



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0025339

(51)⁷ C08G 64/30

(13) B

(21) 1-2014-03879

(22) 14/05/2013

(86) PCT/JP2013/063345 14/05/2013

(87) WO 2013/172317 A1 21/11/2013

(30) 2012-114936 18/05/2012 JP

(45) 25/09/2020 390

(43) 25/02/2015 323A

(73) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8324 Japan

(72) ISAHAYA, Yoshinori (JP); HIRASHIMA, Atsushi (JP); HARADA, Hidefumi (JP); ITO, Maki (JP); HAYAKAWA, Jun-ya (JP); ISOBE, Takehiko (JP); TOKUTAKE, Taichi (JP); SHINKAI, Yousuke (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT LIÊN TỤC NHỰA POLYCACBONAT CÓ TRỌNG LƯỢNG PHÂN TỬ CAO

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất liên tục nhựa polycarbonat có phân tử lượng cao bằng cách đưa chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm và hợp chất diol béo vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp, trong đó ngay cả hợp chất diol béo có điểm sôi tương đối thấp có thể được cho phép đóng góp một cách hiệu quả vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp, và nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao có chất lượng vượt trội có thể được sản xuất một cách kinh tế và thuận lợi.

Sáng chế đề cập đến phương pháp mà bao gồm sản xuất chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm bằng phản ứng đa trùng ngưng giữa hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat, bổ sung vào đó hợp chất diol béo và nhóm béo mà liên kết với nhóm hydroxyl cuối mạch để thu được hỗn hợp chất tiền trùng hợp, và đưa hỗn hợp chất tiền trùng hợp thu được vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp dưới điều kiện áp suất giảm, trong đó hợp chất diol béo được bổ sung ở áp suất vượt quá 200 torr (27 kPa), và sau đó, hỗn hợp chất tiền trùng hợp được đưa vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trước khi nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm trong hỗn hợp chất tiền trùng hợp đạt 2000mg/kg (ppm).

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất liên tục nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao bao gồm bước đưa chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm và hợp chất diol béo vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Gần đây, các polycacbonat trở nên được sử dụng một cách rộng rãi trong nhiều lĩnh vực do khả năng chịu nhiệt, khả năng chịu va đập và độ trong suốt vượt trội của nó. Nhiều nghiên cứu về phương pháp sản xuất các polycacbonat này đã được thực hiện trước đây. Trong số này, các polycacbonat có nguồn gốc từ 2,2-bis(4-hydrophenyl)propan (được gọi là "bisphenol A"), ví dụ, đã được công nghiệp hóa bằng cả hai phương pháp sản xuất trùng hợp tan chảy và phương pháp sản xuất trùng hợp bề mặt.

Theo phương pháp trùng hợp bề mặt, polycacbonat được sản xuất từ bisphenol và phosgen nhưng phương pháp này đòi hỏi phải sử dụng phosgen độc tính. Ngoài ra, phương pháp này còn có các vấn đề như thiết bị bị ăn mòn bởi các hợp chất chứa clo như sản phẩm phụ hydro clorua và natri clorua cũng như metylen clorua được sử dụng với lượng lớn làm dung môi, và khó loại bỏ các tạp chất như natri clorua cũng như metylen clorua dư mà có ảnh hưởng đến các đặc tính của polyme.

Mặt khác, phương pháp trùng hợp tan chảy, bao gồm bước trùng hợp, ví dụ, bisphenol và diphenyl cacbonat ở trạng thái tan chảy bằng phản ứng este hóa chéo đồng thời loại bỏ sản phẩm phụ là các hợp chất monohydro thơm (là phenol trong trường hợp phản ứng giữa bisphenol và diphenyl cacbonat) đã được biết đến là phương pháp sản xuất các polycacbonat từ các hợp chất

dihydroxy thơm và các diaryl cacbonat.

Khác với phương pháp trùng hợp bề mặt, phương pháp trùng hợp tan chảy có các lợi thế như không sử dụng dung môi, nhưng nó cũng có vấn đề nội tại về độ nhớt polyme trong hệ thống tăng lên một cách nhanh chóng khi trùng hợp diễn ra do đó khó loại bỏ một cách hiệu quả sản phẩm phụ là các hợp chất monohydro thơm ra khỏi hệ thống đồng thời cũng làm cho khó tăng độ trùng hợp do tốc độ phản ứng bị giảm xuống cực độ. Theo đó, cần phát triển phương pháp hiệu quả để sản xuất nhựa polycacbonat thơm trọng lượng phân tử cao sử dụng phương pháp trùng hợp tan chảy.

Các sáng chế khác nhau đã được đề xuất nhằm chiết xuất các hợp chất monohydro thơm từ các polyme có độ nhớt cao để sử dụng làm các phương pháp mà giải quyết các vấn đề nêu trên (tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn sáng chế Nhật Bản đã thẩm định số 50-19600, tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn sáng chế Nhật Bản không thẩm định số H2-153923, và tài liệu sáng chế 3: sáng chế Mỹ số 5,521,275).

Tuy nhiên, các phương pháp được bộc lộ trong các tài liệu này vẫn chưa thể làm tăng khối lượng phân tử của polycacbonat một cách đầy đủ. Khi trùng hợp cao được thực hiện bằng phương pháp như sử dụng lượng lớn chất xúc tác (tài liệu sáng chế 2, tài liệu sáng chế 3) hoặc dưới một số điều kiện theo cách sử dụng nghiền cắt cao (tài liệu sáng chế 1) như được mô tả trước đó, có các ảnh hưởng bất lợi đáng kể về các đặc tính vật lý của nhựa; như màu sắc nhựa suy giảm hoặc các phản ứng liên kết ngang tiến triển.

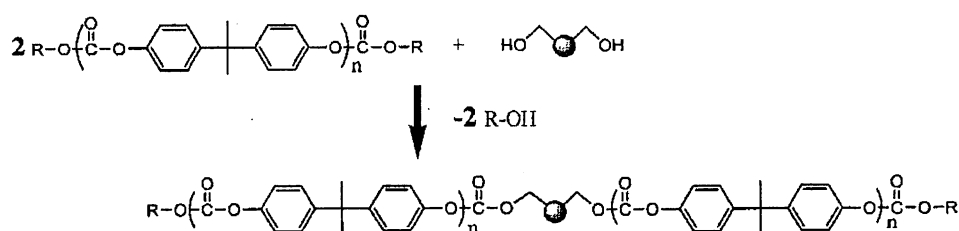
Ngoài ra, các phương pháp cũng được đề xuất nhằm tăng độ trùng hợp của các polycacbonat bằng cách thêm vào hệ phản ứng chất gia tốc trùng hợp hoặc chất liên kết và chất tương tự trong quá trình trùng hợp tan chảy (các tài liệu sáng chế từ 4 đến 10). Ngoài ra, mặc dù mục đích không nhất thiết phải giống nhau, các phương pháp bao gồm việc bổ sung hợp chất diol vào hệ phản ứng

giữa hợp chất dihydroxy và dieste cacbonat đã được đề xuất trước đây (các tài liệu sáng chế 11 và 12).

Tuy nhiên, các phương pháp này cũng có các vấn đề như không tăng đủ độ trùng hợp hoặc gây suy giảm các đặc tính vật lý ban đầu của nhựa polycarbonat thu được (như độ bền nhiệt, khả năng chịu va đập và màu sắc).

