



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104017199 B

(45)授权公告日 2016.08.31

(21)申请号 201410244698.1

C08L 69/00(2006.01)

(22)申请日 2008.12.10

(56)对比文件

(30)优先权数据

2007-322490 2007.12.13 JP

2007-322491 2007.12.13 JP

JP 特开平10330474 A, 1998.12.15,

WO 2007013463 A1, 2007.02.01,

审查员 刘庆

(62)分案原申请数据

200880119869.0 2008.12.10

(73)专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 藤通昭 并木慎吾 山本正规

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51)Int.Cl.

C08G 64/30(2006.01)

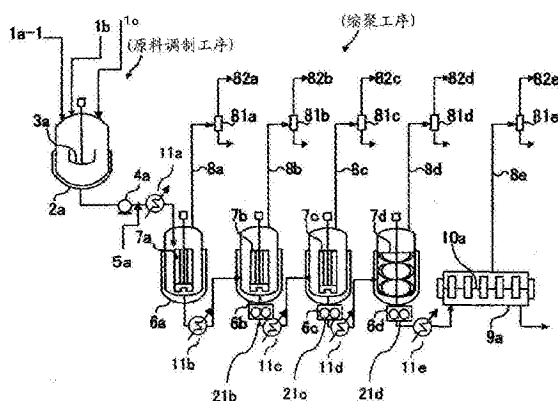
权利要求书1页 说明书36页 附图2页

(54)发明名称

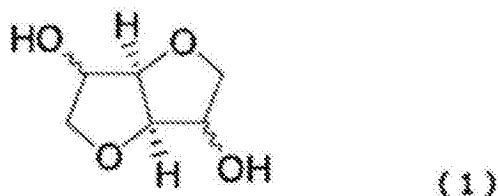
聚碳酸酯及其制造方法

(57)摘要

本发明的课题在于提供一种聚碳酸酯及其制造方法,其机械强度优异,具有耐热性,折射率小,阿贝值大,双折射小,透明性优异。本发明涉及一种聚碳酸酯,其特征在于,其通过包含分子内具有至少一个连接基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 的二羟基化合物的二羟基化合物与碳酸二酯熔融缩聚而得到,该聚碳酸酯的比浓粘度为 0.40dl/g 以上 1.70dl/g 以下,甲酸含量小于5重量ppm。



1. 一种聚碳酸酯的制造方法,其是对包含如下通式(1)表示的二羟基化合物的二羟基化合物与碳酸二酯利用加热介质加热的同时进行熔融缩聚以制造聚碳酸酯的方法,



其特征在于,加热介质的温度为300℃以下,该方法具有如下工序:

第1段缩聚工序,熔融条件下将上述二羟基化合物与碳酸二酯的混合物供给至立式反应器中,于150℃~270℃的温度进行缩聚反应,得到比浓粘度为0.03dl/g~0.40dl/g的聚碳酸酯,所述立式反应器具有垂直旋转轴和安装于该垂直旋转轴的搅拌桨;

第2段缩聚工序,将第1段缩聚工序中得到的聚碳酸酯供给至卧式搅拌反应器中,于210℃~270℃的温度进行缩聚反应,得到比浓粘度为0.20dl/g~1.70dl/g的聚碳酸酯,所述卧式搅拌反应器具有水平旋转轴和大致以直角安装于该水平旋转轴的相互不连续的搅拌桨,并且,当水平旋转轴的长度为L、搅拌桨的旋转直径为D时,L/D为1~15。

2. 如权利要求1所述的方法,其中,二羟基化合物还包含选自由脂环式二羟基化合物、脂肪族二羟基化合物、氧烷撑二醇类、芳香族二羟基化合物和具有环状醚结构的二醇类组成的组中的至少一种二羟基化合物。

3. 如权利要求1所述的方法,其中,通式(1)表示的二羟基化合物相对于全部二羟基化合物的比例为10摩尔%以上。

4. 如权利要求1所述的方法,其中,加热介质的温度为270℃以下。

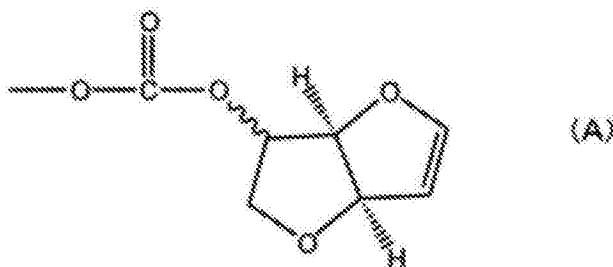
5. 一种聚碳酸酯,其特征在于,其通过权利要求1~4的任一项所述的方法得到。

6. 如权利要求5所述的聚碳酸酯,其中,该聚碳酸酯的比浓粘度为0.40dl/g以上1.70dl/g以下、甲酸含量小于5重量ppm。

7. 如权利要求5所述的聚碳酸酯,其中,末端苯基浓度为30μeq/g以上。

8. 如权利要求5所述的聚碳酸酯,其中,苯酚含量为500重量ppm以下。

9. 如权利要求5所述的聚碳酸酯,其中,下述结构式(A)表示的末端双键的含量为10μeq/g以下,



10. 一种成型物,其特征在于,其由权利要求5~9的任一项所述的聚碳酸酯或其组合物形成。

聚碳酸酯及其制造方法

[0001] 本申请是分案申请,其原申请的国际申请号是PCT/JP2008/072455,国际申请日是2008年12月10日,中国国家申请号为200880119869.0,进入中国的日期为2010年6月9日,发明名称为“聚碳酸酯的制造方法”。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种聚碳酸酯、该聚碳酸酯的制造方法、由该聚碳酸酯或其组合物形成的成型物,所述聚碳酸酯含有能够由作为生物物质资源的淀粉等糖质衍生的结构单元,耐热性、成型性以及机械强度优异,并且具有折射率小、阿贝值大这样优异的光学特性。

背景技术

[0003] 聚碳酸酯一般以双酚类作为单体成分,发挥透明性、耐热性、机械强度等优越性,在电气-电子部件、汽车用部件、光学记录介质、透镜等光学领域等中作为所谓工程塑料而广泛应用。但是,在最近快速普及的平板显示屏等光学补偿膜用途中要求双折射低、光弹性系数低等更高层次的光学特性,而现有的芳香族聚碳酸酯不能满足该要求。

[0004] 并且,现有的聚碳酸酯通常使用由石油资源衍生来的原料进行制造。但是,近年来,担心石油资源的枯竭,要求使用由植物等生物物质资源获得的原料来提供聚碳酸酯。并且,由于担心由二氧化碳排放量的增加和蓄积所致的地球变暖会导致气候变化等,也谋求使用后经废弃处理能够碳中和的、源于植物的单体为原料的聚碳酸酯的开发。

[0005] 现有技术中,提出了使用具有杂环结构的异山梨醇作为源于植物的单体,通过与碳酸二苯酯的酯交换来获得聚碳酸酯的方案(例如,参见专利文献1)。并且,作为异山梨醇与其他二羟基化合物的共聚聚碳酸酯,提出了共聚了双酚A的聚碳酸酯(例如,参见专利文献2),并且进行了通过共聚异山梨醇与脂肪族二醇来改善由异山梨醇形成的均聚聚碳酸酯的刚性的尝试(例如,参见专利文献3)。

[0006] 另一方面,作为聚合有脂环式二羟基化合物1,4-环己烷二甲醇的聚碳酸酯,提出很多方案(例如,专利文献4、5),但这些聚碳酸酯的分子量较低,至多不过4000左右,因此玻璃化转变温度大多较低。

[0007] 对于由异山梨醇等具有杂环式结构的单体构成的聚碳酸酯来说,由于透明性高、耐热性优异、折射率小、阿贝值小,所以期待在光学补偿膜等用途中得到发展。但是,具有这样的结构的聚碳酸酯与现有的由双酚结构构成的芳香族聚碳酸酯相比,其反应性差,而且热稳定性差,在现有的制造方法中,为了获得分子量满足作为成型材料的要求的聚碳酸酯,不得不放弃色调、透明性等性能。另外还存在如下问题:由于聚合反应中的热劣化而导致甲酸等副产物的产生,其残留在聚合物中,成型时挥发而腐蚀模具、辊等,引起各种问题。

[0008] 专利文献1:英国专利第1079686号说明书

[0009] 专利文献2:日本特开昭56-55425号公报

[0010] 专利文献3:国际公开第2004/111106号小册子

[0011] 专利文献4:日本特开平6-145336号公报

[0012] 专利文献5:日本特公昭63-12896号公报

发明内容

[0013] 与源于石油原料的现有的芳香族聚碳酸酯相比,专利文献1~5中记载的聚碳酸酯在耐热性、透明性、热稳定性、色调的方面不充分,难以用于光学材料、成型材料。因此期待一种在维持芳香族聚碳酸酯的高耐热性和透明性的同时折射率小、阿贝值小、热稳定性和色调优异的聚碳酸酯的开发,更期待一种不破坏这样的聚碳酸酯的品质的制造方法。

[0014] 本发明的目的在于消除上述现有问题,提供一种机械强度优异、具有耐热性、折射率小、阿贝值大、双折射小且透明性、色调、热稳定性、成型稳定性优异的聚碳酸酯;该聚碳酸酯的制造方法;由该聚碳酸酯或其组合物形成的成型物。

[0015] 本发明人为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现了机械强度优异、具有耐热性、折射率小、阿贝值大、双折射小且透明性、热稳定性、色调优异的聚碳酸酯及其制造方法。即,本发明的要点在于下述[1]~[20]。

[0016] [1]一种聚碳酸酯的制造方法,其特征在于,在串联使用至少两台反应器使包含分子内具有至少一个连接基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 的二羟基化合物的二羟基化合物与碳酸二酯熔融缩聚以制造聚碳酸酯时,对于至少一台反应器中聚合物温度与加热介质的温度差,当生成的聚碳酸酯的比浓粘度为 0.10dl/g 以下时将该温度差设定为 80°C 以下,当比浓粘度超过 0.10dl/g 小于等于 0.40dl/g 时将该温度差设定为 60°C 以下,当比浓粘度超过 0.40dl/g 时将该温度差设定为 40°C 以下。

[0017] [2]如[1]所述的方法,其中,对于第1段反应器中聚合物温度与加热介质的温度差,当生成的聚碳酸酯的比浓粘度为 0.10dl/g 以下时将其设定为 80°C 以下,当比浓粘度超过 0.10dl/g 小于等于 0.40dl/g 时将其设定为 60°C 以下,当比浓粘度超过 0.40dl/g 时将其设定为 40°C 以下。

[0018] [3]如[1]或[2]所述的方法,其中,对于最终段的反应器中聚合物温度与加热介质的温度差,当生成的聚碳酸酯的比浓粘度为 0.30dl/g 以下时将其设定为 60°C 以下,当比浓粘度超过 0.30dl/g 小于等于 0.40dl/g 时将其设定为 50°C 以下,当比浓粘度超过 0.40dl/g 时将其设定为 40°C 以下。

[0019] [4]一种聚碳酸酯的制造方法,其是对包含分子内具有至少一个连接基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 的二羟基化合物的二羟基化合物与碳酸二酯利用加热介质加热的同时进行熔融缩聚以制造聚碳酸酯的方法,

[0020] 其特征在于,该方法具有如下工序:

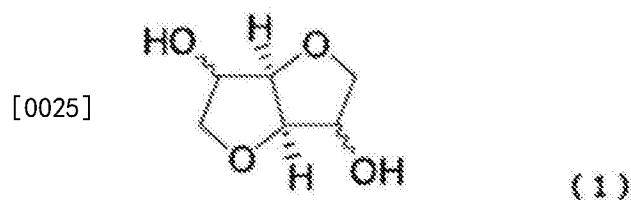
[0021] 第1段缩聚工序,熔融条件下将上述二羟基化合物与碳酸二酯的混合物供给至立式反应器中,于 $150^\circ\text{C}\sim 270^\circ\text{C}$ 的温度进行缩聚反应,得到比浓粘度为 $0.03\text{dl/g}\sim 0.40\text{dl/g}$ 的聚碳酸酯,所述立式反应器具有垂直旋转轴和安装于该垂直旋转轴的搅拌桨;

[0022] 第2段缩聚工序,将第1段缩聚工序中得到的聚碳酸酯供给至卧式搅拌反应器中,于 $210^\circ\text{C}\sim 270^\circ\text{C}$ 的温度进行缩聚反应,得到比浓粘度为 $0.20\text{dl/g}\sim 1.70\text{dl/g}$ 的聚碳酸酯,所述卧式搅拌反应器具有水平旋转轴和大致以直角安装于该水平旋转轴的相互不连续的搅拌桨,并且,当水平旋转轴的长度为 L 、搅拌桨的旋转直径为 D 时, L/D 为 $1\sim 15$ 。

[0023] [5]如[1]~[4]的任一项所述的方法,其中,二羟基化合物还包含选自由脂环式二

羟基化合物、脂肪族二羟基化合物、氧烷撑二醇类、芳香族二羟基化合物和具有环状醚结构的二醇类组成的组中的至少一种二羟基化合物。

[0024] [6]如[1]~[5]的任一项所述的聚碳酸酯的方法,其中,分子内具有至少一个连接基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 的二羟基化合物包含如下通式(1)表示的二羟基化合物。



[0026] [7]如[6]所述的方法,其中,通式(1)表示的二羟基化合物相对于全部二羟基化合物的比例为10摩尔%以上。

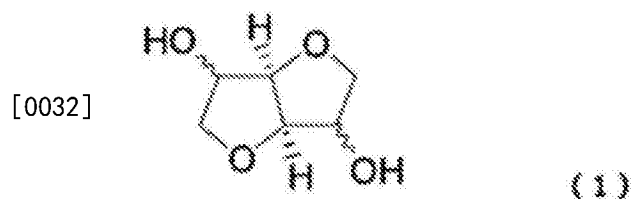
[0027] [8]如[1]~[7]的任一项所述的方法,其中,加热介质的温度为 270°C 以下。

[0028] [9]一种聚碳酸酯,其特征在于,其通过包含分子内具有至少一个连接基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 的二羟基化合物的二羟基化合物与碳酸二酯熔融缩聚而得到,其比浓粘度为 0.40dl/g 以上 1.70dl/g 以下,甲酸含量小于5重量ppm。

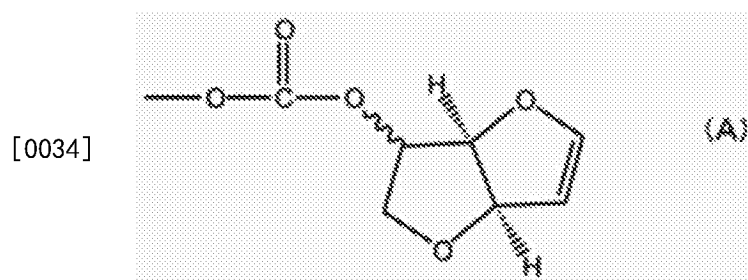
[0029] [10]如[9]所述的聚碳酸酯,其中,末端苯基浓度为 $30\mu\text{eq/g}$ 以上。

[0030] [11]如[9]或[10]所述的聚碳酸酯,其中,苯酚含量为500重量ppm以下。

[0031] [12]如[9]~[11]的任一项所述的聚碳酸酯,其中,分子内具有至少一个连接基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 的二羟基化合物包含如下通式(1)表示的二羟基化合物。



[0033] [13]如[12]所述的聚碳酸酯,其中,下述结构式(A)表示的末端双键的含量为 $10\mu\text{eq/g}$ 以下。



[0035] [14]一种聚碳酸酯,其特征在于,其通过[1]~[8]的任一项所述的方法得到。

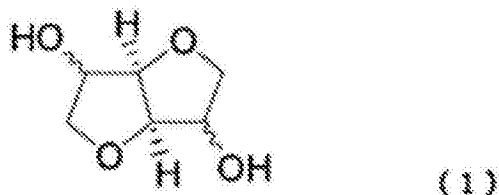
[0036] [15]如[14]所述的聚碳酸酯,其中,其比浓粘度为 0.40dl/g 以上 1.70dl/g 以下,甲酸含量小于5重量ppm。

[0037] [16]如[14]或[15]所述的聚碳酸酯,其中,末端苯基浓度为 $30\mu\text{eq/g}$ 以上。

[0038] [17]如[14]~[16]的任一项所述的聚碳酸酯,其中,苯酚含量为500重量ppm以下。

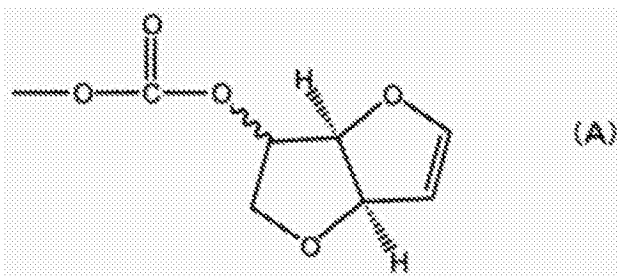
[0039] [18]如[14]~[17]的任一项所述的聚碳酸酯,其中,其包含源于如下通式(1)表示的二羟基化合物的结构。

