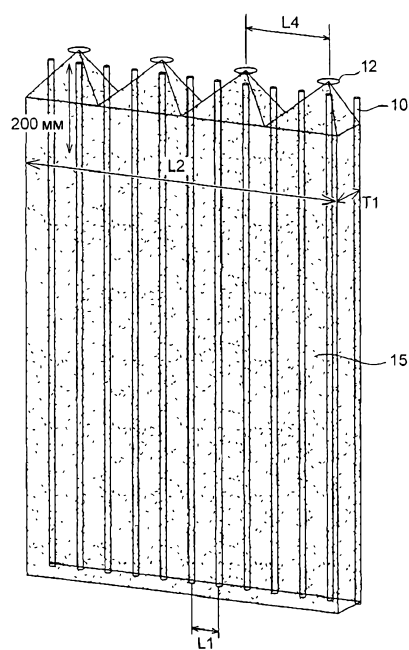
$$1 < L1 < 0,11 \times \eta + 15 \quad (4)$$



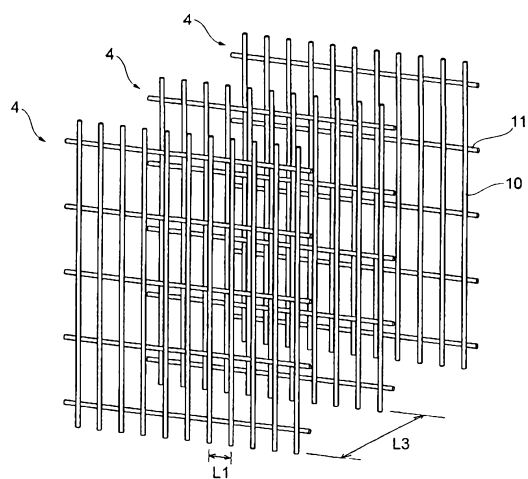
Фиг. 1



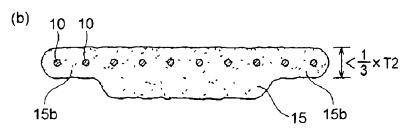
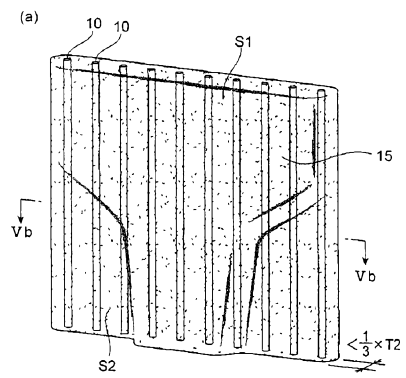
Фиг. 2



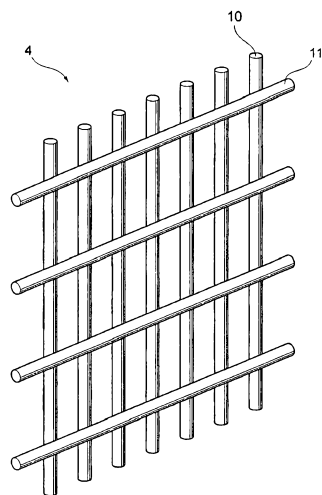
Фиг. 3



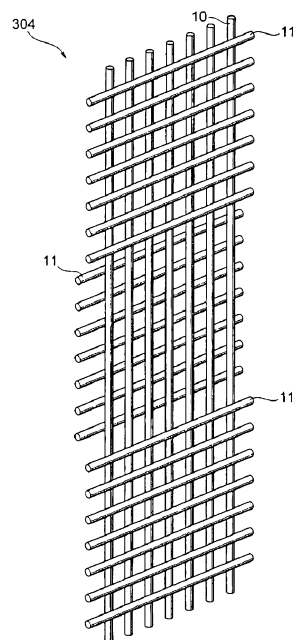
Фиг. 4



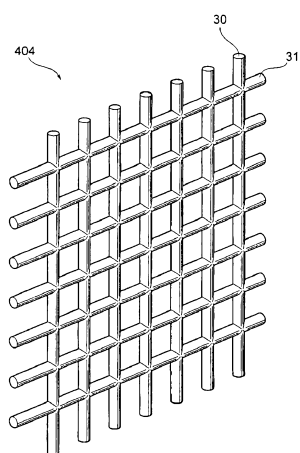
Фиг. 5



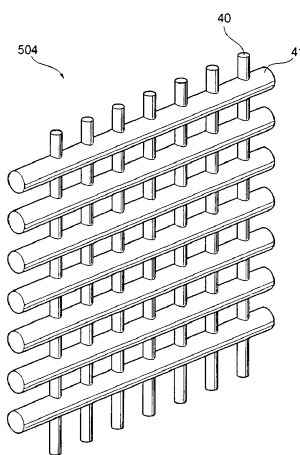
Фиг. 6



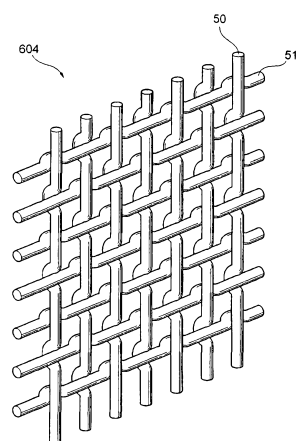
Фиг. 7



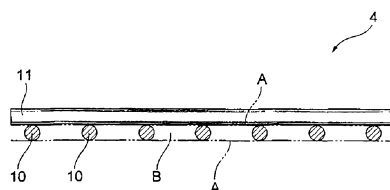
Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11