Theo đó, vì các phương pháp sản xuất các polycarbonat thơm trọng lượng phân tử cao thông thường có nhiều vấn đề, việc phát triển phương pháp sản xuất có khả năng duy trì phẩm chất tốt sẵn có của các polycarbonat trong khi đạt được trùng hợp cao một cách đầy đủ là một nhu cầu mạnh mẽ.

Trước đây, các tác giả sáng chế đã đề xuất phương pháp sản xuất nhựa polycarbonat thơm trọng lượng phân tử cao có khả năng duy trì các phẩm chất tốt của các nhựa polycarbonat thơm trong khi trùng hợp cao một cách đầy đủ (tài liệu sáng chế 13). Phương pháp này bao gồm trùng hợp cao bằng cách liên kết chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm có nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch cực thấp với chất liên kết bao gồm hợp chất diol béo mà có cấu trúc xác định và có nhóm béo mà liên kết với nhóm hydroxyl cuối mạch góp phần tạo thành liên kết cacbonat bằng este hóa chéo (được gọi một cách đơn giản là “hợp chất diol béo”), bằng cách đồng trùng hợp trong sự có mặt của chất xúc tác este hóa chéo dưới điều kiện áp suất giảm, từ đó làm cho có khả năng thu được nhựa polycarbonat được trùng hợp cao một cách đầy đủ với các đặc tính vật lý ban đầu của các nhựa polycarbonat thơm. Dưới đây chỉ ra ví dụ về sơ đồ phản ứng cụ thể của phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp sử dụng hợp chất diol béo:



Mặt khác, bước đưa chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm và hợp chất

diol béo vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp còn có thể được gọi là bước sản xuất copolyme của chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm và hợp chất diol béo. Thông thường, trong trường hợp thu được copolyme bằng cách đồng trùng hợp liên tục các thành phần đồng trùng hợp với nhau, tất cả các nguyên liệu (các thành phần đồng trùng hợp hoặc các thành phần phản ứng) thường được trộn kỹ trước trong thời gian tương đối dài ở áp suất thông thường bằng máy trộn, sau đó được chuyển vào bình phản ứng và được đồng trùng hợp. Cụ thể, trong phản ứng este hóa chéo trong quá trình sản xuất các nhựa polycacbonat thơm thông thường, mặc dù bình phản ứng được khuấy ngang rộng có bề mặt phản ứng rộng tốt hơn là được sử dụng để tăng cường hiệu quả khử khí sản phẩm phụ phenol và thúc đẩy phản ứng, vì sức trộn của bình phản ứng được khuấy ngang không mạnh, các thành phần phản ứng thường được đưa vào bình phản ứng được khuấy ngang sau khi đã được trộn kỹ từ trước.

Các phương pháp trùng hợp liên tục nhiều giai đoạn là cũng đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật mà bao gồm việc bố trí nhiều bồn trùng hợp nối tiếp trong sản xuất nhựa polycarbonate thơm (các tài liệu sáng chế từ 14 đến 16).

Danh sách tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn yêu cầu cấp sáng chế Nhật Bản số S50-19600

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn yêu cầu cấp sáng chế Nhật Bản số H2-153923

Tài liệu sáng chế 3: Sáng chế Mỹ số 5,521,275

Tài liệu sáng chế 4: Sáng chế Châu Âu số 0595608

Tài liệu sáng chế 5: Sáng chế Mỹ số 5,696,222

Tài liệu sáng chế 6: Sáng chế Nhật Bản số 4112979

Tài liệu sáng chế 7: Công bố đơn yêu cầu cấp sáng chế Nhật Bản (bản dịch

đơn PCT) số 2008-514754

Tài liệu sáng chế 8: Sáng chế Nhật Bản số 4286914

Tài liệu sáng chế 9: Công bố đơn yêu cầu cấp sáng chế Nhật Bản số H6-94501

Tài liệu sáng chế 10: Công bố đơn yêu cầu cấp sáng chế Nhật Bản số 2009-102536

Tài liệu sáng chế 11: Sáng chế Nhật Bản số 3317555

Tài liệu sáng chế 12: Công bố đơn yêu cầu cấp sáng chế Nhật Bản số H7-26009

Tài liệu sáng chế 13: Công bố quốc tế số WO 2011/062220

Tài liệu sáng chế 14 : Công bố đơn yêu cầu cấp sáng chế Nhật Bản số 2009-161745

Tài liệu sáng chế 15: Công bố đơn yêu cầu cấp sáng chế Nhật Bản số 2010-150540

Tài liệu sáng chế 16: Công bố đơn yêu cầu cấp sáng chế Nhật Bản số 2011-006553

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các vấn đề được giải quyết bởi sáng chế

Tuy nhiên, trong trường hợp trùng hợp cao bằng liên kết chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm và hợp chất diol béo cụ thể như được mô tả trước đây, vì tốc độ phản ứng của chất tiền trùng hợp và hợp chất diol béo là cực cao và phản ứng liên kết diễn ra cực nhanh, phản ứng liên kết diễn ra một cách nhanh chóng ngay sau khi tiếp xúc giữa chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm và hợp chất diol béo (tức là ngay sau khi trộn hai chất) và các chất tiền trùng hợp giới hạn liên kết, nhờ đó đồng trùng hợp cao trong khi cũng tạo thành các sản phẩm phụ như phenol.

Trong trường hợp sản xuất liên tục nhựa polycacbonat có trọng lượng phân

tử cao nêu trên ở quy mô lớn, nếu các thành phần được khuấy và được trộn ở áp suất thường trong máy trộn như trong lĩnh vực kỹ thuật trước đây, thì ngược lại, phản ứng cắt mạch (phân mảnh) của chất tiền trùng hợp chính xảy ra do các sản phẩm phụ được tạo thành trong thời gian đó, do đó làm suy giảm khối lượng phân tử.

Trong trường hợp sản xuất ở quy mô tương đối nhỏ theo mẻ và tương tự, các trường hợp trong đó sản phẩm (nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao) có thể được thu hồi mà phản ứng cắt mạch chính (phân mảnh) của chất tiền trùng hợp không tiến triển một cách nghiêm trọng vì thời gian hòa tan và khuấy ngắn. Tuy nhiên, thông thường, trong trường hợp phương pháp sản xuất liên tục được thực hiện công nghiệp trên quy mô lớn, phản ứng este hóa chéo cũng xảy ra trong thời gian trộn trong máy trộn, và kết quả là, trong khi phản ứng liên kết tiến triển, phản ứng cắt mạch (phân mảnh) chính của các chất tiền trùng hợp cũng được thúc đẩy do sự có mặt của các sản phẩm phụ được tạo thành.

Khi phản ứng cắt mạch chính (phân mảnh) của chất tiền trùng hợp được tiến triển, các chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm cần phải được phản ứng với nhau để tăng khối lượng phân tử, và phản ứng này cần thời gian dài. Kết quả là, để đạt được trùng hợp đủ cao, cần thiết phải cho phép hỗn hợp phản ứng được duy trì trong bình phản ứng để trùng hợp liên kết cao trong thời gian dài. Vì thời gian hỗn hợp phản ứng duy trì trong bình phản ứng trở nên dài hơn, chất lượng của nhựa có trọng lượng phân tử cao từ được có xu hướng suy giảm theo cách tăng độ phân nhánh (tăng trị số N được xác định sau đây mà là chỉ số của độ nhót cấu trúc), làm tăng sự biến màu dẫn đến tông màu kém, và tính không đồng nhất về cấu trúc.