[0040]



[0041] [19]如[18]所述的聚碳酸酯,其中,下述结构式(A)表示的末端双键的含量为10μeq/g以下。

[0042]



[0043] [20]一种成型物,其特征在于,其由[9]~[19]的任一项所述的聚碳酸酯或其组合形成。

[0044] 根据本发明的方法,可以稳定且高效地制造着色等较少的高品质的聚碳酸酯。本发明的聚碳酸酯的热稳定性高、折射率低、阿贝值大、光学各向异性小,并且机械强度、热稳定性、色调优异,可以根据用途将玻璃化转变温度调整为例如45℃~155℃,因此可以向范围广泛的领域提供材料,例如需要柔软性的膜、片材领域,需要耐热性的瓶、容器领域,以及照相机镜头、瞄准透镜、CCD或CMOS用透镜等透镜用途,用于液晶、等离子体显示屏等的相位差膜、扩散片、偏振光膜等光学用膜,将片、光盘、光学材料、光学部件、染料、电荷转移剂等固定化的粘结剂用途。

附图说明

[0045] 图1是显示本发明的聚碳酸酯的制造方法(I)的制造装置的一例的图。

[0046] 图2是显示本发明的聚碳酸酯的制造方法(II)的制造装置的一例的图。

[0047] 符号说明

[0048] 1a-1 原料(碳酸二酯)供给口

[0049] 1b、1c 原料(二羟基化合物)供给口

[0050] 2a 原料混合槽

[0051] 3a 锚式搅拌桨

[0052] 4a 原料供给泵

[0053] 5a 催化剂供给口

[0054] 6a 第1立式搅拌反应器

[0055] 6b 第2立式搅拌反应器

[0056] 6c 第3立式搅拌反应器

[0057] 6d 第4立式搅拌反应器

[0058] 7a、7b、7c Maxblend桨

[0059] 7d 双螺旋带状叶轮

- [0060] 8a、8b、8c、8d、8e 冷凝管
- [0061] 9a 第5卧式搅拌反应器
- [0062] 10a 搅拌桨
- [0063] 81a、81b、81c、81d、81e 冷凝器
- [0064] 82a、82b、82c、82d、82e 减压装置
- [0065] 11a、11b、11c、11d、11e 预热器
- [0066] 21b、21c、21d 齿轮泵

具体实施方式

[0067] 以下详细说明本发明的实施方式,但以下记载的技术特征的说明是本发明的实施方式的一例(代表例),只要不超出其要点,本发明不限于以下的内容。

[0068] 如上述[1]所述,本发明的聚碳酸酯的制造方法(I)(以下有时将其简称为“本发明的方法(I)”)的特征在于,在串联使用至少两台反应器使包含分子内具有至少一个连接基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 的二羟基化合物的二羟基化合物与碳酸二酯熔融缩聚以制造聚碳酸酯时,对于至少一台反应器中聚合物温度与加热介质的温度差,当生成的聚碳酸酯的比浓粘度为 0.10dl/g 以下时将其设定为 80°C 以下,当比浓粘度超过 0.10dl/g 小于等于 0.40dl/g 时将其设定为 60°C 以下,当比浓粘度超过 0.40dl/g 时将其设定为 40°C 以下。

[0069] 并且,如上述[4]所述,本发明的另一方式的聚碳酸酯的制造方法(II)(以下有时将其简称为“本发明的方法(II)”)是对包含分子内具有至少一个连接基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 的二羟基化合物的二羟基化合物与碳酸二酯利用加热介质加热的同时进行熔融缩聚以制造聚碳酸酯的方法,

[0070] 其特征在于,该方法具有如下工序:

[0071] 第1段缩聚工序,熔融条件下将上述二羟基化合物与碳酸二酯的混合物供给至具有垂直旋转轴和安装于该垂直旋转轴的搅拌桨的立式反应器中,于 $150^\circ\text{C}\sim 270^\circ\text{C}$ 的温度进行缩聚反应,得到比浓粘度为 $0.03\sim 0.40\text{dl/g}$ 的聚碳酸酯;

[0072] 第2段缩聚工序,将第1段缩聚工序中得到的聚碳酸酯供给至卧式搅拌反应器中,于 $210^\circ\text{C}\sim 270^\circ\text{C}$ 的温度进行缩聚反应,得到上述比浓粘度为 $0.20\sim 1.70\text{dl/g}$ 的聚碳酸酯,其中,所述卧式搅拌反应器具有水平旋转轴和大致以直角安装于该水平旋转轴的相互不连续的搅拌桨,并且,当水平旋转轴的长度为 L 、搅拌桨的旋转直径为 D 时, L/D 为 $1\sim 15$ 。

[0073] 此处,本发明中,“比浓粘度”是指使用苯酚与1,1,2,2-四氯乙烷的重量比为1:1的混合溶剂于 $30.0^\circ\text{C}\pm 0.1^\circ\text{C}$ 的温度下以聚碳酸酯的浓度为 1.00g/dl 测定出的值(η_{sp}/c)。关于比浓粘度的测定法将在实施例的项中详述。

[0074] 进而,如上述[9]所述,本发明的聚碳酸酯的特征在于,其通过包含分子内具有至少一个连接基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 的二羟基化合物的二羟基化合物与碳酸二酯熔融缩聚而得到,其比浓粘度为 0.40dl/g 以上 1.70dl/g 以下,甲酸含量小于5重量ppm;或者,如上述[14]所述,本发明的聚碳酸酯的特征在于,其通过本发明的方法(I)或(II)得到。

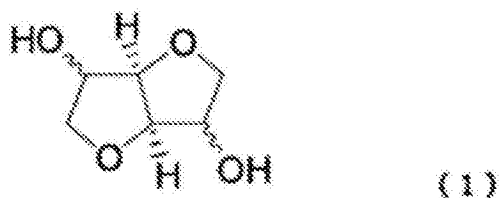
[0075] 如上所述,本申请发明的一个技术特征在于使用“分子内具有至少一个连接基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 的二羟基化合物”(以下有时将其简称为“二羟基化合物(I)”)。

[0076] 此处,作为二羟基化合物(I),只要是具有2个醇羟基、含有分子内具有连接基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-$

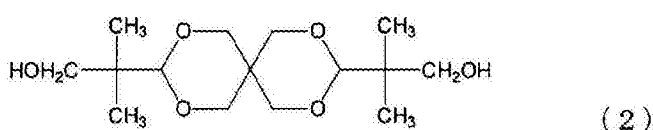
CH₂-O-的结构、能够在聚合催化剂的存在下与碳酸二酯反应生成聚碳酸酯的化合物,可以是任意结构的化合物。

[0077] 二羟基化合物(I)中的“连接基团-CH₂-O-”表示与氢原子以外的原子相互键合构成分子的结构。该连接基团中,作为至少氧原子能结合的原子或碳原子和氧原子能同时结合的原子,最优选碳原子。二羟基化合物(I)中“连接基团-CH₂-O-”的个数为1以上,优选为2~4。

[0078] 更具体地说,作为二羟基化合物(I),可以举出例如9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-甲基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-异丙基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-异丁基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-叔丁基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-环己基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-苯基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-叔丁基-6-甲基苯基)芴、9,9-双(4-(3-羟基-2,2-二甲基丙氧基)苯基)芴等侧链具有芳香族基、主链具有与芳香族基结合的醚基的化合物;以下述通式(1)表示的二羟基化合物为代表的无水糖醇、下式(2)表示的螺环二醇等具有环状醚结构的二醇类。



[0079]



[0080] 这些二羟基化合物(I)可以单独使用,也可以组合两种以上使用。需要说明的是,除了上述通式(1)表示的二羟基化合物外,这些二羟基化合物(I)也可以用作后述的“其他的二羟基化合物”。

[0081] 作为上述通式(1)表示的二羟基化合物,可以举出存在空间异构体关系的异山梨醇、异甘露醇、异艾杜糖(イソイデット),这些可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0082] 这些二羟基化合物之中,从获得和制造的便利性、光学特性和成型性的方面出发,最优选由资源丰富存在、能够容易获得的各种淀粉制造出的山梨糖醇经脱水缩合而得到的异山梨醇。

[0083] 异山梨醇容易受氧的作用慢慢氧化,因此在保存、制造时的处理中,为了防止遇氧分解,重要的是使用脱氧剂或使之处于氮气气氛下。异山梨醇被氧化时会产生以甲酸为首的分解物。例如,使用含有这些分解物的异山梨醇制造聚碳酸酯时,会导致所得到的聚碳酸酯出现着色或是物性明显劣化。并且,有时还会影响到聚合反应而无法获得高分子量的聚合物。并且,在添加有防止甲酸产生的稳定剂的情况下,对于某些稳定剂的种类,会使所得到的聚碳酸酯出现着色或物性明显劣化。作为稳定剂使用还原剂、抑酸剂,这些之中,作为还原剂可以举出硼氢化钠、硼氢化锂等,作为抑酸剂可以举出氢氧化钠等碱。这样的碱金属盐的添加中,由于碱金属也成为聚合催化剂,因此过量的添加有时会导致无法控制聚合反

应。

[0084] 为了获得不含有氧化分解物的异山梨醇,也可以根据需要对异山梨醇进行蒸馏。并且,为了防止异山梨醇的氧化、分解而配合稳定剂的情况下,也可以根据需要对异山梨醇进行蒸馏以除去这些氧化分解物。这种情况下,对异山梨醇的蒸馏没有特别限定,既可以是无塔板蒸馏,也可以是连续蒸馏。将气氛设定为氩、氮等惰性气体气氛后,在减压下实施蒸馏。

[0085] 对于例如异山梨醇,通过进行这样的蒸馏,可以制成甲酸含量小于20ppm(进一步为10ppm以下、特别是5ppm以下)的高纯度。本发明中,优选使用这些高纯度的异山梨醇。其中,异山梨醇中甲酸含量的测定方法将在实施例的项中详述。

[0086] 本发明中,将通式(1)表示的二羟基化合物以外的二羟基化合物(例如脂环式二羟基化合物、脂肪族二羟基化合物、氧烷撑二醇、芳香族二羟基化合物类、具有环状醚结构的二醇类等)作为构成聚碳酸酯的结构单元的二羟基化合物与上述通式(1)表示的二羟基化合物一起使用。这些结构单元中,特别优选脂环式二羟基化合物。

[0087] 对本发明中能够使用的脂环式二羟基化合物没有特别限定,通常使用含有5元环结构或6元环结构的化合物。并且,6元环结构可以通过共价键固定为椅式或者船式。通过使脂环式二羟基化合物为5元环或6元环结构,能够提高所得到的聚碳酸酯的耐热性。脂环式二羟基化合物所含有的碳原子数通常为70以下,优选为50以下,进一步优选为30以下。虽然该值越大耐热性越高,但合成变得困难、精制变得困难或成本变高。碳原子数越小,越易于精制、易于获得。

[0088] 作为本发明能够使用的含有5元环结构或6元环结构的脂环式二羟基化合物,具体地可以举出如下通式(II)或(III)表示的脂环式二羟基化合物。

[0089] $\text{HOCH}_2\text{-R}^1\text{-CH}_2\text{OH}$ (II)

[0090] $\text{HO-R}^2\text{-OH}$ (III)

[0091] (式(II)、(III)中, R^1 、 R^2 表示碳原子数为4~20的环烷基或碳原子数为6~20的环烷氧基。)

[0092] 环己烷二甲醇是上述通式(II)表示的脂环式二羟基化合物,对于环己烷二甲醇,通式(II)中, R^1 包含如下通式(IIa)(式中, R^3 表示碳原子数为1~12的烷基或氢原子)表示的各种异构体。作为这样的化合物,具体地可以举出1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇等。



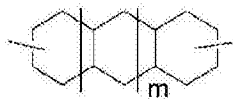
[0094] 三环癸烷二甲醇、五环十五烷二甲醇是上述通式(II)表示的脂环式二羟基化合物,作为三环癸烷二甲醇、五环十五烷二甲醇,通式(II)中, R^1 包含如下通式(IIb)(式中, n 表示0或1)表示的各种异构体。



[0096] 十氢化萘二甲醇或三环十四烷二甲醇是上述通式(II)表示的脂环式二羟基化合

物,作为十氢化萘二甲醇或三环十四烷二甲醇,通式(II)中, R^1 包含如下通式(IIc)(式中, m 表示0或1)表示的各种异构体。作为这样的化合物,具体地可以举出2,6-十氢化萘二甲醇、1,5-十氢化萘二甲醇、2,3-十氢化萘二甲醇等。

[0097]



(IIc)

[0098] 并且,降冰片烷二甲醇是上述通式(II)表示的脂环式二羟基化合物,作为降冰片烷二甲醇,通式(II)中, R^1 包含如下通式(IId)表示的各种异构体。作为这样的化合物,具体地可以举出2,3-降冰片烷二甲醇、2,5-降冰片烷二甲醇等。

[0099]



(IId)

[0100] 金刚烷二甲醇是通式(II)表示的脂环式二羟基化合物,作为金刚烷二甲醇,通式(II)中, R^1 包含如下通式(IIe)表示的各种异构体。作为这样的化合物,具体地可以举出1,3-金刚烷二甲醇等。

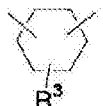
[0101]



(IIe)

[0102] 并且,环己二醇是上述通式(III)表示的脂环式二羟基化合物,作为环己二醇,通式(III)中, R^2 包含如下通式(IIIa)(式中, R^3 表示碳原子数为1~12的烷基或氢原子)表示的各种异构体。作为这样的化合物,具体地可以举出1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、2-甲基-1,4-环己二醇等。

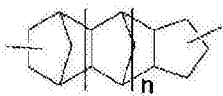
[0103]



(IIIa)

[0104] 三环癸二醇、五环十五二醇是上述通式(III)表示的脂环式二羟基化合物,作为三环癸二醇、五环十五二醇,通式(III)中, R^2 包含如下通式(IIIb)(式中, n 表示0或1)表示的各种异构体。

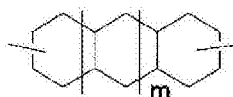
[0105]



(IIIb)

[0106] 十氢化萘二醇或三环十四二醇是上述通式(III)表示的脂环式二羟基化合物,作为十氢化萘二醇或三环十四二醇,通式(III)中, R^2 包含如下通式(IIIc)(式中, m 表示0或1)表示的各种异构体。作为这样的化合物,具体地可以举出2,6-十氢化萘二醇、1,5-十氢化萘二醇、2,3-十氢化萘二醇等。

[0107]



(IIIc)

[0108] 降冰片烷二醇是上述通式(III)表示的脂环式二羟基化合物,作为降冰片烷二醇,通式(III)中, R^2 包含如下通式(IIId)表示的各种异构体。作为这样的化合物,具体地可以

举出2,3-降冰片烷二醇、2,5-降冰片烷二醇等。

[0109]



(III d)

[0110] 金刚烷二醇是上述通式(III)表示的脂环式二羟基化合物,作为金刚烷二醇,通式(III)中, R^2 包含如下通式(III e)表示的各种异构体。作为这样的化合物,具体地可以举出1,3-金刚烷二醇等。

[0111]



(III e)

[0112] 上述脂环式二羟基化合物的具体例之中,特别优选环己烷二甲醇类、三环癸烷二甲醇类、金刚烷二醇类、五环十五烷二甲醇类,从易于获得、易于处理的观点考虑,优选1,4-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,2-环己烷二甲醇、三环癸烷二甲醇。

[0113] 这些脂环式二羟基化合物可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0114] 作为能够用于本发明的脂肪族二羟基化合物,可以举出例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、1,5-庚二醇、1,6-己二醇等。

[0115] 这些脂肪族二羟基化合物可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0116] 作为能够用于本发明的氧烷撑二醇类,可以举出例如二甘醇、三甘醇、四甘醇等。

[0117] 这些氧烷撑二醇类可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0118] 作为能够用于本发明的芳香族二羟基化合物,可以举出例如2,2-双(4-羟苯基)丙烷[=双酚A]、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二乙基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-(3,5-二苯基)苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-双(4-羟苯基)戊烷、2,4'-二羟基-二苯基甲烷、双(4-羟苯基)甲烷、双(4-羟基-5-硝基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟苯基)乙烷、3,3-双(4-羟苯基)戊烷、1,1-双(4-羟苯基)环己烷、双(4-羟苯基)砜、2,4'-二羟基二苯基砜、双(4-羟苯基)硫醚、4,4'-二羟基二苯基醚、4,4'-二羟基-3,3'-二氯二苯基醚、4,4'-二羟基-2,5-二乙氧基二苯基醚、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)茛、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基-2-甲基)苯基)茛、9,9-双(4-羟苯基)茛、9,9-双(4-羟基-2-甲基苯基)茛等。

[0119] 这些芳香族二羟基化合物可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0120] 作为能够用于本发明的具有环状醚结构的二醇类,可以举出例如上述式(2)表示的螺环二醇、二氧六环二醇等。