Ngoài ra, trong phương pháp trùng hợp liên tục nhiều bước bao gồm bước bố trí nhiều bồn trùng hợp liên tục để sản xuất polycacbonat thơm như được bộc lộ trong các tài liệu sáng chế 14 đến 16 nêu trên, không có đề xuất nào đề cập

đến phương pháp sử dụng trùng hợp liên tục nhiều bước trong bước sản xuất nhựa polycacbonat để tăng khối lượng phân tử bằng cách liên kết chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm và hợp chất diol béo, và rút ngắn thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng trong bình phản ứng để tăng khối lượng phân tử một cách liên tục sử dụng phản ứng liên kết bằng cách ngăn chặn sự tiến triển của phản ứng cắt mạch (phân mảnh) do các sản phẩm phụ gây ra.

Với các điểm nêu trên, trước đây, các tác giả sáng chế đã đề xuất phương pháp tăng tốc độ khử khí phenol bằng cách cấp liên tục hợp chất diol béo dưới áp suất giảm như là phương pháp để rút ngắn thời gian lưu trong bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp bằng cách ngăn chặn sự tiến triển của phản ứng cắt mạch (phân mảnh) trong bước đưa chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm và hợp chất diol béo có cấu trúc xác định vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp (đơn sáng chế Nhật Bản số 2011-287048 và PCT/JP2012/0839924). Ngoài ra, các nội dung được mô tả trong đơn sáng chế Nhật Bản số 2011-287048 và PCT/JP202/0839924 được đưa vào đây bằng cách tham khảo.

Mặc dù phương pháp được các tác giả sáng chế đề xuất nêu trên là phương pháp phù hợp hơn trong trường hợp sử dụng hợp chất diol béo có điểm sôi tương đối cao làm hợp chất diol béo có cấu trúc xác định nêu trên, các hợp chất diol béo có điểm sôi tương đối cao có thể không phải lúc nào cũng đáp ứng được về mặt giá cả và nguồn cung cấp ổn định.

Mặt khác, trong số các hợp chất diol béo có cấu trúc xác định nêu trên, các hợp chất diol béo có điểm sôi tương đối thấp mà là hợp chất có thể được kỳ vọng là ít tốn kém hơn và sẵn có nguồn cung cấp ổn định, có xu hướng là có tính dễ bay hơi cao hơn một chút so với các hợp chất diol béo có điểm sôi tương đối cao. Do đó, trong trường hợp phương pháp mà ở đó hợp chất diol béo được cấp một cách liên tục dưới áp suất giảm, lượng đáng kể hợp chất diol béo có thể bay hơi trong quá trình trộn với chất tiền trùng hợp, do đó dẫn đến khả năng gây ra

sự sụt giảm tốc độ thêm vào (tốc độ cố định) và kết quả là chỉ một phần hợp chất diol béo có thể đóng góp vào phản ứng trùng hợp. Do đó, cần thực hiện điều tiết theo cách tương tự như các phương pháp thông thường bằng cách cấp trước lượng dư hợp chất diol béo hoặc đưa ra bước quay vòng hợp chất diol béo, mà có thể không nhất thiết phải được cho là các lợi thế về mặt kinh tế trong trường hợp sản xuất liên tục nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao trong công nghiệp trên quy mô lớn.

Theo đó, việc phát triển phương pháp theo yêu cầu cũng là phù hợp đối với các hợp chất diol béo có điểm sôi tương đối thấp xét trong trường hợp sử dụng hợp chất diol béo có điểm sôi tương đối thấp mà có thể được mong đợi là ít tốn kém hơn và sẵn có nguồn cung cấp ổn định.

Mục tiêu của sáng chế là đề xuất phương pháp cải tiến sản xuất liên tục nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao bao gồm bước cho chất tiền trùng hợp polycacbonat thiom và hợp chất diol béo vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp, mà có thể đóng góp một cách hiệu quả vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp ngay cả khi sử dụng hợp chất diol béo có điểm sôi tương đối thấp, và cho phép sản xuất polycacbonat có trọng lượng phân tử cao có chất lượng vượt trội một cách kinh tế và thuận lợi.

Cách thức giải quyết vấn đề

Kết quả của việc thực hiện các nghiên cứu chuyên sâu để giải quyết các vấn đề nêu trên là các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng, trong bước đưa chất tiền trùng hợp polycacbonat thiom và hợp chất diol béo vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp, các vấn đề nêu trên có thể được giải quyết bằng cách cung cấp liên tục hợp chất diol béo dưới các điều kiện hạn chế cực độ, từ đó dẫn đến việc hoàn thành sáng chế.

Cụ thể, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất liên tục nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao như được nêu dưới đây. Cụ thể hơn,

sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất liên tục để thu được nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao có tính năng vượt trội bằng cách, trong phương pháp liên tục bao gồm bước sản xuất chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm, và bước liên kết chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm thu được với chất liên kết bao gồm hợp chất diol béo để trùng hợp cao, thực hiện phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp một cách nhanh chóng giữa chất tiền trùng hợp và chất liên kết trong thời gian đó.

(1) Phương pháp sản xuất liên tục nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao, bao gồm:

bước (A) sản xuất chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm bằng phản ứng đa trùng ngưng giữa hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat,

bước (B) bổ sung hợp chất diol béo có nhóm béo mà liên kết với nhóm hydroxyl cuối mạch vào chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm thu được trong bước (A) để thu được hỗn hợp chất tiền trùng hợp, và

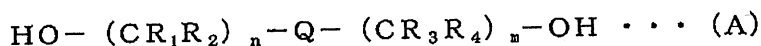
bước (C) đưa hỗn hợp chất tiền trùng hợp thu được trong bước (B) vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp dưới điều kiện áp suất giảm; trong đó

trong bước (B), hợp chất diol béo được bổ sung vào chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm thu được trong bước (A) ở áp suất cao vượt quá 200 torr (27 kPa) để thu được hỗn hợp chất tiền trùng hợp, và sau đó, hỗn hợp chất tiền trùng hợp được đưa vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp dưới điều kiện áp suất giảm trong bước (C) trước khi nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm trong hỗn hợp chất tiền trùng hợp đạt 200mg/kg (ppm).

(2) Phương pháp sản xuất liên tục theo mục (1), trong đó hỗn hợp chất tiền trùng hợp được đưa vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong bước (C) trong vòng 7 phút từ khi bắt đầu bổ sung hợp chất diol béo.

(3) Phương pháp sản xuất liên tục theo mục (1) hoặc (2), trong đó hợp chất

diol béo là hợp chất được thể hiện bằng công thức chung (A) sau đây:



Trong đó, Q là nhóm hydrocacbon có 3 nguyên tử cacbon trở lên mà có thể chứa nguyên tử khác loại, R_1 , R_2 , R_3 và R_4 lần lượt và độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon béo có 1 đến 30 nguyên tử cacbon và nhóm hydrocacbon thơm có 6 đến 20 nguyên tử cacbon, n và m lần lượt và độc lập là số nguyên từ 0 đến 10, với điều kiện n và m lần lượt và độc lập là số nguyên từ 1 đến 10 trong trường hợp Q không chứa nhóm hydrocacbon béo mà liên kết với nhóm OH cuối mạch, và ít nhất là một nhóm trong số các nhóm R_1 và R_2 và ít nhất là một nhóm trong số các nhóm R_3 và R_4 được chọn lần lượt từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro và nhóm hydrocacbon béo.

(4) Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm bất kỳ trong số các mục (1) đến (3), trong đó hợp chất diol béo là hợp chất diol bậc một.

(5) Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm bất kỳ trong số các mục (1) đến (4), trong đó điểm sôi của hợp chất diol béo là từ 350°C trở xuống.

(6) Phương pháp sản xuất liên tục theo mục (1) hoặc (2), trong đó hợp chất diol béo là hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm pentacyclopentadexan dimetanol, 1,4-xyclohexan dimetanol, 1,3-adamantan dimetanol, dexalin-2,6-dimetanol, trixyclohexan dimetanol, 2-butyl-2-etylpropan-1,3-diol, 2,2-diisobutylpropan-1,3-diol, 2-etyl-2-metylpropan-1,3-diol, 2,2-dietylpropan-1,3-diol và 2-metyl-2-propylpropan-1,3-diol.

(7) Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm bất kỳ trong số các mục (1) đến (6), trong đó nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm thu được trong bước (A) bằng 1500mg/kg (ppm) hoặc ít hơn.

(8) Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm bất kỳ trong số các mục (1)

đến (7), trong đó trị số N (chỉ số độ nhớt cấu trúc) như được thể hiện bằng phương trình (I) sau đây của nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao bằng 1,30 hoặc thấp hơn.

$$\text{Trị số N} = (\log(\text{Trị số Q160}) - \log(\text{Trị số Q10})) / (\log 160 - \log 10) \quad (I)$$

(9) Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm bất kỳ trong số các mục (1) đến (8), trong đó trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao và trọng lượng phân tử trung bình khối (M_wPP) của chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm thu được trong bước (A) được thể hiện bằng phương trình (IV) sau đây:

$$M_w = k' \times \text{thời gian lưu (phút)} + M_wPP \quad (IV)$$

trong đó, k' (đơn vị: lượng tăng M_w /phút) là số bằng 500 hoặc lớn hơn.

(10) Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm bất kỳ trong số các điểm (1) đến (9), trong đó phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp dưới điều kiện áp suất giảm trong bước (C) được thực hiện sử dụng bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp, bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp là bình phản ứng khuấy ngang trục đơn có trục khuấy đơn hoặc bình phản ứng khuấy ngang đa trục có nhiều trục khuấy, ít nhất một trong số các trục khuấy có trục quay ngang và các cánh khuấy không liên tục với nhau được gắn gần như vuông góc vào trục quay ngang, với tỉ lệ L/D , khi chiều dài của trục quay ngang được xác định là L và đường kính quay của các cánh khuấy được xác định là D , là 1 đến 15, và có cửa chiết nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao tạo thành ở phía đối diện với cửa nạp chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm.

(11) Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm bất kỳ trong số các điểm (9) đến (10), trong đó phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp dưới điều kiện áp suất giảm trong bước (C) được thực hiện sử dụng bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp, bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp là bình phản ứng nhào trộn ngang trục đơn loại xoắn ốc liên tục có trục khuấy đơn hoặc bình phản ứng nhào

trộn ngang đa trục loại xoắn ốc liên tục có nhiều trục khuấy, tỉ lệ L/D khi chiều dài của trục khuấy được xác định là L và đường kính xoắn ốc được xác định là D là 20 đến 100, và có cửa chiết nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao tạo thành ở phía đối diện cửa nạp chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm.

(12) Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm bất kỳ trong số các mục (1) đến (11), trong đó việc bổ sung và trộn hợp chất diol béo với chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm trong bước (B) được thực hiện sử dụng máy trộn trực tiếp.

(13) Phương pháp sản xuất liên tục theo mục (12), trong đó máy trộn trực tiếp được chọn từ nhóm bao gồm máy trộn tĩnh, máy nhào và máy ép đùn.

Hiệu quả của sáng chế

Mặc dù các nguyên liệu thô thường phản ứng sau khi trộn kỹ trong các phương pháp trùng hợp của tình trạng kỹ thuật trước đây, vì phản ứng giữa chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm và hợp chất diol béo diễn ra nhanh chóng, nếu các nguyên liệu thô được cho phản ứng sau khi trộn kỹ, các phản ứng do sự tạo thành các sản phẩm phụ như phenol cũng tiến triển nhanh chóng trong hệ thống, và phản ứng cắt mạch (phân mảnh) của các nhóm giới hạn chuỗi chính polyme tiến triển do sự có mặt của các sản phẩm phụ này. Trong trường hợp phản ứng cắt mạch (phân mảnh) của chuỗi chính chất tiền trùng hợp tiến triển do sự có mặt của các sản phẩm phụ, thời gian phản ứng của bước trùng hợp cao để trùng hợp cao phải được kéo dài, và kết quả là nhựa được đưa vào trể nhiệt trong khoảng thời gian dài và chất lượng nhựa có xu hướng bị giảm.

Theo sáng chế, kết quả của việc trộn hợp chất diol béo với chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm dưới điều kiện xác định và cấp liên tục hỗn hợp chất tiền trùng hợp thu được vào bước trùng hợp liên kết cao trong bước trùng hợp liên kết cao giữa chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm và hợp chất diol béo, phản ứng liên kết có thể được cho phép tiến triển nhanh trong khi ngăn chặn phản ứng cắt mạch (phân mảnh) do các sản phẩm phụ, từ đó có thể rút ngắn thời

gian phản ứng trong bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp.

Cụ thể, nhờ thu được hợp chất chất tiền trùng hợp bằng cách bổ sung hợp chất diol béo vào chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm ở áp suất vượt quá 200 torr (27 kPa), và cung cấp vào bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trước khi nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm trong hỗn hợp chất tiền trùng hợp đạt 2000mg/kg (ppm), hỗn hợp chất tiền trùng hợp có thể thu được mà không làm cho tốc độ bổ sung giảm đi (tốc độ cố định) trong khi ngăn chặn sự bay hơi ngay cả trong trường hợp hợp chất diol béo có điểm sôi tương đối thấp, và hỗn hợp chất tiền trùng hợp có thể được cung cấp vào bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp mà không làm giảm trọng lượng phân tử do phản ứng cắt mạch (phân mảnh).

Theo cách này, vì phương pháp của sáng chế có thể giảm thiểu sự bay hơi và loại trừ nhu cầu sử dụng lượng dư ngay cả trong trường hợp hợp chất diol béo có điểm sôi tương đối thấp, phương pháp này có lợi thế về mặt kinh tế trong trường hợp sản xuất liên tục trong công nghiệp. Ngoài ra, nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao có trọng lượng phân tử đủ cao, trị số N thấp, màu sắc vượt trội và ít tính không đồng nhất về mặt cấu trúc thu được bằng phương pháp vượt trội về mặt kinh tế. Phương pháp theo sáng chế tốt hơn là có thể sử dụng tất cả các hợp chất diol béo thích dụng làm các chất liên kết. Trong số chúng, đặt biệt, bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có điểm sôi tương đối thấp mà có thể được kỳ vọng là ít tốn kém hơn và sẵn có nguồn cung cấp ổn định, phương pháp của sáng chế cho phép đạt được tính ưu việt về mặt kinh tế và có giá trị sử dụng công nghiệp cao hơn.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

FIG.1 là hình vẽ dưới dạng sơ đồ trình bày ví dụ về các thiết bị sản xuất được sử dụng trong phương pháp sản xuất theo sáng chế (các thiết bị sản xuất được sử dụng trong ví dụ 1).