[0121] 这些具有环状醚结构的二醇类可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0122] 需要说明的是,上述示例化合物是能够用于本发明的脂环式二羟基化合物、脂肪族二羟基化合物、氧烷撑二醇类、芳香族二羟基化合物、具有环状醚结构的二醇类的一例,而并不限于这些。一种或两种以上这些化合物可以与通式(1)表示的二羟基化合物一起使用。以下有时将这些二羟基化合物称为“其他的二羟基化合物”。

[0123] 通过使用这些其他的二羟基化合物,可以获得对应于用途的柔软性的改善、耐热性的提高、成型性的改善等效果。对通式(1)表示的二羟基化合物相对于构成本发明的聚碳酸酯的全部二羟基化合物的比例没有特别限定,优选为10摩尔%以上、更优选为40摩尔%以上、进一步优选为60摩尔%以上,且优选为90摩尔%以下、更优选为80摩尔%以下。源于

其他的二羟基化合物的结构单元的含有比例过多时,有时会降低原本的光学特性的性能。

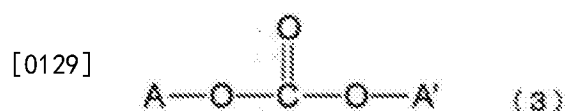
[0124] 上述其他的二羟基化合物之中,使用脂环式二羟基化合物的情况下,对通式(1)表示的二羟基化合物和脂环式二羟基化合物的合计相对于构成聚碳酸酯的全部二羟基化合物的比例没有特别限定,优选为80摩尔%以上、更优选为90摩尔%以上、特别优选为95摩尔%以上。

[0125] 并且,对于本发明的聚碳酸酯中源于通式(1)表示的二羟基化合物的结构单元和源于脂环式二羟基化合物的结构单元的含有比例,可以以任意的比例进行选择,优选源于通式(1)表示的二羟基化合物的结构单元:源于脂环式二羟基化合物的结构单元=1:99~99:1(摩尔%)、特别优选源于通式(1)表示的二羟基化合物的结构单元:源于脂环式二羟基化合物的结构单元=10:90~90:10(摩尔%)。源于通式(1)表示的二羟基化合物的结构单元多于上述范围而源于脂环式二羟基化合物的结构单元少于上述范围时,则变得易于着色,反过来,源于通式(1)表示的二羟基化合物的结构单元少于上述范围而源于脂环式二羟基化合物的结构单元多于上述范围时,则具有分子量不易提高的倾向。

[0126] 另外,使用脂肪族二羟基化合物、氧烷撑二醇类、芳香族二羟基化合物、具有环状醚结构的二醇类的情况下,对通式(1)表示的二羟基化合物与这些各二羟基化合物的合计相对于构成聚碳酸酯的全部二羟基化合物的比例没有特别限定,可以以任意的比例进行选择。并且,对源于通式(1)表示的二羟基化合物的结构单元与源于这些各二羟基化合物的结构单元的含有比例也没有特别限定,可以以任意的比例进行选择。

[0127] 本发明的方法(I)和(II)(以下有时仅称为“本发明的方法”)中,上述二羟基化合物与碳酸二酯在聚合催化剂的存在下熔融缩聚,生成聚碳酸酯。

[0128] 作为该熔融聚合法中使用的碳酸二酯,通常可以举出如下通式(3)表示的碳酸二酯。



[0130] [通式(3)中,A和A'是具有取代基或不具有取代基的碳原子数为1~18的脂肪族基、或具有取代基或不具有取代基的芳香族基,A和A'可以相同也可以不同。]

[0131] 作为上述通式(3)表示的碳酸二酯,可以举出例如碳酸二苯酯、碳酸二苄酯所代表的取代碳酸二苯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸二叔丁酯等,特别优选举出碳酸二苯酯和取代碳酸二苯酯。这些碳酸二酯可以单独使用一种,也可以两种以上混合使用。

[0132] 相对于反应中使用的全部二羟基化合物,优选以0.90~1.10的摩尔比例使用碳酸二酯,进一步优选0.96~1.04的摩尔比例。该摩尔比小于0.90时,则制造出的聚碳酸酯的末端OH基增加,聚合物的热稳定性恶化,得不到所期望的高分子量体。并且,该摩尔比大于1.10时,则在同一条件下酯交换反应的速度降低,不仅难以制造所期望的分子量的聚碳酸酯,而且制造出的聚碳酸酯共聚物中残留的碳酸二酯量增加,该残留的碳酸二酯在成型时或成型品中可能会导致异味。

[0133] 需要说明的是,对于通式(1)表示的二羟基化合物、脂环式二羟基化合物和其他的二羟基化合物的使用比例,如源于构成本发明聚碳酸酯的各二羟基化合物的结构单元的比例中所述那样。

[0134] 并且,作为熔融聚合中的聚合催化剂(酯交换催化剂),使用长周期型周期表(Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005)中第1族金属的化合物(第1族金属化合物)和/或第2族金属的化合物(第2族金属化合物)。也可以与第1族金属化合物和/或第2族金属化合物一起合用辅助性的碱性硼化合物、碱性磷化合物、碱性铵化合物、胺系化合物等碱性化合物,但特别优选仅使用第1族金属化合物和/或第2族金属化合物。

[0135] 作为用作聚合催化剂的第1族金属化合物,可以举出例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铯、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢锂、碳酸氢铯、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、碳酸铯、乙酸钠、乙酸钾、乙酸锂、乙酸铯、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸锂、硬脂酸铯、硼氢钠、硼氢化钾、硼氢化锂、硼氢化铯、苯基硼酸钠、苯基硼酸钾、苯基硼酸锂、苯基硼酸铯、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸锂、苯甲酸铯、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二锂、磷酸氢二铯、苯基磷酸二钠、苯基磷酸氢二钾、苯基磷酸二锂、苯基磷酸二铯、钠、钾、锂、铯的醇盐、酚盐、双酚A的二钠盐、二钾盐、二锂盐、二铯盐等。

[0136] 并且,作为第2族金属化合物,可以举出例如氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化镁、氢氧化锶、碳酸氢钙、碳酸氢钡、碳酸氢镁、碳酸氢锶、碳酸钙、碳酸钡、碳酸镁、碳酸锶、乙酸钙、乙酸钡、乙酸镁、乙酸锶、硬脂酸钙、硬脂酸钡、硬脂酸镁、硬脂酸锶等。

[0137] 这些第1族金属化合物和/或第2族金属化合物可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0138] 并且,作为与第1族金属化合物和/或第2族金属化合物合用的碱性硼化合物的具体例,可以举出四甲基硼、四乙基硼、四丙基硼、四丁基硼、三甲基乙基硼、三甲基苄基硼、三甲基苯基硼、三乙基甲基硼、三乙基苄基硼、三乙基苯基硼、三丁基苄基硼、三丁基苯基硼、四苯基硼、苄基三苯基硼、甲基三苯基硼、丁基三苯基硼等的钠盐、钾盐、锂盐、钙盐、钡盐、镁盐或锶盐等。

[0139] 作为碱性磷化合物,可以举出例如三乙基磷、三正丙基磷、三异丙基磷、三正丁基磷、三苯基磷、三丁基磷、或者季磷盐等。

[0140] 作为碱性铵化合物,可以举出例如氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化三甲基乙基铵、氢氧化三甲基苄基铵、氢氧化三甲基苯基铵、氢氧化三乙基甲基铵、氢氧化三乙基苄基铵、氢氧化三乙基苯基铵、氢氧化三丁基苄基铵、氢氧化三丁基苯基铵、氢氧化四苯基铵、氢氧化苄基三苯基铵、氢氧化甲基三苯基铵、氢氧化丁基三苯基铵等。

[0141] 作为胺系化合物,可以举出例如4-氨基吡啶、2-氨基吡啶、N,N-二甲基-4-氨基吡啶、4-二乙氨基吡啶、2-羟基吡啶、2-甲氧基吡啶、4-甲氧基吡啶、2-二甲氨基咪唑、2-甲氧基咪唑、咪唑、2-巯基咪唑、2-甲基咪唑、氨基喹啉等。

[0142] 这些碱性化合物可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0143] 对于上述聚合催化剂的用量,使用第1族金属化合物和/或第2族金属化合物的情况下,相对于1摩尔反应使用的全部二羟基化合物,以金属换算量计通常在0.1~100 μmol 的范围内使用,优选0.5~50 μmol 的范围内,进一步优选0.5~10 μmol 的范围内。聚合催化剂的用量过少时,则无法得到制造期望的分子量的聚碳酸酯所需的聚合活性,另一方面,聚合催化剂的用量过多时,则导致所得到的聚碳酸酯的色调恶化,产生副产物、杂原子结合、杂原

子末端,从而使热稳定性、流动性降低、凝胶的产生变多,难以制造具有目的品质的聚碳酸酯。

[0144] 本发明中,二羟基化合物(I)(例如上述通式(1)表示的二羟基化合物)既可以以固体的形式供给,也可以加热后以熔融状态供给,还可以以水溶液的形式供给。

[0145] 另一方面,其他的二羟基化合物也是可以以固体的形式供给或加热后以熔融状态供给,可溶于水的还可以以水溶液的形式供给。

[0146] 将这些原料二羟基化合物以熔融状态或水溶液的形式供给时,具有工业制造时便于量取和传送的优点。

[0147] [本发明的聚碳酸酯的制造方法(I)]

[0148] 本发明的方法(I)中,通过串联使用至少两台反应器的2阶段以上的多段工序,使上述二羟基化合物与碳酸二酯在聚合催化剂的存在下反应(熔融缩聚),从而制造聚碳酸酯。

[0149] 具体地说,第1段的反应通常在140~280℃(优选为180~240℃)的温度实施0.1~10小时(优选为0.5~3小时)。第2段之后的反应中,一边使反应体系的压力从第1段的压力慢慢降低一边提高反应温度,同时将产生的苯酚除到反应体系外,以此在最终的反应体系压力为200Pa以下、温度通常为210~280℃、优选为220~260℃的温度范围进行缩聚反应。本发明的压力是指以真空为基准表示的所谓的绝对压力。对于产生的苯酚,从有效利用资源的观点出发,优选根据需要进行精制后作为碳酸二苯酯、双酚A等的原料进行再利用。

[0150] 进而,本发明的方法(I)中,对于反应器中聚合物温度与加热介质的温度差,当生成的聚碳酸酯的比浓粘度为0.10d1/g以下时将其设定为80℃以下,当比浓粘度超过0.10d1/g小于等于0.40d1/g时将其设定为60℃以下,当比浓粘度超过0.40d1/g时将其设定为40℃以下。

[0151] 此处,使用的反应器与上述相同,串联连接至少两台反应器。对连接的反应器数量没有特别限定,优选2台~7台。对反应器的种类也没有特别限定,优选第1段反应器为1台以上的立式搅拌反应器,第2段反应器为1台以上的卧式搅拌反应器。反应器可以直接或根据需要预热器等连接。

[0152] 另外,对于第1段反应器中聚合物温度与加热介质的温度差,当生成的聚碳酸酯的比浓粘度为0.10d1/g以下时通常将其设定为80℃以下、优选为50℃以下、更优选为30℃以下。当比浓粘度超过0.10d1/g小于等于0.40d1/g时通常将该温度差设定为60℃以下、优选为40℃以下、更优选为20℃以下。当比浓粘度超过0.40d1/g时通常将其设定为40℃以下、优选为30℃以下、更优选为20℃以下。

[0153] 设置两台以上立式搅拌反应器的情况下,优选对每个槽采用阶段性地提高温度、阶段性地降低压力的设定。

[0154] 另外,对于第2段反应器中聚合物温度与加热介质的温度差,当生成的聚碳酸酯的比浓粘度为0.30d1/g以下时通常将其设定为60℃以下、优选为40℃以下、更优选为20℃以下。当比浓粘度超过0.30d1/g小于等于0.40d1/g时通常将其设定为50℃以下、优选为30℃以下、更优选为20℃以下。当比浓粘度超过0.40d1/g时通常将其设定为40℃以下、优选为30℃以下、更优选为20℃以下。

[0155] 此处,本发明的方法中,加热介质的上限温度通常为300℃、优选为270℃、特别优

选为260℃。加热介质的温度过高时,则可能会促进热劣化,杂原子末端或甲酸等副产物增加,导致色调恶化等不利。对下限温度没有特别限制,只要是能维持上述反应温度的温度即可。

[0156] 通过如此以生成的聚碳酸酯的比浓粘度为指标将反应器中聚合物温度与加热介质的温度差保持在上述的规定值,能够在反应器内不使聚合物温度急剧上升,并且能够在反应器内实现适于该聚合物粘度的加热状态,因此能够抑制反应器内壁面、热交换器表面、特别是气液界面附近产生杂原子末端、副产物、着色物质等。因此,生成的本发明的聚碳酸酯具有优异的热稳定性、透明性、色调。

[0157] 为了有效实现本发明,可以用预热器加热聚合物后供给至反应器。若采用该方法,则由于是利用预热器和反应器双方阶段性地加热,能够容易地实现反应器中的上述规定温度差,并且,由于能够减小反应器中的温度差,所以能够消除反应器内着色物质的生成。进而,通过仅利用预热器将聚合物加热至所期望的聚合温度,在反应器中仅进行保温程度的加热,能够进一步减小其温度差。

[0158] 并且,还可以不使用预热器,而串联设置至少两台反应器来进行反应。

[0159] 本发明使用的反应器可以是公知的任意反应器。可以举出例如以热油或蒸气为加热介质的夹套形式的反应器或者内部具有线圈状传热管的反应器等。

[0160] 并且,作为预热器,只要是通常使用的,则可以是公知的任意预热器,可以举出例如多管式或者双层管式等的热交换器,优选不会在聚合物侧产生气相并且不产生死角的预热器。该预热器通常设于反应器的入口部。

[0161] 聚合物温度与加热介质的温度差表示反应器内部的聚合物温度与供给到反应器中的加热介质的温度差。并且,该流体的温度均可以利用通常使用的方法来测定。

[0162] 反应器和预热器中使用的加热介质只要是通常使用的,可以是任意的加热介质,可以举出例如热油、蒸气等。

[0163] 接着,对本发明的方法(I)进一步具体地说明。

[0164] 本发明的方法(I)通过如下工序进行:作为原料单体,将上述二羟基化合物(例如异山梨醇和脂环式二羟基化合物)、作为碳酸二酯化合物的碳酸二苯酯(DPC)分别在熔融状态下制成原料混合熔融液(原料调制工序);在聚合催化剂的存在下,使用2台以上的反应器,以多阶段在熔融状态下对这些化合物进行缩聚反应(缩聚工序)。反应方式可以是分批式、连续式、或者分批式与连续式的组合的任意方式。反应器使用两台以上的立式搅拌反应器(第1段缩聚工序)和跟随其后的至少1台卧式搅拌反应器(第2段缩聚工序)。通常,这些反应器串联设置,连续地进行处理。

[0165] 第1段、第2段的缩聚工序后,停止反应,还可以适当追加如下工序:将聚合反应液中的未反应原料和反应副产物脱挥除去的工序;添加热稳定剂、防粘剂、着色剂等工序;使所得到的聚碳酸酯形成为规定粒径的颗粒的工序等。

[0166] 下面对制造方法的各工序进一步详细地说明。

[0167] (原料调制工序)

[0168] 用作聚碳酸酯的原料的上述二羟基化合物、碳酸二酯化合物通常在氮、氩等惰性气体的气氛下使用分批式、半间歇式或连续式的搅拌槽型装置调制成原料混合熔融液。对于熔融混合的温度,例如作为二羟基化合物使用异山梨醇和脂环式二羟基化合物、作为碳

酸二酯使用碳酸二苯酯的情况下,通常从90℃~180℃、优选100℃~120℃的范围中选择。

[0169] (第1段缩聚工序)

[0170] 首先,熔融条件下将上述二羟基化合物与碳酸二酯的混合物供给至具有垂直旋转轴和安装于该垂直旋转轴的搅拌桨的立式反应器中,于150℃~270℃的温度进行缩聚反应,得到比浓粘度为0.03dl/g~0.40dl/g的聚碳酸酯。

[0171] 该反应以通常为1槽以上、优选为2槽~6槽的多槽方式连续进行。反应温度通常为140℃~280℃、优选为180℃~240℃,压力为常压~1.3Pa。多槽方式的连续反应的情况下,优选依次升高各槽的温度、依次降低各槽的压力。

[0172] 平均停留时间通常为0.1~10小时、优选为0.5~5小时、更优选为0.5~3小时。并且,比浓粘度优选为0.03~0.40dl/g、更优选为0.03~0.38dl/g。

[0173] 对于聚合物温度与加热介质的温度差,当生成的聚碳酸酯的比浓粘度为0.10dl/g以下时,通常将其设定为80℃以下、优选为50℃以下、更优选为30℃以下。当比浓粘度超过0.10dl/g小于等于0.40dl/g时,通常将其设定为60℃以下、优选为40℃以下、更优选为20℃以下。当比浓粘度超过0.40dl/g时,通常将其设定为40℃以下、优选为30℃以下、更优选为20℃以下。设置两台以上立式搅拌反应器的情况下,优选对每个槽采用阶段性地提高温度、阶段性地降低压力的设定。