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp sản xuất theo sáng chế bao gồm bước (A) sản xuất chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm bằng cách sử dụng hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat làm các nguyên liệu thô ban đầu và đưa các nguyên liệu thô này vào phản ứng đa trùng hợp (phản ứng este hóa chéo) (bước đa trùng ngưng), bước (B) thu được hỗn hợp chất tiền trùng hợp bằng cách thêm hợp chất diol béo vào chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm thu được trong bước (A) nêu trên (bước trộn), và bước (C) đưa hỗn hợp chất tiền trùng hợp thu được trong bước (B) nêu trên vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp dưới điều kiện áp suất giảm (bước trùng hợp liên kết cao). Bước (C) là bước trùng hợp cao bằng cách liên kết chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm với hợp chất diol béo, và cũng là bước đồng trùng hợp sử dụng chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm và hợp chất diol béo làm các thành phần đồng trùng hợp.

Theo sáng chế, các bước thông thường đã được biết đến khác cũng có thể được kết hợp, như bước chuẩn bị nguyên liệu thô ban đầu để điều chế các nguyên liệu thô ban đầu ở dạng hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat, bước khử khí và loại bỏ các nguyên liệu thô không phản ứng và các sản phẩm phụ phản ứng có trong hỗn hợp phản ứng sau khi hoàn thành các bước từ (A) đến (C) nêu trên, bước bổ sung chất phụ gia như chất ổn định nhiệt, chất giải phóng khuôn hoặc chất tạo màu, hoặc bước tạo hạt để đúc nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao thu được thành các hạt có đường kính hạt mong muốn. Ngoài ra, còn có thể có bước chuẩn bị chất liên kết để làm tan chảy và khử nước hợp chất diol béo trước để trộn hợp chất diol béo (chất liên kết) nhanh và đồng nhất trong bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp.

Sau đây các phương pháp thực hiện sáng chế được sẽ được giải thích chi tiết hơn dựa vào hình vẽ. Như được trình bày trong FIG.1 (hình vẽ dưới dạng sơ đồ trình bày một cách cụ thể ví dụ về các thiết bị sản xuất được sử dụng trong

phương pháp theo sáng chế), trong ví dụ về phương pháp sản xuất theo sáng chế, nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao của sáng chế được sản xuất bằng cách đầu tiên qua bước chuẩn bị nguyên liệu thô ban đầu để điều chế các nguyên liệu thô ban đầu ở dạng hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat, và bước đa trùng ngưng (A) để tạo thành chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm bằng cách đa trùng ngưng các nguyên liệu thô này ở trạng thái tan chảy, sau đó qua bước (B) để thu được hỗn hợp chất tiền trùng hợp bằng cách bổ sung hợp chất diol béo (chất liên kết) vào chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm thu được trong bước (A) nêu trên, và bước (C) đưa hỗn hợp chất tiền trùng hợp thu được trong bước (B) nêu trên vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp dưới điều kiện áp suất giảm (bước trùng hợp liên kết cao).

Sau đó, các hạt nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao được đúc bằng cách dùng phản ứng và qua bước khử khí và loại bỏ các nguyên liệu thô không phản ứng và các sản phẩm phụ phản ứng có trong dung dịch phản ứng trùng hợp (không được thể hiện), bước bổ sung chất ổn định nhiệt, chất giải phóng khuôn hoặc chất tạo màu và chất tương tự (không được thể hiện), và bước đúc polycacbonat thành các hạt có đường kính hạt mong muốn (không được thể hiện)

Phương pháp theo sáng chế sử dụng công đoạn phản ứng nhiều giai đoạn, và bước (A) và bước (C) được thực hiện sử dụng các bình phản ứng tương ứng và riêng biệt. Bình phản ứng đa trùng ngưng được sử dụng để thực hiện bước (A) và bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp (bình este hóa chéo) được sử dụng để thực hiện bước (C) được mắc nối tiếp thông qua máy trộn được sử dụng để thực hiện bước (B).

Bình phản ứng đa trùng ngưng của bước (A) có thể bao gồm bình phản ứng đơn, hoặc có thể bao gồm nhiều bình phản ứng được mắc nối tiếp. Tốt hơn là hai hoặc nhiều bình phản ứng và tốt hơn nữa là hai đến 6 bình phản ứng được mắc

nối tiếp.

Mặt khác, bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp của bước (C) có thể bao gồm bình phản ứng đơn hoặc có thể bao gồm nhiều bình phản ứng được mắc nối tiếp, và tốt hơn là bao gồm bình đơn (bình phản ứng đơn).

1. Bước chuẩn bị nguyên liệu thô ban đầu

Trong bước chuẩn bị nguyên liệu thô ban đầu, các nguyên liệu thô ban đầu được sử dụng trong phương pháp sản xuất theo sáng chế ở dạng hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat được điều chế.

(1) Các thiết bị

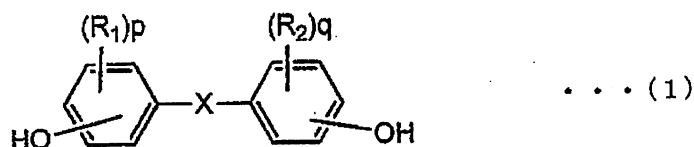
Các bồn trộn nguyên liệu thô (1Ra và 1Rb trong FIG.1) và bơm nạp nguyên liệu thô (1P trong FIG.1) để cấp các nguyên liệu thô được điều chế vào bước đa trùng ngưng được trang bị làm các thiết bị được sử dụng trong bước chuẩn bị nguyên liệu thô ban đầu. Các nguyên liệu thô ban đầu ở dạng hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat được cấp liên tục ở trạng thái tan chảy từ các cửa nạp 1Ma và 1Mb vào các bồn trộn nguyên liệu thô 1Ra và 1Rb trong khí quyển khí nitơ. Trong các bồn trộn nguyên liệu thô 1Ra và 1Rb, hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat được trộn và được làm tan chảy ở tỉ lệ mol định trước (tốt hơn là ở tỉ lệ mol dieste cacbonat với hợp chất dihydroxy thơm là 1,0 đến 1,3) trong khí quyển khí nitơ để điều chế hỗn hợp nguyên liệu thô tan chảy. Không có giới hạn cụ thể về thông số kỹ thuật của các bồn trộn nguyên liệu thô 1Ra và 1Rb, và có thể sử dụng các bồn trộn thông thường đã được biết đến. Ví dụ, các bồn trộn có các cánh khuấy Maxblend (1Ya và 1Yb trong FIG.1) có thể được sử dụng.

Ngoài ra, hai bồn trộn tốt hơn là được đưa vào trong bước chuẩn bị nguyên liệu thô ban đầu như được thể hiện trong FIG.1 để sản xuất liên tục. Bằng cách sử dụng hai bồn trộn, có thể thực hiện trộn và làm tan chảy luân phiên và các nguyên liệu thô ban đầu được trộn có thể được cấp một cách liên tục vào bình

phản ứng 3R bằng cách chuyển van 1Bp.

(2) Hợp chất dihydroxy thơm

Các ví dụ về nguyên liệu thô ban đầu ở dạng hợp chất dihydroxy thơm bao gồm các hợp chất được thể hiện bằng công thức chung (1) sau đây.

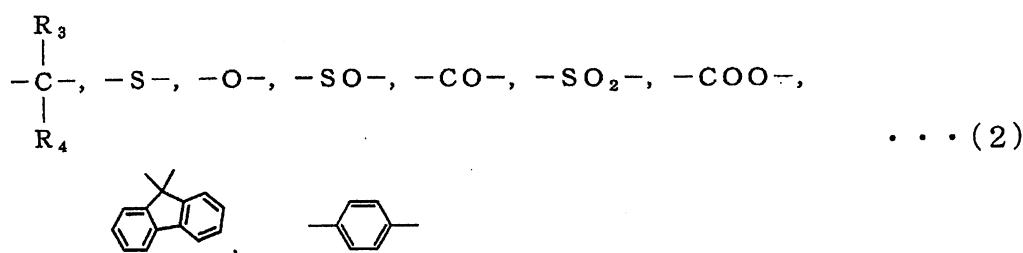


Trong công thức chung (1), mặc dù hai nhóm phenylen có thể đều là hai nhóm p-phenylen, hai nhóm m-phenylen hoặc hai nhóm o-phenylen và mỗi nhóm có thể được đặt ở các vị trí thế khác nhau, và cả hai nhóm tốt hơn là các nhóm p-phenylen.

R_1 và R_2 trong công thức chung (1) lần lượt và độc lập là nguyên tử halogen, nhóm nitro, nhóm amin, nhóm alkyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 6 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có 6 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkoxy có 6 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm aryloxy có 6 đến 20 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có 6 đến 20 nguyên tử cacbon.

Các ví dụ được ưu tiên cụ thể về R_1 và R_2 là nguyên tử flo, nhóm amin, nhóm metoxy, nhóm metyl, nhóm xyclohexyl và nhóm phenyl.

p và q là các số nguyên từ 0 đến 4 và tốt hơn là các số nguyên từ 0 đến 2. X là liên kết giới hạn hoặc nhóm được chọn từ các nhóm hữu cơ hóa trị hai được thể hiện bằng công thức chung (2) sau đây. R_3 và R_4 trong công thức chung (2) lần lượt và độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon (và tốt hơn là 1 đến 6 nguyên tử cacbon) hoặc nhóm aryl có từ 6 đến 10 nguyên tử cacbon, hoặc R_3 và R_4 có thể liên kết với nhau tạo thành vòng béo.



Các ví dụ cụ thể về các hợp chất dihydroxy thơm như vậy gồm có

bis(4-hydrophenyl)metan, 1,1-bis(4-hydrophenyl)etan,
 1,2-bis(4-hydrophenyl)etan, 2,2-bis(4-hydrophenyl)propan,
 2,2-bis(4-hydro-3-isopropylphenyl)propan, 2,2-bis(4-hydrophenyl)butan,
 2,2-bis(4-hydrophenyl)octan, 2,2-bis(3-t-butyl-4-hydrophenyl)propan,
 2,2-bis(3-bromo-4-hydrophenyl)propan, bis(4-hydrophenyl)phenylmetan,
 1,1-bis(4-hydrophenyl)-1-phenyletan, bis(4-hydrophenyl)diphenylmetan,
 2,2-bis(4-hydro-3-metylphenyl)propan,
 1,1-bis(4-hydro-3-tert-butylphenyl)propan,
 2,2-bis(3-xyclohexyl-4-hydrophenyl)propan,
 1,1-bis(3-xyclohexyl-4-hydrophenyl)xyclohexan,
 2,2-bis(3,5-dimetyl-4-hydrophenyl)propan,
 2,2-bis(4-hydro-3-phenylphenyl)propan,
 2,2-bis(3-xyclohexyl-4-hydrophenyl)propan,
 2,2-bis(4-hydro-3-bromophenyl)propan,
 2,2-bis(3,5-dibrom-4-hydrophenyl)propan, 1,1-bis(4-hydrophenyl)xyclopentan,
 1,1-bis(4-hydrophenyl)xyclohexan, 2,2-bis(4-hydro-3-metoxypheyl)propan,
 1,1-bis(4-hydrophenyl)-3,3,5-trimetyl-xyclohexan, 4,4'-dihydroxydiphenyl ete,
 4,4'-dihydroxybiphenyl, 9,9-bis(4-hydrophenyl)floren,
 9,9-bis(4-hydro-3-metylphenyl)floren, 1,1-bis(4-hydrophenyl)xyclohexan,
 1,1-bis(4-hydrophenyl)xyclopentan, 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimetylphenyl ete,
 4,4'-dihydroxyphenyl sulfit, 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimetylphenyl sulfit,

4,4'-dihydroxydiphenyl sulfoxit, 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimetyldiphenyl sulfoxit,
 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfon, 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimetyldiphenyl sulfon,
 4,4'-sulfonyl diphenol, 2,2'-diphenyl-4,4'-sulfonyl diphenol,
 2,2'-dimetyl-4,4'-sulfonyl diphenol, 1,3-bis{2-(4-hydrophenyl)propyl}benzen,
 1,4-bis{2-(4-hydrophenyl)propyl}benzen, 1,4-bis(4-hydrophenyl)xyclohexan,
 1,3-bis(4-hydrophenyl)xyclohexan,
 4,8-bis(4-hydrophenyl)trixyclo[5,2,1,02,6]dexan,
 4,4'-(1,3-adamantandiyl)diphenol và
 1,3-bis(4-hydrophenyl)-5,7-dimetyladamantan.

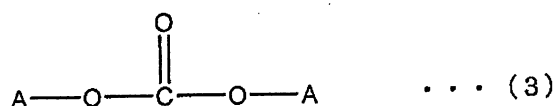
Trong số các hợp chất này, ví dụ được đặc biệt ưu tiên là 2,2-bis(4-hydrophenyl)propan (được viết tắt là bisphenol hoặc BPA) vì những lý do như tính ổn định ở dạng monome và tính sẵn có mà có hàm lượng tạp chất thấp. Có thể kết hợp nhiều loại hợp chất hydro thơm nêu trên nếu cần thiết.

Theo sáng chế, hợp chất axit dicarboxylic như axit terephthalic, axit isophthalic, axit naphthalen dicarboxylic hoặc axit 1,4-xyclohexan dicarboxylic có thể được sử dụng kết hợp với hợp chất dihydroxy thơm nêu trên khi cần thiết, và có thể được sử dụng ở dạng polyeste cacbonat.

Ngoài ra, cũng có thể sử dụng kết hợp với hợp chất đa chức có hai ba hoặc nhiều hơn, và tốt hơn là từ 3 đến 6 nhóm chức trong phân tử của nó. Các ví dụ về các hợp chất đa chức như vậy được sử dụng gồm có các hợp chất có các nhóm hydroxyl phenolic hoặc các nhóm carboxyl, và đặc biệt tốt hơn là sử dụng 1,1,1-tris(4-hydrophenyl)etan.

(3) Dieste cacbonat

Các ví dụ về dieste cacbonat được sử dụng trong sáng chế gồm có các hợp chất được thể hiện bằng công thức chung sau đây (3).



Trong đó, A trong công thức chung (3) là nhóm hydrocacbon đơn trị mạch nhánh hoặc mạch thẳng có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon mà có thể được thế. Hai nhóm được thể hiện bằng A có thể là giống nhau hoặc khác nhau.

Các ví dụ cụ thể về các dieste cacbonat gồm có các dieste cacbonat thơm như diphenyl cacbonat, ditolyl cacbonat, bis(2-chlorophenyl) cacbonat, m-cresyl cacbonat, dinaphtyl cacbonat hoặc bis(4-phenylphenyl) cacbonat. Ngoài ra, các dieste cacbonat như dimetyl cacbonat, dietyl cacbonat, dibutyl cacbonat hoặc dicyclohexyl cacbonat cũng có thể được sử dụng khi cần. Trong số chúng, diphenyl cacbonat là được ưu tiên xét theo khả năng phản ứng và độ ổn định về màu sắc của nhựa thu được, và đặc biệt là về chi phí.