[0174] (第2段缩聚工序)

[0175] 接着,将第1段缩聚工序中得到的聚碳酸酯供给到卧式搅拌反应器(具有水平旋转轴和大致以直角安装于该水平旋转轴的相互不连续的搅拌桨,并且,当水平旋转轴的长度为L、搅拌桨的旋转直径为D时,L/D为1~15),于210℃~280℃的温度进行缩聚反应,得到上述比浓粘度为0.20~1.70dl/g的聚碳酸酯。

[0176] 该反应以通常为1台以上、优选为1~3台的卧式搅拌反应器连续进行。卧式反应器的L/D优选为2~14。并且,反应温度优选为220~270℃、更优选为220~260℃,压力通常为13.3kPa~1.3Pa、优选为1kPa~1.3Pa,平均停留时间通常为0.1~10小时、优选为0.5~5小时、更优选为0.5~2小时。并且,比浓粘度优选为0.35~1.60dl/g、更优选为0.45~1.00dl/g。

[0177] 另外,对于第2段反应器中聚合物温度与加热介质的温度差,当生成的聚碳酸酯的比浓粘度为0.30dl/g以下时通常将其设定为60℃以下、优选为40℃以下、更优选为20℃以下。当比浓粘度超过0.30dl/g小于等于0.40dl/g时通常将其设定为50℃以下、优选为30℃以下、更优选为20℃以下。当比浓粘度超过0.40dl/g时通常将其设定为40℃以下、优选为30℃以下、更优选为20℃以下。

[0178] 多槽方式的各反应器中,为了更有效地将随着缩聚反应的进行而产生的副产物苯酚除到体系外,在上述的反应条件内,阶段性地设定为更高温、更高真空。但是,为了防止所得到的聚碳酸酯的色调等品质降低,优选尽量设定为低温、短停留时间。

[0179] 以多槽方式进行缩聚工序的情况下,通常设置包括立式搅拌反应器的两台以上的反应器,增大聚碳酸酯树脂的平均分子量(比浓粘度)。

[0180] 此处,作为反应器可以使用例如搅拌槽反应器、薄膜反应器、离心式薄膜蒸发反应器、表面更新型双螺杆混炼反应器、双螺杆卧式搅拌反应器、湿壁式反应器、自由落下的同时进行聚合的多孔板型反应器、沿着金属丝落下的同时进行聚合的带金属丝的多孔板型反

应器等。

[0181] 作为立式搅拌反应器的搅拌桨的形式,可以举出例如涡轮桨、叶轮桨、三叶后弯式(Pfaudler)桨、锚桨、泛能式(full zone)桨(Shinko Pantec社制造)、SANMELER桨(三菱重工业社制造)、Maxblend桨(住友重机械工业社制造)、双螺旋带状(helical ribbon)叶轮、扭格子桨(日立制作所制造)等。

[0182] 并且,卧式搅拌反应器是指搅拌桨的旋转轴为卧式(水平方向)的反应器。作为卧式搅拌反应器的搅拌桨的形式,可以举出例如圆板型、叶轮型等单轴型搅拌桨;HVR、SCR、N-SCR(三菱重工业社制造)、Bivolac(住友重机械工业社制造)、或者眼镜架形桨、格子桨(日立制作所制造)等双轴型搅拌桨。

[0183] 需要说明的是,用于上述二羟基化合物与碳酸二酯化合物的缩聚的聚合催化剂通常预先制备成水溶液。对催化剂水溶液的浓度没有特别限定,根据催化剂在水中的溶解度调整为任意的浓度。并且,也可以选择丙酮、醇、甲苯、苯酚等其他的溶剂代替水。

[0184] 对用于溶解催化剂的水的性状没有特别限定,只要所含有的杂质的种类以及浓度在一定程度即可,通常优选使用蒸馏水、去离子水等。

[0185] (制造装置)

[0186] 接下来,基于附图对本发明的实施方式所适用的本发明的方法(I)的一例进行具体说明。

[0187] 图1是显示本发明的方法(I)中使用的制造装置的一例的图。图1所示的制造装置中,本发明的聚碳酸酯经如下工序制造:调制作为原料的上述二羟基化合物和碳酸二酯化合物的原料调制工序(图1的“原料调制工序”);熔融状态下用2台以上的反应器对这些原料进行缩聚反应的第1段、第2段缩聚工序。

[0188] 其后,停止反应,经过将聚合反应液中的未反应原料和反应副产物脱挥除去的工序(未图示),添加热稳定剂、防粘剂、着色剂等(未图示),将聚碳酸酯形成为规定粒径的颗粒的工序(未图示)后,成型为聚碳酸酯的颗粒。

[0189] 原料调制工序中设置有原料混合槽2a和将制备好的原料供给至缩聚工序的原料供给泵4a。原料混合槽2a中分别设置有锚式搅拌桨3a。

[0190] 并且,向原料混合槽2a中,由供给口1a-1以熔融状态供给作为碳酸二酯的碳酸二苯酯(DPC),由供给口1b、1c以熔融状态分别供给作为上述二羟基化合物的异山梨醇和脂环式二羟基化合物,与熔融的DPC混合。

[0191] 接着,在缩聚工序中设置有串联连接的第1立式搅拌反应器6a、第2立式搅拌反应器6b、第3立式搅拌反应器6c和第4立式搅拌反应器6d、以及串联连接在第4立式搅拌反应器6d的后段的第5卧式搅拌反应器9a。

[0192] 第1立式搅拌反应器6a、第2立式搅拌反应器6b和第3立式搅拌反应器6c中分别设有Maxblend桨7a、7b、7c。第4立式搅拌反应器6d中设有双螺旋带状叶轮7d。并且,第5卧式搅拌反应器9a中设有搅拌桨10a。

[0193] 并且设有11a、11b、11c、11d、11e的预热器。还设有21b、21c、21d的齿轮泵。

[0194] 需要说明的是,5台反应器上分别安装有用于将缩聚反应生成的副产物等排出的冷凝管8a、8b、8c、8d、8e。冷凝管8a、8b、8c、8d、8e分别与冷凝器81a、81b、81c、81d、81e连接,并且,各反应器通过减压装置82a、82b、82c、82d、82e保持在规定的减压状态。

[0195] 图1所示的制造装置中,将氮气气氛下于规定的温度调制的DPC熔融液与氮气气氛下量取的异山梨醇和脂环式二羟基化合物的熔融液分别由供给口1a-1与供给口1b、1c向原料混合槽2a中连续供给。

[0196] 接着,将原料混合熔融液经由原料供给泵4a、预热器11a连续地供给至第1立式搅拌反应器6a。另外,作为催化剂,由原料混合熔融液的输送配管途中的催化剂供给口5a连续地供给水溶液状的碳酸铯。

[0197] 第1立式搅拌反应器6a中,在氮气气氛下,在例如温度200℃、压力13.33kPa(100Torr)的条件下,保持Maxblend桨7a的转速为160rpm,从冷凝管8a蒸馏除去副产物苯酚的同时,保持液面高度恒定,以使平均停留时间为80分钟,进行缩聚反应。此时的聚合物温度与加热介质的温度差如上所述。

[0198] 然后,从第1立式搅拌反应器6a排出的聚合反应液接着依次连续地通过预热器11b后供给到第2立式搅拌反应器6b,在齿轮泵21b的作用下通过预热器11c后供给到第3立式搅拌反应器6c,在齿轮泵21c的作用下通过预热器11d后供给到第4立式搅拌反应器6d,在齿轮泵21d作用下通过预热器11e后供给到第5卧式搅拌反应器9a,进行缩聚反应。对于各反应器中的反应条件,随着缩聚反应的进行而分别设定为高温、高真空、低搅拌速度。缩聚反应期间,控制液面高度,以使各反应器中的平均停留时间为例如80分钟左右,另外,在各反应器中,由冷凝管8b、8c、8d、8e蒸馏出副产物苯酚。

[0199] 此时各反应器、各预热器中聚合物温度与加热介质的温度差如上所述。

[0200] 需要说明的是,本实施方式中,从分别安装于第1立式搅拌反应器6a和第2立式搅拌反应器6b的冷凝器81a、81b连续地液化回收苯酚等副产物。基于易于控制原料摩尔比的原因,优选81a、81b各自分为2个以上的冷凝器,使距反应器最近的冷凝器中冷凝出的馏出物的一部分或全部回流至第1立式搅拌反应器6a、第2立式搅拌反应器6b。并且,在分别安装于第3立式搅拌反应器6c、第4立式搅拌反应器6d和第5卧式搅拌反应器9a的冷凝器81c、81d、81e的下游侧设有冷阱(未图示),连续地固化回收副产物。

[0201] (连续制造装置中的熔融缩聚的引发)

[0202] 本实施方式中,本发明的二羟基化合物与碳酸二酯的基于酯交换反应的熔融缩聚按照以下顺序引发。

[0203] 首先,在图1所示的连续制造装置中,分别将串联连接的5台反应器(第1立式搅拌反应器6a、第2立式搅拌反应器6b、第3立式搅拌反应器6c、第4立式搅拌反应器6d、第5卧式搅拌反应器9a)预先设定为适于基于酯交换反应的熔融缩聚的内温和压力。

[0204] 此处,对各反应器的内温、热介质温度和压力没有特别限定,通常为如下条件。

[0205] (预热器11a)180℃~230℃

[0206] (第1立式搅拌反应器6a)

[0207] 内温:150℃~250℃、压力:常压~13.3kPa、加热介质的温度220℃~280℃

[0208] (预热器11b)200℃~250℃

[0209] (第2立式搅拌反应器6b)

[0210] 内温:180℃~250℃、压力:70kPa~10kPa、加热介质的温度220℃~280℃

[0211] (预热器11c)230℃~270℃

[0212] (第3立式搅拌反应器6c)

[0213] 内温:220℃~270℃、压力:10kPa~0.1kPa、加热介质的温度220℃~280℃

[0214] (预热器11d)230℃~270℃

[0215] (第4立式搅拌反应器6d)

[0216] 内温:220℃~270℃、压力:1000Pa~1Pa、加热介质的温度220℃~280℃

[0217] (预热器11e)230℃~270℃

[0218] (第5卧式搅拌反应器9a)

[0219] 内温:220℃~270℃、压力:500Pa~1Pa、加热介质的温度220~280℃

[0220] 然后,在原料混合槽2a中,在氮气气氛下将上述二羟基化合物和碳酸二酯以规定的摩尔比混合,得到原料混合熔融液。

[0221] 接着,当上述5台反应器的内温和压力达到各自的设定值的-5%~+5%的范围内后,将在原料混合槽2a中另行调制的原料混合熔融液连续供给至第1立式搅拌反应器6a内。并且,在开始供给原料混合熔融液的同时,由催化剂供给口5a向第1立式搅拌反应器6a内连续供给催化剂,引发基于酯交换反应的熔融缩聚。

[0222] 在进行熔融缩聚的第1立式搅拌反应器6a中,保持聚合反应液的液面高度恒定并达到规定的平均停留时间。作为保持第1立式搅拌反应器6a内的液面高度恒定的方法,通常可以举出在液面等处检测液面高度的同时控制槽底部的设于聚合物排出管线上的阀(未图示)的开度的方法。

[0223] 此处,对第1立式搅拌反应器6a中的平均停留时间没有特别限定,通常为30分钟~120分钟。

[0224] 然后,聚合反应液由第1立式搅拌反应器6a的槽底排出,接着依次连续地通过预热器11b供给至第2立式搅拌反应器6b,由齿轮泵21b通过预热器11c供给至第3立式搅拌反应器6c,由齿轮泵21c通过预热器11d供给至第4立式搅拌反应器6d。该第1段缩聚工序中得到比浓度为0.03~0.40dl/g、进一步优选为0.05~0.40dl/g的聚碳酸酯。

[0225] 在进行第1段缩聚工序的反应装置中,从聚碳酸酯的色调的方面出发,对于构成反应装置的机器、配管等构成部件与原料单体或聚合液接触的部分(下文中称为“接液部”)的表面材料,优选其以占据接液部的总表面积的至少90%以上的比例由镍含量10重量%以上的不锈钢、玻璃、镍、钽、铬、特氟龙(注册商标)之中的1种或2种以上构成。本发明中,接液部的表面材料由上述物质构成即可,也可以使用上述物质与其他物质粘在一起的材料或上述物质镀覆在其他物质上的材料等作为表面材料。

[0226] 然后,利用齿轮泵21d使上述第1段缩聚工序得到的聚碳酸酯通过预热器11e后供给到卧式搅拌反应器9a(具有水平旋转轴和大致以直角安装于该水平旋转轴的相互不连续的搅拌桨,并且,当水平旋转轴的长度为L、搅拌桨的旋转直径为D时,L/D为1~15)中,在后述的适于进行第2缩聚反应的温度-压力条件下,通过冷凝管8e将副产物苯酚和部分未反应单体除到体系外,进行缩聚反应。

[0227] 该卧式搅拌反应器9a是卧式高粘度液处理装置,其具有1根或2根以上的水平的旋转轴,在该水平旋转轴上设置有圆板型、车轮型、桨型、棒型、窗框型等搅拌桨的1种搅拌桨或2种以上组合的搅拌桨,每个旋转轴设置至少2段以上,通过该搅拌桨搅起或推开反应溶液,进行反应溶液的表面更新,本说明书中,上述“反应溶液的表面更新”这一用语表示液表面的反应溶液与液表面下部的反应溶液交替的意思。如此,本发明使用的卧式搅拌反应器

是具有水平轴和大致以直角安装于该水平轴的相互不连续的搅拌桨的装置,与挤出机不同,其不具有螺杆部分。本发明的方法(I)中,优选使用至少1台这样的卧式搅拌反应器。

[0228] 上述第2段缩聚工序中的反应温度通常为210~280℃、优选为220~260℃的范围,反应压力通常为13.3kPa~1.3Pa、优选为1kPa~1.3Pa、更优选为500Pa~10Pa。

[0229] 本发明的方法(I)中使用的卧式搅拌反应器在装置结构上其滞留(ホールドアップ)大于双螺杆排气式挤出机,因此能够通过延长反应混合物的停留时间来降低反应条件(特别是温度),能够获得色调进一步得到改良、机械性能优异的聚碳酸酯。

[0230] 在该第2段缩聚工序中获得比浓粘度为0.20~1.70dl/g、优选为0.35~1.60dl/g、进一步优选为0.45~1.00dl/g的聚碳酸酯。

[0231] 熔融缩聚反应期间,控制各反应器的液面高度以达到规定的平均停留时间。此处,对各反应器的平均停留时间没有特别限定,通常为30分钟~120分钟。

[0232] 需要说明的是,由各反应器上安装的冷凝管(8a、8b、8c、8d、8e)将在各反应器中伴随熔融缩聚反应产生的副产物苯酚蒸馏除到体系外。

[0233] 如此,本实施方式中,在图1所示的连续制造装置中,在5台反应器的内温和压力达到规定的数值后,经由预热器连续供给原料混合熔融液和催化剂,引发基于酯交换反应的熔融缩聚。

[0234] 因此,引发熔融缩聚后,各反应器中聚合反应液的平均停留时间与稳定运转时为同等。其结果,聚合反应液不经受不必要的热历史,所得到的聚碳酸酯树脂中产生的结晶化异物、凝胶或焦沉积(ヤケ)等异物会降低。而且色调也变得良好。

[0235] [本发明的聚碳酸酯的制造方法(II)]

[0236] 本发明的方法(II)与本发明的方法(I)相同,调制上述二羟基化合物和碳酸二酯的混合熔融液(原料调制工序),在聚合催化剂的存在下,使用2台以上的反应器,以多阶段在熔融状态下对这些化合物进行缩聚反应(缩聚工序),由此制造聚碳酸酯。

[0237] 反应方式可以是分批式、连续式、或者分批式与连续式的组合的任意方式。并且,反应器使用两台以上的立式搅拌反应器(第1段缩聚工序)和跟随其后的至少1台卧式搅拌反应器(第2段缩聚工序)。通常,这些反应器串联设置,连续地进行处理。

[0238] 第1段、第2段的缩聚工序后,停止反应,还可以适当追加如下工序:将聚合反应液中的未反应原料和反应副产物脱挥除去的工序;添加热稳定剂、防粘剂、着色剂等工序;将所得到的聚碳酸酯形成为规定粒径的颗粒的工序等。

[0239] 下面对制造方法的各工序进一步具体地说明。

[0240] (原料调制工序)

[0241] 对于用作聚碳酸酯的原料的上述二羟基化合物和碳酸二酯,通常在氮、氩等惰性气体的气氛下使用分批式、半间歇式或连续式的搅拌槽型装置调制成原料混合熔融液。对于熔融混合的温度,例如作为二羟基化合物使用异山梨醇和脂环式二羟基化合物、作为碳酸二酯使用碳酸二苯酯的情况下,通常从90℃~180℃、优选100℃~120℃的范围中选择。

[0242] (第1段缩聚工序)

[0243] 首先,熔融条件下将上述二羟基化合物与碳酸二酯的混合物供给至具有垂直旋转轴和安装于该垂直旋转轴的搅拌桨的立式反应器中,通常于140℃~280℃的温度进行缩聚反应,得到比浓粘度为0.03~0.40dl/g的聚碳酸酯。

[0244] 该反应以通常为1槽以上、优选为2槽~6槽的多槽方式连续进行。反应温度优选为180℃~260℃、特别优选为180℃~240℃,压力为常压~1.3Pa。多槽方式的连续反应的情况下,优选依次升高各槽的温度、依次降低各槽的压力。

[0245] 平均停留时间通常为0.1~10小时、优选为0.5~5小时、更优选0.5~3小时。并且,比浓粘度优选为0.03~0.40dl/g、更优选为0.03~0.38dl/g。

[0246] (第2段缩聚工序)

[0247] 接着,将第1段缩聚工序中得到的聚碳酸酯供给到卧式搅拌反应器(具有水平旋转轴和大致以直角安装于该水平旋转轴的相互不连续的搅拌桨,并且,当水平旋转轴的长度为L、搅拌桨的旋转直径为D时,L/D为1~15),于210℃~280℃的温度进行缩聚反应,得到比浓粘度为0.20~1.70dl/g的聚碳酸酯。

[0248] 该反应以通常为1台以上、优选为1~3台的卧式搅拌反应器连续进行。卧式反应器的L/D优选为2~14。并且,反应温度优选为220~270℃、更优选为220~260℃,压力通常为13.3kPa~1.3Pa、优选为1kPa~1.3Pa,平均停留时间通常为0.1~10小时、优选为0.5~5小时、更优选为0.5~3小时。并且,比浓粘度优选为0.35~1.60dl/g、更优选为0.45~1.00dl/g。

[0249] 多槽方式的各反应器中,为了更有效地将随着缩聚反应的进行而产生的副产物苯酚除到体系外,优选在上述的反应条件内,阶段性地设定为更高温、更高真空。但是,为了防止所得到的聚碳酸酯的色调等品质降低,优选尽量设定为低温、短停留时间。

[0250] 以多槽方式进行缩聚工序的情况下,如上所述,设置包括立式搅拌反应器的两台以上的反应器,增大聚碳酸酯树脂的平均分子量(比浓粘度)。

[0251] 此处,立式反应器、其搅拌桨的形式、卧式搅拌反应器、其搅拌桨的形式等与本发明的方法(I)相同。

[0252] 另外,用于上述二羟基化合物与碳酸二酯化合物的缩聚的聚合催化剂通常预先制备成水溶液。对催化剂水溶液的浓度没有特别限定,根据催化剂在水中的溶解度调整为任意的浓度。并且,也可以选择丙酮、醇、甲苯、苯酚等其他溶剂代替水。

[0253] 对用于溶解催化剂的水性状没有特别限定,只要所含有的杂质的种类以及浓度在一定程度即可,通常优选使用蒸馏水、去离子水等。

[0254] (制造装置)

[0255] 接下来,基于附图对本发明的方法(II)的一例进行具体说明。

[0256] 图2是显示本发明的方法(II)中使用的聚碳酸酯的制造装置的一例的图。图2所示的制造装置中,经过调制作为原料的上述二羟基化合物和碳酸二酯化合物的原料调制工序(图2的“原料调制工序”);和熔融状态下用2台以上的反应器对这些原料进行缩聚反应的第1段、第2段缩聚工序,制造聚碳酸酯。

[0257] 其后,停止反应,经过将聚合反应液中的未反应原料和反应副产物脱挥除去的工序(未图示);添加热稳定剂、防粘剂、着色剂等工序(未图示);将聚碳酸酯形成为规定粒径的颗粒的工序(未图示)后,成型为聚碳酸酯的颗粒。

[0258] 原料调制工序中设有原料混合槽2a和将调制好的原料供给至缩聚工序的原料供给泵4a。原料混合槽2a中分别设有锚式搅拌桨3a。

[0259] 并且,向原料混合槽2a中,由供给口1a-1以熔融状态供给作为碳酸二酯的碳酸二

苯酯(DPC),由供给口1b、1c以熔融状态分别供给作为二羟基化合物的异山梨醇和脂环式二羟基化合物,与熔融的DPC混合。

[0260] 接着,在缩聚工序中设有串联连接的第1立式搅拌反应器6a、第2立式搅拌反应器6b、第3立式搅拌反应器6c和第4立式搅拌反应器6d、以及串联连接在第4立式搅拌反应器6d的后段的第5卧式搅拌反应器9a。

[0261] 第1立式搅拌反应器6a、第2立式搅拌反应器6b和第3立式搅拌反应器6c中分别设有Maxblend桨7a、7b、7c。第4立式搅拌反应器6d中设有双螺旋带状叶轮7d。并且,第5卧式搅拌反应器9a中设有搅拌桨10a。

[0262] 需要说明的是,5台反应器上分别安装有用于将缩聚反应生成的副产物等排出的冷凝管8a、8b、8c、8d、8e。冷凝管8a、8b、8c、8d、8e分别与冷凝器81a、81b、81c、81d、81e连接,并且,各反应器通过减压装置82a、82b、82c、82d、82e保持在规定的减压状态。

[0263] 图2所示的制造装置中,将氮气气氛下于规定的温度调制的DPC熔融液与氮气气氛下量取的异山梨醇和脂环式二羟基化合物的熔融液分别由供给口1a-1与供给口1b、1c向原料混合槽2a中连续供给。

[0264] 接着,将原料混合熔融液经由原料供给泵4a连续地供给至第1立式搅拌反应器6a。另外,作为催化剂,由原料混合熔融液的输送配管途中的催化剂供给口5a连续地供给水溶液状的碳酸铯。

[0265] 第1立式搅拌反应器6a中,在氮气气氛下,在例如温度200℃、压力13.3kPa(100Torr)的条件下,保持Maxblend桨7a的转速为160rpm,从冷凝管8a蒸馏除去副产物苯酚的同时,保持液面高度恒定,以使平均停留时间为60分钟,进行缩聚反应。

[0266] 然后,从第1立式搅拌反应器6a排出的聚合反应液接着依次连续地供给至第2立式搅拌反应器6b、第3立式搅拌反应器6c、第4立式搅拌反应器6d、第5卧式搅拌反应器9a,进行缩聚反应。对于各反应器中的反应条件,随着缩聚反应的进行而分别设定为高温、高真空、低搅拌速度。缩聚反应期间,控制液面高度,以使各反应器中的平均停留时间为例如60分钟左右,另外,在各反应器中,由冷凝管8b、8c、8d、8e蒸馏出副产物苯酚。

[0267] 需要说明的是,本实施方式中,从分别安装于第1立式搅拌反应器6a和第2立式搅拌反应器6b的冷凝器81a、81b连续地液化回收苯酚等副产物。基于易于控制原料摩尔比的原因,优选81a、81b各自分为2个以上的冷凝器,使距反应器最近的冷凝器中冷凝出的馏出物的一部分或全部回流至第1立式搅拌反应器6a、第2立式搅拌反应器6b。并且,在分别安装于第3立式搅拌反应器6c、第4立式搅拌反应器6d和第5卧式搅拌反应器9a的冷凝器81c、81d、81e的下游侧设有冷阱(未图示),连续地固化回收副产物。

[0268] (连续制造装置中的熔融缩聚的引发)

[0269] 本实施方式中,二羟基化合物与碳酸二酯的基于酯交换反应的熔融缩聚按照以下顺序引发。

[0270] 首先,在图2所示的连续制造装置中,分别将串联连接的5台反应器(第1立式搅拌反应器6a、第2立式搅拌反应器6b、第3立式搅拌反应器6c、第4立式搅拌反应器6d、第5卧式搅拌反应器9a)预先设定为适于基于酯交换反应的熔融缩聚的内温和压力。

[0271] 此处,对各反应器的内温和压力没有特别限定,通常为如下条件。

[0272] (第1立式搅拌反应器6a)

[0273] 内温:150℃~250℃、压力:常压~13.3kPa

[0274] (第2立式搅拌反应器6b)

[0275] 内温:180℃~250℃、压力:70kPa~10kPa

[0276] (第3立式搅拌反应器6c)

[0277] 内温:220℃~270℃、压力:10kPa~0.1kPa

[0278] (第4立式搅拌反应器6d)

[0279] 内温:220℃~270℃、压力:1000Pa~1Pa

[0280] (第5卧式搅拌反应器9a)

[0281] 内温:220℃~270℃、压力:500Pa~1Pa

[0282] 然后,在原料混合槽2a中,在氮气气氛下将上述二羟基化合物和碳酸二酯以规定的摩尔比混合,得到原料混合熔融液。

[0283] 接着,当上述5台反应器的内温和压力达到各自的设定值的-5%~+5%的范围内后,将在原料混合槽2a中另行调制的原料混合熔融液连续供给至第1立式搅拌反应器6a内。并且,在原料混合熔融液供给开始的同时,由催化剂供给口5a向第1立式搅拌反应器6a内连续供给催化剂,引发基于酯交换反应的熔融缩聚。

[0284] 在进行熔融缩聚的第1立式搅拌反应器6a中,保持聚合反应液的液面高度在一定程度并达到规定的平均停留时间。作为保持第1立式搅拌反应器6a内的液面高度恒定的方法,通常可以举出在液面等处检测液面高度的同时控制槽底部的设于聚合物排出管线上的阀(未图示)的开度的方法。

[0285] 此处,对第1立式搅拌反应器6a中的平均停留时间没有特别限定,通常为30分钟~120分钟。

[0286] 然后,聚合反应液由第1立式搅拌反应器6a的槽底排出,接着依次连续地供给至第2立式搅拌反应器6b、第3立式搅拌反应器6c、第4立式搅拌反应器6d。该第1缩聚反应工序中得到比浓粘度优选为0.03~0.40dl/g、更优选为0.05~0.40dl/g的聚碳酸酯。

[0287] 从得到的聚碳酸酯的色调的方面出发,对于构成反应装置的机器、配管等构成部件与原料单体或聚合液接触的部分(下文中称为“接液部”)的表面材料,优选其以占据接液部的总表面积的至少90%以上的比例由镍含量10重量%以上的不锈钢、玻璃、镍、钼、铬、特氟龙(注册商标)之中的1种或2种以上构成。本发明中,接液部的表面材料由上述物质构成即可,也可以使用上述物质与其他物质粘在一起的材料或上述物质镀覆在其他物质上的材料等作为表面材料。

[0288] (第2段缩聚反应工序)

[0289] 然后,将上述第1段缩聚反应工序得到的聚碳酸酯供给到卧式搅拌反应器9a(具有水平旋转轴和大致以直角安装于该水平旋转轴的相互不连续的搅拌桨,并且,当水平旋转轴的长度为L、搅拌桨的旋转直径为D时,L/D为1~15)中,在后述的适于进行第2段缩聚反应的温度-压力条件下,通过冷凝管8e将副产物苯酚和部分未反应单体除到体系外,进行缩聚反应。

[0290] 该卧式搅拌反应器9a是卧式高粘度液处理装置,其具有1根或2根以上的水平的旋转轴,在该水平旋转轴上设置有圆板型、车轮型、桨型、棒型、窗框型等搅拌桨的1种桨或2种以上组合的桨,每个旋转轴设置至少2段以上,通过该搅拌桨搅起或推开反应溶液,进行反

应溶液的表面更新,本说明书中,上述“反应溶液的表面更新”这一用语表示液表面的反应溶液与液表面下部的反应溶液交替的意思。如此,本发明使用的卧式搅拌反应器是具有水平轴和大致以直角安装于该水平轴的相互不连续的搅拌桨的装置,与挤出机不同,其不具有螺杆部分。本发明的方法(II)中,使用至少1台这样的卧式搅拌反应器。

[0291] 上述第2段缩聚反应中的反应温度通常为 $210\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $220\sim 260^{\circ}\text{C}$ 的范围,并且压力通常为 $13.3\text{kPa}\sim 1.3\text{Pa}$ 、优选为 $1\text{kPa}\sim 1.3\text{Pa}$ 、更优选为 $500\text{Pa}\sim 1\text{Pa}$ 。

[0292] 本发明的方法(II)中使用的卧式搅拌反应器在装置结构上其滞留大于双螺杆排气式挤出机,因此能够通过延长反应混合物的停留时间来降低反应条件(特别是温度),能够获得色调进一步得到改良、机械性能优异的聚碳酸酯。

[0293] 该第2缩聚反应工序中获得比浓粘度通常为 $0.2\sim 1.70\text{dl/g}$ 、优选为 $0.35\sim 1.60\text{dl/g}$ 、更优选为 $0.45\sim 1.00\text{dl/g}$ 的聚碳酸酯。

[0294] 熔融缩聚反应期间,控制各反应器的液面高度以达到规定的平均停留时间。此处,对各反应器的平均停留时间没有特别限定,通常为30分钟 $\sim$ 120分钟。

[0295] 需要说明的是,由各反应器中安装的冷凝管(8a、8b、8c、8d、8e)将在各反应器中伴随熔融缩聚反应的产生的副产物苯酚蒸馏除到体系外。

[0296] 本实施方式中,在图2所示的连续制造装置中,优选在全部反应器的内温和压力达到规定的数值后,连续地供给原料混合熔融液和催化剂,引发基于酯交换反应的熔融缩聚。

[0297] 因此,引发熔融缩聚后,各反应器中聚合反应液的平均停留时间与稳定运转时为同等。其结果,聚合反应液不经历不必要的热历史,所得到的聚碳酸酯树脂中产生的结晶化异物、凝胶或焦沉积等异物会降低。而且色调也变得良好。

[0298] 本发明的方法中,以熔融聚合法制造聚碳酸酯时,为了防止着色,可以在聚合时添加磷酸化合物、亚磷酸化合物或它们的金属盐。

[0299] 作为磷酸化合物,适宜使用磷酸三甲酯、磷酸三乙酯等磷酸三烷基酯的一种或两种以上。这些化合物优选以相对于反应所用的全部二羟基化合物为 $0.0001\text{摩尔}\%\sim 0.005\text{摩尔}\%$ 的量添加,更优选以 $0.0003\text{摩尔}\%\sim 0.003\text{摩尔}\%$ 的量添加。磷酸化合物的添加量低于上述下限时,防着色的效果小,高于上述上限时,有时导致浊度变高,反而会促进着色或降低耐热性。

[0300] 添加亚磷酸化合物时可以任意选择使用下述所示的热稳定剂。

[0301] 特别是适宜使用亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三壬基苯基酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯的一种或两种以上。

[0302] 这些亚磷酸化合物优选以相对于反应所用的全部二羟基化合物为 $0.0001\text{摩尔}\%\sim 0.005\text{摩尔}\%$ 的量添加,更优选以 $0.0003\text{摩尔}\%\sim 0.003\text{摩尔}\%$ 的量添加。亚磷酸化合物的添加量低于上述下限时,防着色的效果小,高于上述上限时,有时导致浊度变高,反而会促进着色或降低耐热性。

[0303] 也可以将磷酸化合物和亚磷酸化合物或它们的金属盐合用来进行添加,此时的添加量以磷酸化合物和亚磷酸化合物或它们的金属盐的总量计,优选为如前所述的、相对于全部二羟基化合物为 $0.0001\text{摩尔}\%\sim 0.005\text{摩尔}\%$,进一步优选为 $0.0003\text{摩尔}\%\sim 0.003\text{摩尔}\%$ 。该添加量低于上述下限时,防着色的效果小,高于上述上限时,有时导致浊度变高,反

而会促进着色或降低耐热性。

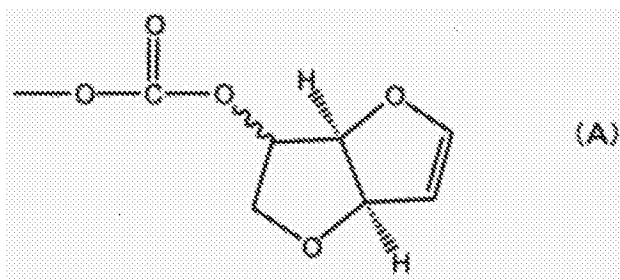
[0304] 另外,作为磷酸化合物、亚磷酸化合物的金属盐,优选它们的碱金属盐和锌盐,特别优选锌盐。并且,这些磷酸锌盐中优选长链烷基磷酸锌盐。