(4) Tỷ lệ nạp

Theo sáng chế, dieste cacbonat tốt hơn là được sử dụng với lượng dư so với hợp chất dihydroxy thơm để đưa vào các nhóm cuối mạch được giới hạn trong khi sản xuất chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm. Tốt hơn nữa là, tỷ lệ nạp giữa hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat là tỷ lệ mà tỷ lệ của dieste cacbonat với hợp chất dihydroxy thơm là từ 1,0 đến 1,3 (tỷ lệ mol). Tức là, tốt hơn là sử dụng dieste cacbonat ở tỷ lệ từ 1,0 đến 1,3, tốt hơn nữa là ở tỷ lệ từ 1,02 đến 1,20, và đặc biệt tốt hơn là ở tỷ lệ từ 1,02 đến 1,15, cho tổng 1mol hợp chất dihydroxy thơm.

(5) Chất xúc tác

Phản ứng đa trùng ngưng giữa hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat trong bước (A) và phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp giữa chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm và hợp chất diol béo trong bước (C) cũng có thể được thực hiện trong sự có mặt của chất xúc tác. Chất xúc tác este hóa chéo thông thường như chất xúc tác hợp chất bazơ được sử dụng làm chất xúc tác để sản xuất các polycarbonat thông thường có thể được sử dụng làm chất xúc tác. Chất xúc tác có thể được bổ sung ở giai đoạn bất kỳ ngay trước bước (A), bước (A), bước (B)

hoặc bước (C), hoặc ở nhiều giai đoạn từ ngay trước bước (A) đến bước (C) theo các điều kiện cụ thể.

Cụ thể, các ví dụ về các chất xúc tác hợp chất bazơ gồm có các hợp chất kim loại kiềm và/hoặc các hợp chất kim loại kiềm thổ và các hợp chất chứa nitơ.

Các ví dụ về các hợp chất kim loại kiềm và/hoặc các hợp chất kim loại kiềm thổ mà được sử dụng tốt hơn là gồm có các muối axit hữu cơ, các muối vô cơ, oxit, hydroxit, hydrua, alkoxit, hydroxit amoni bậc bốn hoặc các muối của nó và các amin của các kim loại kiềm và các kim loại kiềm thổ, và các hợp chất này có thể được sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp.

Các ví dụ cụ thể về các hợp chất kim loại kiềm gồm có natri hydroxit, kali hydroxit, xesi hydroxit, lithi hydroxit, natri bicacbonat, natri cacbonat, kali cacbonat, xesi cacbonat, lithi cacbonat, natri axetat, kali axetat, xesi axetat, lithi axetat, natri stearat, kali stearat, xesi stearat, lithi stearat, natri boron hydrua, natri borophenylat, natri tetraphenyl borua, natri benzoat, kali benzoat, xesi benzoat, lithi benzoat, dinatri hydrogenphosphat, dikali hydrogenphosphat, dilithi hydrogenphosphat, dinatri phenylphosphat hoặc các muối dinatri, các muối dikali, các muối dixeli và muối dilithi của bisphenol A, hoặc các muối natri, các muối kali, các muối xesi và các muối lithi của phenol.

Các ví dụ cụ thể về các hợp chất kim loại kiềm thổ gồm có magiê hydroxit, canxi hydroxit, stronti hydroxit, bari hydroxit, magiê bicacbonat, canxi bicacbonat, stronti bicacbonat, bari bicacbonat, magiê cacbonat, canxi cacbonat, stronti cacbonat, bari cacbonat, magiê axetat, canxi axetat, stronti axetat, bari axetat, magiê stearat, canxi stearat, canxi benzoat và magiê phenylphosphat.

Các ví dụ cụ thể về các hợp chất chứa nitơ gồm có các hydroxit amoni bậc bốn có nhóm alkyl và/hoặc nhóm aryl như tetrametyl amoni hydroxit, tetraetyl amoni hydroxit, tetrapropyl amoni hydroxit, tetrabutyl amoni hydroxit hoặc trimetylbenzyl amoni hydroxit, các amin bậc ba như trietylamin,

dimethylbenzylamin hoặc triphenylamin, các amin bậc hai như diethylamin, các amin bậc một như propylamin hoặc butylamin, các imidazol như 2-metylimidazol, 2-phenylimidazol hoặc benzoimidazol, và các bazơ hoặc các muối bazơ như amoniac, tetrametyl amoni borohydrua, tetrabutyl amoni borohydrua, tetrabutyl amoni tetraphenyl borat, tetraphenyl amoni tetraphenylborat hoặc tetraphenyl phospho tetraphenylborat.

Các ví dụ về các chất xúc tác este hóa khác mà được sử dụng tốt hơn là gồm có các muối của kẽm, thiếc, ziriconi và chì, và các chất xúc tác này có thể được sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp.

Các ví dụ cụ thể về các chất xúc tác este hóa chéo gồm có kẽm axetat, kẽm benzoat, kẽm 2-ethylhexanoat, kẽm clorua (II), kẽm clorua (IV), thiếc axetat (II), thiếc axetat (IV), dibutylthiếc dilaurat, dibutylthiếc oxit, dibutylthiếc dimetoxit, ziriconi axetylaxetonat, ziriconi oxyaxetat, ziriconi tetrabutoxit, chì axetat (II) và chì axetat (IV).

Theo phương pháp sản xuất theo sáng chế, tốt hơn là sử dụng xesi cacbonat (Cs_2CO_3), natri bicacbonat (NaHCO_3), natri tetraphenyl borua, dinatri phenylphosphat, kali cacbonat hoặc tetrametyl amoni hydroxit. Trong số này, xesi cacbonat, kali cacbonat và tetrametyl amoni hydroxit là được ưu tiên hơn. Các chất xúc tác này có thể được sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp.

Các chất xúc tác này được sử dụng ở tỉ lệ mol 1×10^{-9} đến 1×10^{-3} mol và tốt hơn là 1×10^{-7} đến 1×10^{-5} mol cho 1 mol tổng hợp chất dihydroxy.

2. Bước (A) (bước đa trùng ngưng)

Trong bước (A), chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm được sản xuất bằng phản ứng đa trùng ngưng của các nguyên liệu thô ban đầu ở dạng hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat trong bình phản ứng đa trùng ngưng. Phản ứng đa trùng ngưng này là phản ứng đa trùng ngưng tan chảy dựa trên phản ứng este hóa chéo.

(1) Các thiết bị

Một hoặc hai hoặc nhiều bình phản ứng được sử dụng làm bình phản ứng đa trùng ngưng được sử dụng để thực hiện bước (A). Trong trường hợp sử dụng hai hoặc nhiều bình phản ứng, các bình phản ứng được mắc nối tiếp. Tốt hơn là 2 hoặc nhiều bình phản ứng, tốt hơn nữa là 2 đến 6, và đặc biệt tốt hơn nữa là 3 đến 5 bình phản ứng được sử dụng bằng cách mắc nối tiếp. Các bình phản ứng đa trùng ngưng có thể là bình phản ứng kiểu dọc hoặc bình phản ứng kiểu ngang, và tốt hơn là các bình phản ứng đa trùng ngưng là bình phản ứng kiểu dọc.