[0305] 上述的本发明的方法是用于获得本发明的聚碳酸酯的实施方式的代表例,本发明的聚碳酸酯不限于以上述方法获得的聚碳酸酯。

[0306] 本发明的聚碳酸酯有时含有由于聚合反应中的热历史所生成的甲酸。甲酸的PKa值小,其不仅腐蚀反应装置(特别是排气管、冷凝器、冷阱、真空泵等),若包含在最终获得的制品颗粒中,则会导致注射成型时的模具或成型膜、片时的冷却辊等的腐蚀,因此,本发明的聚碳酸酯的甲酸含量通常小于5重量ppm,特别优选为3重量ppm以下。制品聚合物中的甲酸可以通过在进一步低温、短时间、高真空的条件下进行聚合反应而降低,本发明的方法中使用的卧式反应器能够增大蒸发界面积,提高表面更新性,因此能够减少聚合物中所含有的甲酸。其中,聚合物中所含有的甲酸可以用实施例的项中记载的方法来定量。

[0307] 本发明的聚碳酸酯的末端有时 would 存在副反应(可能是分子内脱水反应)生成的双键,特别是以上述通式(1)表示的二羟基化合物作为至少一种单体成分的情况下,会存在据认为是该单元脱水生成的以下述结构式(A)表示的具有双键的末端。

[0308]



[0309] 这样的双键成为不希望的分枝反应的基点或导致着色,因此优选本发明的聚碳酸酯的上述末端双键浓度为10 μ eq/g以下、更优选8 μ eq/g以下、特别优选5 μ eq/g以下。该副反应可以通过在进一步低温、短时间、高真空的条件下进行聚合反应而降低,卧式反应器的使用能够增大蒸发界面积,提高表面更新性,由于是在进一步低温、短时间的条件下进行聚合反应,因此对这种末端双键的降低是有效的。其中,末端双键浓度可以如实施例的项中记载的那样通过¹H-NMR来定量。

[0310] 对本发明的聚碳酸酯的末端苯基浓度没有特别限制,但过少时,聚合反应的速度变小,结果不仅需要增加催化剂或施加多余的热历史,而且热滞留时的着色变大,特别是会导致成型时品质的恶化,因此通常优选为30 μ eq/g以上、更优选50 μ eq/g以上、特别优选80 μ eq/g以上。并且,末端苯基浓度过大时也具有聚合速度变小的倾向,结果导致热历史的增加,导致聚物品质的恶化,因此末端苯基浓度优选为200 μ eq/g以下、更优选为150 μ eq/g以下、尤其优选为120 μ eq/g以下。

[0311] 控制末端苯基浓度时,不仅要准确地调合作为原料的二羟基化合物与碳酸二酯的摩尔比,重要的是,在初期的反应槽中设置回流冷却器以抑制与单体的挥散相伴的摩尔比变动或是最小限度地减少热历史以抑制副反应所致的末端苯基浓度的变动。卧式反应器的使用能够增大蒸发界面积,提高表面更新性,因此对抑制副反应中末端苯基浓度的变动是有效的。其中,末端苯基浓度可以如实施例的项中记载的那样通过¹H-NMR来定量。

[0312] 本发明的聚碳酸酯含有微量的由聚合反应产生的副产物苯酚,最终得到的制品颗

粒中苯酚含量多时,会导致成型时的异味、着色,因此苯酚含量通常为500重量ppm以下、优选为300重量ppm以下、更优选为100重量ppm以下、特别优选为50重量ppm以下。在分批式的聚合反应中降低苯酚是困难的,但本发明所述的卧式反应器的使用能够增大蒸发界面积,提高表面更新性,因此对于减少残留苯酚是有效的。并且,也可以在聚合反应终止后通过利用单螺杆或双螺杆挤出机进行脱挥处理来减少苯酚。残留苯酚含量可以如实施例中记载那样通过液相色谱法来定量。

[0313] 对于本发明的聚碳酸酯的粘度,以比浓粘度计,通常为0.20dl/g以上、优选为0.40dl/g以上、更优选为0.42dl/g以上,并且通常为2.00dl/g以下、优选为1.60dl/g以下、特别优选为1.00dl/g以下。该聚碳酸酯的比浓粘度极低时,则成型为透镜等时的机械强度弱。并且,聚碳酸酯的比浓粘度变大时,则成型时的流动性降低,存在循环特性降低、成型品的双折射率容易变大的倾向。

[0314] 并且,本发明的聚碳酸酯的阿贝值优选为50以上、特别优选为55以上。该值越大,折射率的波长分散越小,在例如以单透镜的方式使用时的色差变小,易于得到更鲜明的图像。阿贝值越小,折射率的波长分散越大,在以单透镜的方式使用,色差变大,图像模糊的程度变大。因此,阿贝值越大越优选,对其上限没有特别限定。

[0315] 并且,本发明的聚碳酸酯的5%热失重温度优选为340℃以上、更优选为345℃以上。5%热失重温度越高,则热稳定性越高,能耐受更高温度下的使用。并且也可以提高制造温度,能进一步扩宽制造时的控制幅度,因此变得易于制造。5%热失重温度越低,则热稳定性越低,难以在高温下使用。并且,制造时的控制容许幅度变窄而难以制作。因此,对5%热失重温度的上限没有特别限定,越高越好,以共聚物的分解温度为上限。

[0316] 并且,本发明的聚碳酸酯的光弹性系数优选为 $-20 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以上、更优选为 $-10 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以上,并且优选为 $40 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下、更优选为 $20 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下。例如,制造光学膜时,如果光弹性系数的值大,则以熔融挤出和溶液浇注法等制成的膜的相位差的值变大,对该膜拉伸时,张力的微小的偏差会导致膜面内的相位差的偏差更大。并且,在贴合这样的相位差膜的情况下,不仅贴合时的张力会导致所期望的相位差偏移,而且贴合后的偏振片的收缩等会导致相位差值易于变化。光弹性系数越小,相位差的偏差越小。

[0317] 并且,本发明的聚碳酸酯的悬臂梁冲击强度优选为30J/m²以上。悬臂梁冲击强度越大,成型体的强度越高,越不易破裂,因此对上限没有特别限定。

[0318] 并且,本发明的聚碳酸酯优选在110℃下的每单位面积的除苯酚成分以外的产气量(以下有时简称为“产气量”)为5ng/cm²以下,并且,更优选源于通式(1)表示的二羟基化合物以外的二羟基化合物的产气量为0.5ng/cm²以下。该产气量越少,则越能够应用于不希望受到产生的气体的影响的用途,例如保存半导体等电子部件的用途、建筑物的内装材料用途、家电制品等的壳体等。

[0319] 其中,本发明的聚碳酸酯的阿贝值、5%热失重温度、光弹性系数、悬臂梁冲击强度、产气量的测定方法具体如后述的实施例的项中所示。

[0320] 并且,本发明的聚碳酸酯在进行差示扫描热量测定(DSC)时得到单一的玻璃化转变温度,但通过调整通式(1)表示的二羟基化合物与脂环式二羟基化合物的种类和配比,也可以根据用途将该玻璃化转变温度在例如约45℃~约155℃进行调整,得到具有约45℃~约155℃的任意的玻璃化转变温度的聚合物。

[0321] 例如,在需要柔软性的膜用途中,聚碳酸酯的玻璃化转变温度优选调整为45℃以上(例如45~100℃),在要求某种程度的耐热性的瓶和包装件的成型体用途中,聚碳酸酯的玻璃化转变温度优选调整为90℃以上(例如90~130℃)。进而,玻璃化转变温度为120℃以上时,适于透镜用途。即,只要具有这样的玻璃化转变温度,则在温度85℃、相对湿度85%这样的高温高湿度下也不易发生变形,透镜表面精度的偏差小,因而是理想的。

[0322] 并且,可以在本发明的聚碳酸酯中混合热稳定剂以防止成型时等的分子量降低和色调恶化。

[0323] 作为所述热稳定剂,可以举出亚磷酸、磷酸、亚膦酸、膦酸和它们的酯等。具体可以举出例如亚磷酸三苯酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、亚磷酸三癸酯、亚磷酸三辛酯、三(十八烷基)亚磷酸酯、二癸基单苯基亚磷酸酯、二辛基单苯基亚磷酸酯、二异丙基单苯基亚磷酸酯、单丁基二苯基亚磷酸酯、单癸基二苯基亚磷酸酯、单辛基二苯基亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、双(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、磷酸三丁酯、磷酸三乙酯、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯、二苯基单邻联苯基磷酸酯、磷酸二丁酯、磷酸二辛酯、磷酸二异丙酯、4,4'-亚联苯基二次膦酸四(2,4-二叔丁基苯基)酯、苯膦酸二甲酯、苯膦酸二乙酯、苯膦酸二丙酯等。其中,优选使用三(壬基苯基)亚磷酸酯、磷酸三甲酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯以及苯膦酸二甲酯等。

[0324] 这些热稳定剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0325] 在熔融聚合时添加的添加量的基础上可以进一步追加混合所述热稳定剂。即,混合适当量的亚磷酸化合物、磷酸化合物,得到聚碳酸酯后,用后面描述的混合方法进一步混合亚磷酸化合物,则可以避免聚合时的浊度增高、着色以及耐热性的降低,可以混合更多的热稳定剂,可以防止色调的恶化。

[0326] 聚碳酸酯为100重量份时,这些热稳定剂的混合量优选为0.0001~1重量份,更优选为0.0005~0.5重量份,进一步优选为0.001~0.2重量份。

[0327] 另外,也可以为了抗氧化在本发明的聚碳酸酯中混合通常已知的抗氧化剂。

[0328] 作为所述抗氧化剂,可以举出例如季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)、甘油-3-硬脂基硫代丙酸酯、三甘醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、N,N-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺)、3,5-二叔丁基-4-羟基-苄基膦酸酯二乙基酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、4,4'-亚联苯基二次膦酸四(2,4-二叔丁基苯基)酯、3,9-双{1,1-二甲基-2-[β-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰基氧基]乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷等中的一种或两种以上。

[0329] 以聚碳酸酯为100重量份时,这些抗氧化剂的混合量优选为0.0001~0.5重量份。

[0330] 另外,在不损害本发明的目的的范围内,也可以在本发明的聚碳酸酯中混合防粘剂,以进一步提高熔融成型时从模具脱离的防粘性。

[0331] 作为所述防粘剂,可以举出一元醇或多元醇的高级脂肪酸酯、高级脂肪酸、石蜡、蜂蜡、烯烃系蜡、含有羧基和/或羧酸酐基的烯烃系蜡、硅油、有机聚硅氧烷等。

[0332] 作为高级脂肪酸酯,优选碳原子数为1~20的一元醇或多元醇与碳原子数为10~30的饱和脂肪酸的部分酯或全酯。作为所述一元醇或多元醇与饱和脂肪酸的部分酯或全酯,可以举出硬脂酸单甘油酯、硬脂酸二甘油酯、硬脂酸三甘油酯、硬脂酸单山梨糖醇酯、硬脂酸硬脂酯、山嵛酸单甘油酯、山嵛酸二十二酯、季戊四醇单硬脂酸酯、季戊四醇四硬脂酸酯、季戊四醇四壬酸酯、丙二醇单硬脂酸酯、硬脂酸十八酯、棕榈酸棕榈酯、硬脂酸丁酯、月桂酸甲酯、棕榈酸异丙酯、联苯酸联苯酯(ビフェニルビフェネート)、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、硬脂酸-2-乙基己酯等。

[0333] 其中,优选使用硬脂酸单甘油酯、硬脂酸三甘油酯、季戊四醇四硬脂酸酯、山嵛酸二十二酯。

[0334] 作为高级脂肪酸,优选碳原子数为10~30的饱和脂肪酸。作为所述脂肪酸,可以举出十四酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、山嵛酸等。

[0335] 这些防粘剂可以单独使用一种,也可以两种以上混合使用。

[0336] 以聚碳酸酯为100重量份时,所述防粘剂的混合量优选为0.01~5重量份。

[0337] 另外,在不损害本申请的发明目的范围内,可以在本发明的聚碳酸酯共聚物中混合光稳定剂。

[0338] 作为所述光稳定剂,可以举出例如2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟苯基)-5-氯苯并三唑、2-(5-甲基-2-羟苯基)苯并三唑、2-[2-羟基-3,5-双(α , α -二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、2,2'-亚甲基双(4-枯基-6-苯并三唑苯基)、2,2'-对亚苯基双(1,3-苯并噁嗪-4-酮)等。

[0339] 这些光稳定剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0340] 以聚碳酸酯为100重量份时,所述光稳定剂的混合量优选为0.01~2重量份。

[0341] 并且,可以在本发明的聚碳酸酯中混合上蓝剂以消除聚合物或紫外线吸收剂所致的透镜泛黄。作为上蓝剂,只要是可以用于聚碳酸酯树脂的物质就可以使用,而没有特别的要求。一般来说,蒽醌系染料由于容易获得而优选。

[0342] 作为具体的上蓝剂,可以举出例如通用名为溶剂紫13[CA.No(染料索引号)60725]、通用名为溶剂紫31[CA.No68210]、通用名为溶剂紫33[CA.No60725]、通用名为溶剂蓝94[CA.No61500]、通用名为溶剂紫36[CA.No68210]、通用名为溶剂蓝97[拜耳社制造的“Macrolex Violet RR”]和通用名为溶剂蓝45[CA.No61110]的代表例。

[0343] 这些上蓝剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0344] 以聚碳酸酯为100重量份时,这些上蓝剂通常以 $0.1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4}$ 重量份的比例混合。

[0345] 本发明的聚碳酸酯与上述那样的各种添加剂的混合有如下方:例如用转鼓混合机、V型混合机、超级混合器(SUPER MIXER)、垂直螺旋混合机(NAUTA MIXER)、班伯里混炼机、开炼机、挤出机等进行混合的方法;或者将上述各成分溶解在例如二氯甲烷等通用良溶剂中以溶解状态进行混合的溶液混合方法等,对此没有特别限定,只要是通常使用的聚合物混合方法,则可以使用任何方法。

[0346] 可以将如此得到的聚碳酸酯或在其中添加各种添加剂或其他树脂而形成的聚碳

酸酯的组合物直接或利用熔融挤出机暂时制成粒状,然后用注射成型法、挤出成型法、压塑成型法等通常已知的方法制成各种成型物,例如膜、片、瓶、容器;照相机镜头、瞄准透镜、CCD、CMOS用透镜等透镜;用于液晶、等离子体显示屏等的相位差膜、扩散片、偏振光膜等的光学用膜;光盘、光波导等其他光学材料或光学部件。

[0347] 为了提高聚碳酸酯的混合性并获得稳定的防粘性和各种物性,熔融挤出中优选使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机。使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机的方法不使用溶剂等,对环境的负荷小,从生产率的方面考虑也适宜使用。

[0348] 挤出机的熔融混炼温度取决于聚碳酸酯的玻璃化转变温度。聚碳酸酯的玻璃化转变温度低于90℃的情况下,挤出机的熔融混炼温度通常为130℃~250℃、优选为150~240℃。熔融混炼温度低于130℃时,聚碳酸酯的熔融粘度变高,对挤出机的负荷增大,生产率降低。熔融混炼温度高于250℃时,聚碳酸酯的熔融粘度变低,难以获得颗粒,生产率降低。

[0349] 并且,聚碳酸酯的玻璃化转变温度为90℃以上的情况下,挤出机的熔融混炼温度通常为200~300℃、优选为220℃~260℃。熔融混炼温度低于200℃时,聚碳酸酯的熔融粘度变高,对挤出机的负荷增大,生产率降低。熔融混炼温度高于300℃时,易引起聚碳酸酯的劣化,聚碳酸酯的颜色发生黄变,或由于分子量降低而使强度降低。

[0350] 使用挤出机的情况下,为了防止挤出时聚碳酸酯的焦沉积和异物的混入,优选设置过滤器。过滤器的除去异物的大小(网孔)取决于所要求的光学精度,优选为100μm以下。特别是在不希望混入异物的情况下,优选为40μm以下,更优选为20μm以下,进一步不希望混入异物的情况下优选为10μm以下。

[0351] 为了防止挤出后的异物混入,优选在洁净室中实施聚碳酸酯的挤出。

[0352] 并且,将挤出的聚碳酸酯冷却制成片屑时,优选使用空气冷却、水冷等冷却方法。空气冷却时使用的空气优选使用预先经HEPA过滤器等除去了空气中的异物的空气,以防止空气中的异物的再附着。使用水冷时,优选使用经离子交换树脂等除去了水中的金属成分并进而用过滤器除去了水中的异物的水。所用的过滤器的大小(网孔)有多种,优选10~0.45μm的过滤器。

[0353] 根据需要,利用了挤出机的脱挥工序和混炼工序也可以与卧式搅拌反应器连接后连续地实施。

[0354] 使用本发明的聚碳酸酯进行透镜的成型时,注射成型机或注射压缩成型机是适宜的,作为此时的成型条件,特别重要的是模具表面温度和树脂温度。因聚碳酸酯的组成和分子量等的不同,这些成型条件不能一概而论,模具表面温度优选为30℃~170℃,并且,此时的树脂温度以设定为220℃~290℃为宜。模具表面温度低于30℃的情况下,具有树脂的流动性和转印性都会变差、注射成型时残留有应力变形、双折射率变大的倾向,并且,模具温度高于170℃的情况下,虽然转印性良好,但脱模时容易变形。另外,树脂温度高于290℃的情况下,容易引发树脂的分解,导致成型品的强度降低和着色。并且,成型周期也会延长,是不经济的。

[0355] 由本发明的聚碳酸酯成型光学材料、光学部件的情况下,从原料的投入工序开始,到聚合工序和将所得到的共聚物挤出到冷介质中制成粒状、片状、膜状的工序中,优选注意避免混入尘埃等。对于该清洁度,通常在用于CD的情况下,以JIS-B9920规定的清洁度为6级,在用于更高密度的信息记录时,清洁度为5级以下。

[0356] 本发明的聚碳酸酯可以特别适宜地用于例如以液晶显示屏所代表的相位差膜、视角扩大膜、起偏镜保护膜、棱镜片、扩散片、反射片、表面反射防止膜等部件用膜/片；制造工序中使用的剥离膜、保护膜等光学用膜。

[0357] 本发明的聚碳酸酯也可以用作将片、光盘、光学材料、光学部件、染料、电荷转移剂等固定化的粘结剂。

[0358] 本发明的聚碳酸酯也可以与例如芳香族聚碳酸酯、芳香族聚酯、脂肪族聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯、聚烯烃、丙烯酸、无定形聚烯烃、ABS、AS等合成树脂；聚乳酸、聚丁二酸丁二醇酯等生物降解性树脂；橡胶等中的一种或两种以上混炼，制成聚合物合金使用。这些聚合物合金也可以作为本发明的共聚物的组合物使用。

[0359] 实施例

[0360] 以下通过实施例更详细地说明本发明，但只要不超出其要点，本发明不受以下实施例的限定。

[0361] 以下通过下述方法对异山梨醇、聚碳酸酯的物性以及特性进行评价。

[0362] (1)折射率和阿贝值

[0363] 使用阿贝折射仪(Atago社制造的“DR-M4”)并利用波长656nm(C线)、589nm(d线)、546nm(e线)和486nm(F线)的干涉滤光器测定各波长的折射率、 n_C 、 n_D 、 n_e 和 n_F 。

[0364] 对于测定试样，在160~200℃将树脂压制成型，制作厚度为80μm~500μm的膜，从所得到的膜上切下宽约8mm、长为10mm~40mm的长条，用作测定试验片。

[0365] 测定中使用1-溴萘作为界面液，于20℃进行测定。

[0366] 阿贝值 v_d 用下式计算。

[0367]
$$v_d = (1 - n_D) / (n_C - n_F)$$

[0368] 阿贝值越大，折射率的波长依存性越小，制成例如单透镜时因波长所致的焦点偏差越小。

[0369] (2)玻璃化转变温度(T_g)

[0370] 使用差示扫描量热计(METTLER社制造的“DSC822”)，以10℃/min的升温速度对约10mg试样加热并进行测定，依照JIS-K7121(1987)，将低温侧基线向高温侧延长得到直线，并在玻璃化转变的阶段状变化部分的曲线斜率最大的点引切线，求出该直线与切线的交点的温度，即外推玻璃化转变开始温度。

[0371] (3)色度

[0372] 使用色度测定仪(日本电色社制造的“300A”)，测定片屑色度。

[0373] 在玻璃池中加入规定量的片屑，以反射测定的方式进行测定，测定b值。

[0374] 该数值越小，泛黄程度越小。

[0375] (4)比浓粘度

[0376] 利用中央理化社制造的DT-504型自动粘度计，使用乌氏型粘度计并使用苯酚和1,1,2,2-四氯乙烷的1:1混合溶剂作为溶剂，于30.0℃±0.1℃的温度进行测定。将浓度精确调整为1.00g/dl。

[0377] 于120℃搅拌样品，用30分钟进行溶解，冷却后用于测定。

[0378] 根据溶剂的通过时间 t_0 、溶液的通过时间 t ，由下式：

[0379]
$$\eta_{rel} = t / t_0$$

- [0380] 求出相对粘度 η_{rel} ,根据相对粘度 η_{rel} ,由下式:
- [0381] $\eta_{sp}=(\eta-\eta_0)/\eta_0=\eta_{rel}-1$
- [0382] 求出比粘度 η_{sp} 。
- [0383] 用比粘度 η_{sp} 除以浓度 $c(g/dl)$,由下式:
- [0384] $\eta_{red}=\eta_{sp}/c$
- [0385] 求出比浓粘度(换算粘度) η_{red} 。
- [0386] 该数值越高,分子量越大。
- [0387] (5)5%热失重温度
- [0388] 使用精工电子社制造的“TG-DTA”(SSC-5200、TG/DTA220),将10mg试样置于铝制容器,在氮气气氛下(氮流量200ml/分钟)以10℃/分钟的升温速度从30℃测定到450℃,求出重量减少5%时的温度。
- [0389] 该温度越高,越不易热分解。
- [0390] (6)悬臂梁冲击强度
- [0391] 使用Custom Scientific社制造的Mini-Max注射成型机“CS-183MMX”,以温度240℃~300℃注射成型出长31.5mm、宽6.2mm、厚3.2mm的试验片,用切口机制成深度为1.2mm的缺口,从而制成试验片。
- [0392] 对该试验片使用Custom Scientific社制造的Mini-Max悬臂梁冲击试验机“CS-183TI型”测定23℃的带缺口的悬臂梁冲击强度。
- [0393] 该数值越大,耐冲击强度越大,越不易产生裂纹。
- [0394] (7)拉伸试验
- [0395] 使用上述注射成型机以240℃~300℃的温度注射成型出平行部长9mm、平行部直径1.5mm的拉伸试验片,使用Custom Scientific社制造的拉伸试验机“CS-183TE型”,在拉伸速度为1cm/分钟的条件下进行拉伸试验,分别测定出屈服伸长率、屈服拉伸强度、屈服拉伸弹性模量以及断裂伸长率。
- [0396] 各数值越大,强度、伸长率越大。
- [0397] (8)末端苯基和异山梨醇末端双键的定量
- [0398] 利用下述的方法测定¹H-NMR进行定量。
- [0399] • 样品制备
- [0400] 称量25mg~30mg聚合物,用0.7mL氘代氯仿在室温溶解。使用含有银箔稳定剂的氘代氯仿。
- [0401] • 测定条件
- [0402] 将溶解液装入外径5mm的NMR管,使用Bruker社制造的NMR(AVANCE400),以400MHz、45°脉冲、照射时间4秒、等待时间6秒、累积256次的条件进行测定。
- [0403] • 解析方法
- [0404] 设4.70ppm至4.46ppm的来源于异山梨醇主链的信号的积分值为100。然后求出2.70ppm至0.50ppm的来源于三环癸烷二甲醇(TCDDM)的主链的信号的积分值,作为积分值(1)。对该区域重合的水的积分值进行校正。
- [0405] 求出7.44ppm至7.34ppm的来源于苯基末端的信号的积分值,作为积分值(2)。求出6.63ppm至6.60ppm的来源于异山梨醇末端脱水后的结构的双键的信号的积分值,作为积分

值(3)。

[0406] 根据这些积分值,利用下式算出苯基末端基团浓度和异山梨醇双键末端的量。

[0407] 苯基末端基团浓度 = $\{(\text{积分值}(2)/2)/(100 \times \text{异山梨醇主链单元的式量} + \text{积分值}(1)/14 \times \text{TCDDM主链单元的式量} + \text{积分值}(2)/2 \times \text{苯基末端单元的式量} + \text{积分值}(3) \times \text{异山梨醇双键末端单元的式量})\} \times 10^6$ (单位: $\mu\text{eq/g}$)

[0408] 异山梨醇双键末端基团浓度 = $\{\text{积分值}(3)/(100 \times \text{异山梨醇主链单元的式量} + \text{积分值}(1)/14 \times \text{TCDDM主链单元的式量} + \text{积分值}(2)/2 \times \text{苯基末端单元的式量} + \text{积分值}(3) \times \text{异山梨醇双键末端单元的式量})\} \times 10^6$ (单位: $\mu\text{eq/g}$)

[0409] 其中,用于计算上述末端基团浓度的各单元的式量如下。

[0410] 异山梨醇主链单元的式量 = 172.14

[0411] TCDDM主链单元的式量 = 222.28

[0412] 苯基末端单元的式量 = 93.10

[0413] 异山梨醇双键末端单元的式量 = 155.13

[0414] (9)光弹性系数

[0415] <样品制作>

[0416] 将4.0g于80℃真空干燥了5小时的聚碳酸酯树脂样品利用热压机以热压温度200~250℃预热1~3分钟,其中使用了宽8cm、长8cm、厚0.5mm的隔离片,然后在压力为20MPa的条件下加压1分钟后,取出隔离片,用水管冷却式压力机以20MPa的压力加压冷却3分钟,从而制作成片材。从该片材上切下宽5mm、长20mm的样品。

[0417] <测定>

[0418] 使用由He-Ne激光器、起偏镜、补偿片、检偏镜以及光检测器构成的双折射测定装置与振动型粘弹性测定装置(Rheology社制造的DVE-3)组合的装置进行测定。(详细内容参见日本Rheology学会志Vol.19,p93-97(1991)。)

[0419] 将切出的样品固定在粘弹性测定装置上,在25℃的室温以96Hz的频率测定储能模量 E' 。同时,使射出的激光依次通过起偏镜、试样、补偿片、检偏镜,用光检测器(光电二极管)拾取,通过锁定放大器后对角频率 ω 或 2ω 的波形求出其振幅和变形相对的相位差,并求出变形光学系数 $0'$ 。此时,起偏镜和检偏镜的方向为正交,并且分别调整为相对于试样的伸长方向成 $\pi/4$ 的角度。

[0420] 使用储能模量 E' 和变形光学系数 $0'$ 通过下式求出光弹性系数 C 。

[0421] $C = 0' / E'$

[0422] (10)铅笔硬度

[0423] 测定装置使用新东科学社制造的表面测定机Tribogear TYPE14DR,基于JIS-K5600以下述条件进行测定。

[0424] 负荷750g

[0425] 测定速度30mm/min

[0426] 测定距离7mm

[0427] 铅笔使用三菱铅笔社制造的UNI。

[0428] 铅笔硬度使用4H、3H、2H、H、F、HB、B、2B、3B、4B。

[0429] 测定5次,以比2次以上划出划痕的铅笔硬度软一级的硬度作为测定物质的铅笔硬

度。

[0430] (11)异山梨醇所含有的甲酸的定量

[0431] 根据下述要领利用离子色谱法进行测定。即,精密称量约0.5g异山梨醇取至50ml的量瓶中,用纯水定容。标准试样使用甲酸钠水溶液,以滞留时间与标准试样一致的峰作为甲酸,根据峰面积用绝对标准曲线法进行定量。

[0432] 装置使用Dionex社制造的DX-500型,检测器使用电导率检测器。作为测定柱,在Dionex社制造的Guard Column中使用AG-15、在分离柱中使用AS-15。将测定试样注入100 μ l的进样环,洗脱液使用10mM-NaOH,以流速1.2ml/min、恒温槽温度35℃的条件进行测定。抑制器使用膜抑制器,再生液使用12.5mM-H₂SO₄水溶液。

[0433] (12)聚碳酸酯中所含有的甲酸的定量

[0434] 精密称量1g试样后,溶解于10ml三氯甲烷中,添加20ml纯水,充分搅拌,对得到的水相用与上述(11)相同的方法测定离子色谱,求出甲酸量。

[0435] (13)聚碳酸酯中所含有的苯酚的定量

[0436] 将1.25g试样溶解于7ml二氯甲烷后,添加丙酮以使总量为25ml,进行再沉淀处理。溶液用0.2 μ m过滤纸片过滤,通过液相色谱法进行苯酚的定量后,求出残留量。

[0437] 所使用的装置和条件如下。

[0438] • 装置:岛津制作所制

[0439] 系统控制器CBM-20A

[0440] 泵LC-10AT

[0441] 柱烘箱CTO-10Avp

[0442] 检测器SPD-10Avp

[0443] 分析柱:SUPELCO Ascentis Express C18(5cm $\times$ 3.0mm、颗粒尺寸2.7 μ m)

[0444] 烘箱温度:40℃

[0445] • 检测器:UV213nm

[0446] • 洗脱液:A)0.1%磷酸水溶液/乙腈=5/1

[0447] B)乙腈

[0448] (B液采用3%至95%的梯度)

[0449] • 试样注入量:3 μ l

[0450] 需要说明的是,反应中使用的异山梨醇为ロケットフルーレ社制造,碳酸铯为和光纯药社制造,碳酸二苯酯为三菱化学社制造,三环癸烷二甲醇为オクセア社制造。

[0451] 并且,实施例中使用的异山梨醇是通过蒸馏使甲酸含量为5ppm以下的异山梨醇。实施例异山梨醇的蒸馏方法如下。

[0452] <异山梨醇的蒸馏>

[0453] 作为稳定剂,将含有30重量ppm磷酸氢二钠的异山梨醇(ISOB;熔点66℃)500重量份预先在氮气气流下投入具有搅拌桨的容器中,以热介质加热。熔融开始后在可搅拌的时刻开始搅拌,使全部均匀地熔融,将内温设定为80℃。接着,慢慢地降低该容器的压力,进行加热。在内压133~266Pa、内温160℃的时刻开始馏出,采集25.5重量份初馏分后,采集403.5重量份主馏分、28.5重量份后馏分,剩余的作为残留的浓废液残留在容器中。蒸馏终止后加入氮气,恢复常压。将所得到的蒸馏品在氮气气流下冷却后粉碎,得到经蒸馏精制的异

山梨醇。在氮气气流下,将其与AGELESS(三菱Gas化学社制造)一起装入铝防湿袋,于室温密封保存。

[0454] [实施例1]

[0455] 如上述图1所示,利用具有4台立式搅拌反应器和1台卧式搅拌反应器的连续制造装置,用以下条件制造聚碳酸酯。

[0456] 首先,如以下所示那样,如表1所示,将各反应器、各预热器预先设定为符合反应条件的内温、压力。表1中,温度差是各聚合反应器内的聚合物温度与供给至各聚合反应器的加热介质的温度差。

[0457] 然后,另行在原料调制工序中,在氮气气氛下将上述蒸馏精制的异山梨醇(ISOB)、三环癸烷二甲醇(TCDDM)和碳酸二苯酯(DPC)以恒定的摩尔比($DPC/ISOB/TCDDM=1.03/0.7/0.3$)混合,于140℃加热,得到原料混合熔融液。

[0458] 接着,通过加热至140℃的原料导入管将该原料混合熔融液连续供给至控制在上述规定温度、压力的±5%的范围内的第1立式搅拌反应器6a内,控制槽底部的设于聚合物排出管线上的阀(未图示)的开度以使平均停留时间为60分钟,同时保持液面高度恒定。

[0459] 并且,在开始供给上述原料混合熔融液的同时,以相对于1摩尔全部二羟基成分分为1.0μmol的比例由催化剂供给口5a向第1立式搅拌反应器6a内连续供给作为催化剂的碳酸铯水溶液。

[0460] 接着,依次连续地将由第1立式搅拌反应器6a的槽底排出的聚合反应液(比浓粘度为0.01dl/g)供给至第2立式搅拌反应器6b(比浓粘度为0.13dl/g)、第3立式搅拌反应器6c(比浓粘度为0.20dl/g)、第4立式搅拌反应器6d(比浓粘度为0.25dl/g)、第5卧式搅拌反应器9a(眼镜架形浆、 $L/D=4$)。

[0461] 聚合反应期间,控制液面高度以使各反应器的平均停留时间为60分钟,并且将伴随聚合反应产生的副产物苯酚蒸馏除去。

[0462] 由第5卧式搅拌反应器如此得到的聚碳酸酯的比浓粘度为0.56,玻璃化转变温度(Tig)为129℃,色度b值为6.5,甲酸含量小于2重量ppm,末端苯基浓度为82μeq/g,异山梨醇末端双键为4.0μeq/g(表1中记作“末端双键”),苯酚含量为70重量ppm,5%热失重温度为348℃。这些结果汇总表示于表1。并且,光弹性系数为 $9 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$,铅笔硬度为F。另外,将该聚碳酸酯共聚物于200℃压制成型为厚度约200μm的膜的情况下,d线的折射率为1.5095,阿贝值为62。

[0463] [实施例2]

[0464] 除了如表1那样改变第1立式搅拌反应器6a、第4立式搅拌反应器6d和第5卧式搅拌反应器9e的条件以外,与实施例1同样地进行聚合反应。所得到的聚碳酸酯的比浓粘度为0.56,玻璃化转变温度(Tig)为129℃,色度b值为5.0,甲酸含量小于2重量ppm,末端苯基浓度为95μeq/g,异山梨醇末端双键为3.0μeq/g,苯酚含量为50重量ppm,5%热失重温度为350℃。这些结果汇总表示于表1。并且,光弹性系数、d线的折射率、阿贝值与实施例1相同。

[0465] [实施例3]

[0466] 不使用预热器11a,如表1那样改变第1立式搅拌反应器6a、第4立式搅拌反应器6d和第5卧式搅拌反应器9e的条件,除此以外,与实施例1同样地进行聚合反应。所得到的聚碳酸酯的比浓粘度为0.56,玻璃化转变温度(Tig)为129℃,色度b值为6.7,甲酸含量为4重量

ppm,末端苯基浓度为45 μ eq/g,异山梨醇末端双键为8.5 μ eq/g,苯酚含量为72重量ppm,5%热失重温度为345℃。这些结果汇总表示于表1。并且,光弹性系数、d线的折射率、阿贝值与实施例1相同。

[0467] [比较例1]

[0468] 不使用预热器11a、11b、11c、11d、11e,如表1那样改变反应条件,除此以外,与实施例1同样地进行聚合反应。

[0469] 由第5卧式搅拌反应器如此得到的聚碳酸酯的比浓粘度为0.56,玻璃化转变温度(Tig)为129℃,色度b值为7.3,甲酸含量为5重量ppm,末端苯基浓度为22 μ eq/g,异山梨醇末端双键为11.0 μ eq/g,苯酚含量为75重量ppm,5%热失重温度为342℃。这些结果汇总表示于表1。

[0470] [比较例2]

[0471] 不使用预热器11d、11e,如表1那样改变第4立式搅拌反应器6d和第5卧式搅拌反应器9e的条件,除此以外,与实施例1同样地进行聚合反应。所得到的聚碳酸酯的比浓粘度为0.55,玻璃化转变温度(Tig)为129℃,色度b值为10.5,甲酸含量为8重量ppm,末端苯基浓度为25 μ eq/g,异山梨醇末端双键为15.0 μ eq/g,苯酚含量为150重量ppm,5%热失重温度为338℃。这些结果汇总表示于表1。

[0472] [表1]

[0473]

		单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
预热器 11a 出口温度		℃	180	180	—	—	180
第 1 立式搅拌 反应器 6a	内温	℃	210	200	170	210	210
	加热介质温度	℃	270	240	210	310	270
	温度差	℃	60	40	40	100	60
	压力	MPa	0.101	0.101	0.101	0.101	0.101
	平均停留时间	分钟	60	70	70	60	60
	比浓粘度	dl/g	0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01
预热器 11b 出口温度		℃	210	210	210	—	210
第 2 立式搅拌 反应器 6b	内温	℃	210	210	210	210	210
	加热介质温度	℃	240	240	240	275	240
	温度差	℃	30	30	30	65	30
	压力	kPa	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3
	平均停留时间	分钟	60	60	60	60	60
	比浓粘度	dl/g	0.13	0.13	0.08	0.13	0.13
预热器 11c 出口温度		℃	215	215	215	—	215
第 3 立式搅拌 反应器 6c	内温	℃	220	220	220	220	220
	加热介质温度	℃	240	240	240	250	240
	温度差	℃	20	20	20	30	20
	压力	kPa	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	平均停留时间	分钟	60	60	60	60	60
	比浓粘度	dl/g	0.20	0.20	0.16	0.20	0.20
预热器 11d 出口温度		℃	225	225	225	—	—
第 4 立式搅拌 反应器 6d	内温	℃	230	225	225	230	250
	加热介质温度	℃	240	235	235	240	315
	温度差	℃	10	10	10	10	65
	压力	Pa	133	133	133	133	133
	平均停留时间	分钟	60	70	90	60	30
	比浓粘度	dl/g	0.25	0.25	0.21	0.25	0.24
预热器 11e 出口温度		℃	230	230	230	—	—
第 5 卧式搅拌 反应器 9e	内温	℃	230	230	230	230	245
	加热介质温度	℃	240	235	240	240	290
	温度差	℃	10	5	10	10	45
	压力	Pa	133	133	133	133	133
	平均停留时间	分钟	60	70	150	60	30
聚合物	比浓粘度	dl/g	0.56	0.56	0.56	0.56	0.55
	Tig	℃	129	129	129	129	129
	色度 b 值	—	6.5	5.0	6.7	7.3	10.5
	甲酸含量	重量 ppm	<2	<2	4	5	8
	末端苯基	μeq/g	82	95	45	22	25
	末端双键	μeq/g	4.0	3.0	8.5	11.0	15.0
	苯酚含量	重量 ppm	70	50	72	75	150
	热失重温度	℃	348	350	345	342	338

[0474] [实施例4]

[0475] 如上述图2所示,利用具有4台立式搅拌反应器和1台卧式搅拌反应器的连续制造装置,用以下条件制造聚碳酸酯。

[0476] 首先,如表2所示,将各反应器预先设定为符合反应条件的内温、压力。

[0477] [表2]

[0478]

	压力	温度
第1立式搅拌反应器6a	常压	180℃
第2立式搅拌反应器6b	13.3kPa	210℃
第3立式搅拌反应器6c	2kPa	220℃
第4立式搅拌反应器6d	67Pa	230℃
第5卧式搅拌反应器9a	67Pa	230℃

[0479] 然后,另行在原料调制工序中,在氮气气氛下将上述蒸馏精制的异山梨醇(ISOB)、三环癸烷二甲醇(TCDDM)和碳酸二苯酯(DPC)以恒定的摩尔比(DPC/ISOB/TCDDM=1.03/0.7/0.3)混合,于140℃加热,得到原料混合熔融液。

[0480] 接着,通过加热至140℃的原料导入管将该原料混合熔融液连续供给至控制在上述规定温度、压力的±5%的范围内的第1立式搅拌反应器6a内,控制槽底部的设于聚合物排出管线上的阀(未图示)的开度以使平均停留时间为60分钟,同时保持液面高度恒定。

[0481] 并且,在开始供给上述原料混合熔融液的同时,以相对于1摩尔全部二羟基成分为1.0μmol的比例由催化剂供给口5a向第1立式搅拌反应器6a内连续供给作为催化剂的碳酸铯水溶液。

[0482] 接着,依次连续地将由第1立式搅拌反应器6a的槽底排出的聚合反应液供给至第2立式搅拌反应器6b、第3立式搅拌反应器6c、第4立式搅拌反应器6d(比浓粘度为0.25dl/g)、第5卧式搅拌反应器9a(眼镜架形浆、L/D=4)。

[0483] 聚合反应期间,控制液面高度以使第1立式搅拌反应器6a和第2立式搅拌反应器6b的平均停留时间为60分钟、第4立式搅拌反应器6d和第5卧式搅拌反应器9a的平均停留时间为45分钟,并且将伴随聚合反应产生的副产物苯酚蒸馏除去。

[0484] 由第5卧式搅拌反应器如此得到的聚碳酸酯的比浓粘度为0.60,玻璃化转变温度(T_{ig})为129℃,色度b值为5.5,甲酸含量小于2重量ppm,末端苯基浓度为90μeq/g,异山梨醇末端双键为2.5μeq/g,苯酚含量为40重量ppm,5%热失重温度为350℃。并且,光弹性系数为 $9 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$,铅笔硬度为F。另外,将该聚碳酸酯共聚物于200℃压制成型为厚度约200μm的膜的情况下,d线的折射率为1.5095,阿贝值为62。

[0485] [比较例3]

[0486] 使用由立式双槽的反应槽构成的分批式聚合装置制造聚碳酸酯。在100℃以下的槽内温度下,向原料调制槽中投入26.6重量份异山梨醇(ISOB)、15.3重量份三环癸烷二甲醇(TCDDM)、58.0重量份碳酸二苯酯(DPC)。氮气气氛下重复加压、减压,进行氮气置换。加热原料调制槽的热介质的温度为240℃至250℃。

[0487] 然后,将槽内温度设定为150℃,搅拌下溶解原料(约60分钟)。溶解后输送至夹套热介质温度为240℃的反应槽,然后,将作为催化剂的碳酸铯 1.06×10^{-4} 重量份(1.34×10^{-3} 摩尔)(制成0.2%水溶液)投入反应槽,开始聚合反应。接下来,用60分钟将压力由常压减至13.3kPa,之后保持该压力。减压开始的同时,用90分钟将反应槽内温度由150℃升至220℃,同时将产生的苯酚抽到反应槽外,达到220℃、13.3kPa后,保持120分钟。该预聚物的比浓粘

度为0.15dl/g。

[0488] 作为第2段的工序,用30分钟将反应槽温度升至230℃。同时,用60分钟将反应槽内的压力减至0.200kPa以下,使产生的苯酚馏出。此时加热反应槽的热介质温度为245至55℃。达到规定的搅拌扭矩后(第2段的工序开始约4小时)终止反应,将生成的反应产物挤到水中,得到颗粒。

[0489] 如此得到的聚碳酸酯的比浓粘度为0.60,玻璃化转变温度(T_g)为129℃,色度b值为12.5,甲酸含量为10重量ppm,末端苯基浓度为30μeq/g,异山梨醇末端双键为15.5μeq/g,苯酚含量为970重量ppm,5%热失重温度为337℃。

[0490] 以上使用特定的方式详细地说明了本发明,但对于本领域技术人员来说显而易见的是,可以在不脱离本发明的意图和范围的前提下对本发明进行各种变形。

[0491] 需要说明的是,本申请基于2007年12月13日提交的日本专利申请(日本特愿2007-322490)和2007年12月13日提交的日本专利申请(日本特愿2007-322491),以引用的方式援用其全部内容。

[0492] 工业实用性

[0493] 本发明的聚碳酸酯适合用于需要柔软性的膜、片材领域;需要耐热性的瓶、容器领域;要求冲击强度的各种结构材料;以及照相机镜头、瞄准透镜、CCD或CMOS用的透镜等透镜用途;用于液晶、等离子体显示屏等的相位差膜、扩散片、偏振光膜等膜、片;将光盘、膜、片、光学材料、光学部件、染料、电荷转移剂等固定化的粘结剂等用途。

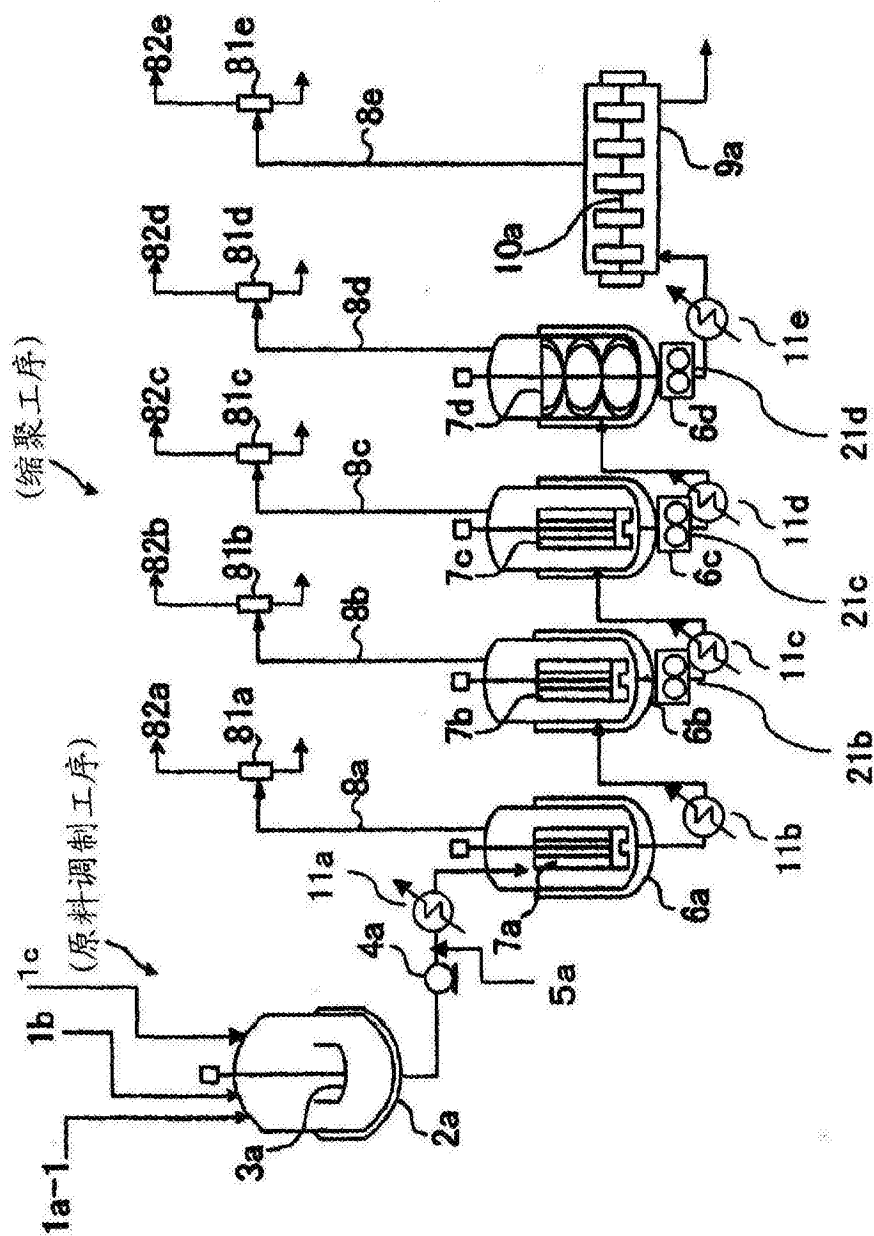


图1

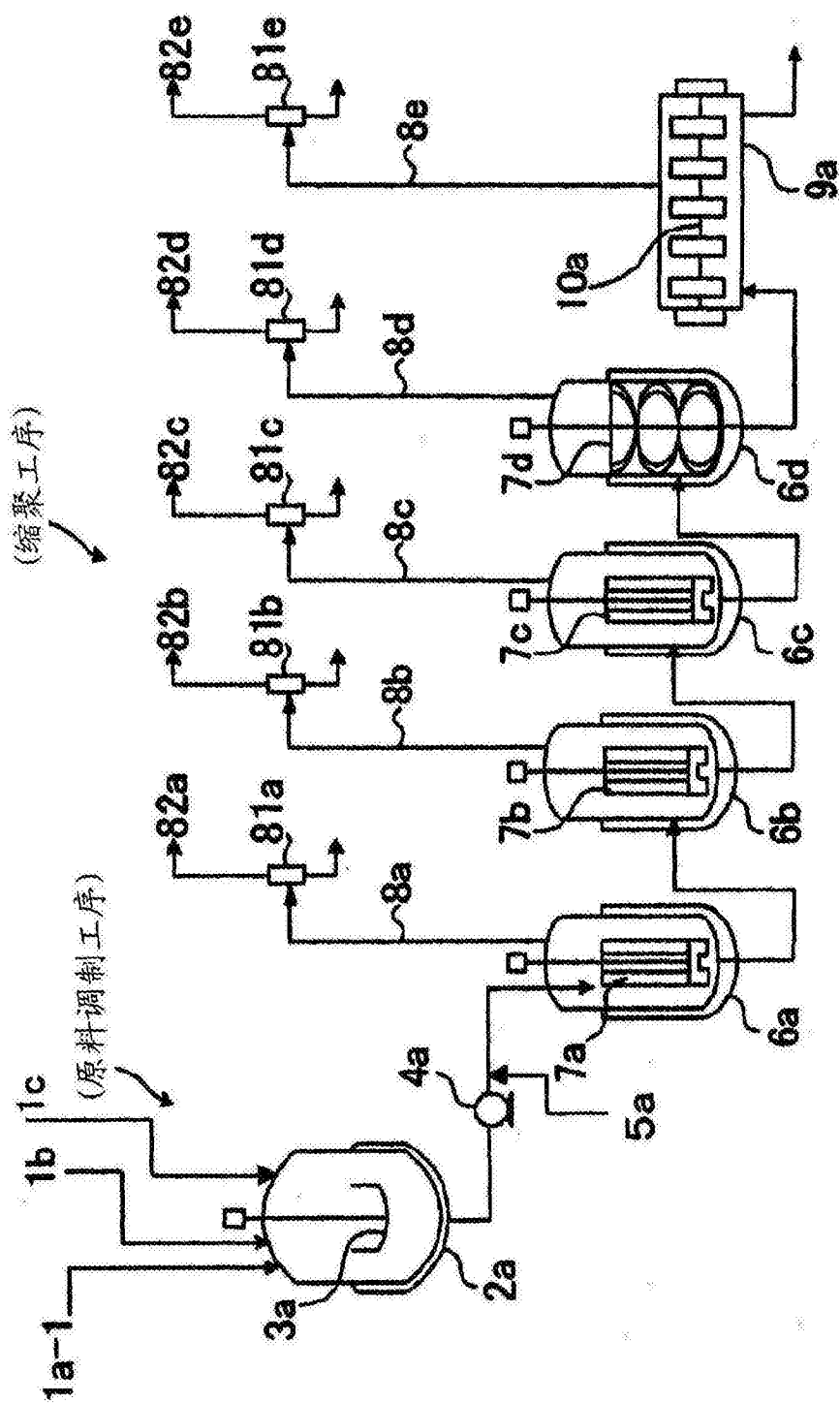


图2