Trong FIG.1, ví dụ, bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R, bình phản ứng dọc thứ hai 4R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ ba 5R và bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư 6R được trang bị là các bình phản ứng đa trùng ngưng của bước (A).

Mỗi bình phản ứng trong các bình phản ứng đa trùng ngưng này có thể được trang bị thiết bị khuấy như cánh khuấy thông thường đã được biết đến. Các ví dụ cụ thể về các cánh khuấy gồm có cánh neo, cánh Maxblend và cánh băng xoắn kép.

Ví dụ, bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ hai 4R và bình phản ứng được khuấy dọc thứ ba 5R của FIG.1 được trang bị tương ứng các cánh khuấy Maxblend 3Y, 4Y và 5Y, trong khi bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư 6R được trang bị cánh băng xoắn kép 6Y.

Ngoài ra, mỗi bình phản ứng có thể được trang bị thiết bị làm nóng trước, bơm bánh răng, ống chưng cất để xả các sản phẩm phụ và tương tự được sinh ra từ phản ứng đa trùng ngưng, thiết bị ngưng tụ như bình ngưng hoặc khoang đá khô, bình giữ như bồn thu hồi, hoặc thiết bị chân không để duy trì trạng thái áp suất giảm định trước.

Ngoài ra, tất cả các bình phản ứng được sử dụng trong một loạt phương pháp sản xuất liên tục được điều chỉnh sao cho đạt đến khoảng áp suất và nhiệt

độ bên trong định trước.

Trong ví dụ về phương pháp sản xuất liên tục sử dụng thiết bị sản xuất được trình bày trong FIG.1, 5 bình phản ứng được mắc nối tiếp (bước (A): bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ hai 4R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ ba 5R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư 6R; bước (B): máy trộn (6Mix), và bước (C): bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R) được thiết lập trước áp suất và nhiệt độ bên trong lần lượt tương ứng với từng phản ứng (phản ứng đa trùng ngưng tan chảy và phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp).

Trong thiết bị của FIG.1, ví dụ, các bộ phận làm nóng trước 3H, 4H, 5H và 6H và các bơm bánh răng 3P, 4P, 5P và 6P được trang bị. Ngoài ra, các ống chung cất 3F, 4F, 5F và 6F được gắn vào bốn bình phản ứng. Các ống chung cất 3F, 4F, 5F và 6F được nối lần lượt với các thiết bị ngưng tụ 3C, 4C, 5C và 6C, và mỗi bình phản ứng được duy trì trạng thái áp suất giảm định trước bằng các thiết bị chân không 3V, 4V, 5V và 6V.

(2) Phản ứng đa trùng ngưng

Các điều kiện phản ứng trong bình phản ứng đa trùng ngưng được thiết lập lần lượt sao cho nhiệt độ và chân không tăng trong khi tốc độ khuấy giảm khi phản ứng đa trùng ngưng diễn ra. Trong quá trình phản ứng đa trùng ngưng, mực chất lỏng được kiểm soát sao cho thời gian lưu trung bình trong từng bình phản ứng, như thời gian lưu trung bình trước khi bắt đầu bổ sung chất liên kết, là khoảng từ 30 phút đến 120 phút. Ngoài ra, sản phẩm phụ phenol được tạo thành đồng thời với phản ứng đa trùng ngưng tan chảy trong từng bình phản ứng được xả ra ngoài hệ thống bằng các ống chung cất 3F, 4F, 5F và 6F được gắn vào mỗi bình phản ứng. Độ chân không trong bước (A) tốt hơn là từ 100 torr đến 0,0075 torr (13,3 kPa đến 1 Pa), và nhiệt độ bên trong của các bình phản ứng tốt hơn là từ 140°C đến 300°C.

Cụ thể hơn, theo phương pháp được trình bày trong FIG.1, bước (A) được thực hiện với bốn bình phản ứng (bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất đến bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư), và nhiệt độ và áp suất được thiết lập một cách thông thường như được mô tả dưới đây. Ngoài ra, phần giải thích sau đây áp dụng đối với máy trộn của bước (B) và bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp (bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm) được mắc nối tiếp với bốn bình phản ứng thứ của bước (A).

(Bộ phận làm nóng trước 1H) 180°C đến 230°C

(Bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R)

Nhiệt độ bên trong: 150°C đến 250°C, áp suất: áp suất thường đến 100 torr (13,3 kPa), nhiệt độ môi trường gia nhiệt: 220°C đến 280°C

(Bộ phận làm nóng trước 3H) 200°C đến 250°C

(Bình phản ứng được khuấy dọc thứ hai 4R)

Nhiệt độ bên trong: 180°C đến 250°C, áp suất: 100 torr (13,3 kPa) đến 75 torr (10 kPa), nhiệt độ môi trường gia nhiệt: 220°C đến 280°C

(Bộ phận làm nóng trước 4H) 230°C đến 270°C

(Bình phản ứng được khuấy dọc thứ ba 5R)

Nhiệt độ bên trong: 220°C đến 270°C, áp suất: 75 torr (10 kPa) đến 1 torr (133 Pa), nhiệt độ môi trường gia nhiệt: 220°C đến 280°C

(Bộ phận làm nóng trước 5H) 230°C đến 270°C

(Bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư 6R)

Nhiệt độ bên trong: 220°C đến 280°C, áp suất: 1 torr (133 Pa) đến 0,0075 torr (1 Pa), nhiệt độ môi trường gia nhiệt: 220°C đến 300°C

(Bộ phận làm nóng trước 6H) 270°C đến 340°C

(Máy trộn 6Mix)

Nhiệt độ bên trong: 220°C đến 300°C, áp suất: 200 torr (27 kPa) đến 3700 torr (493,29 kPa), nhiệt độ môi trường gia nhiệt: 220°C đến 320°C

(Bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R)

Nhiệt độ bên trong: 260°C đến 340°C, áp suất: 10 torr trở xuống (1333 Pa trở xuống), nhiệt độ môi trường gia nhiệt: 260°C đến 340°C

Tiếp theo, sau khi nhiệt độ và áp suất bên trong trong tất cả các bình phản ứng được sử dụng trong phương pháp sản xuất liên tục theo sáng chế đạt đến khoảng từ -5% đến +5% trị số thiết lập tương ứng của chúng, hỗn hợp nguyên liệu thô tan chảy được điều chế riêng trong các bồn trộn nguyên liệu thô 1R (1Ra và 1Rb) được cấp liên tục vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R thông qua bơm nạp nguyên liệu thô 1P và bộ phận làm nóng trước 1H. Ngoài ra, đồng thời khi bắt đầu nạp hỗn hợp tan chảy nguyên liệu thô, chất xúc tác được cấp liên tục từ cửa nạp chất xúc tác 1C ở vị trí trung gian trên đường chuyển hỗn hợp tan chảy nguyên liệu thô vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R, sau đó đa trùng ngưng tan chảy bắt đầu dựa trên phản ứng este hóa chéo.

Mặc dù không có giới hạn cụ thể về tốc độ quay của các cánh khuấy trong bình phản ứng, tốt hơn là duy trì tốc độ này từ 200 vòng/phút đến 10 vòng/phút. Phản ứng đa trùng ngưng được thực hiện trong khi duy trì mực chất lỏng ở mức không đổi sao cho đạt được thời gian lưu trung bình định trước trong khi xả phenol mà được tạo thành ở dạng sản phẩm phụ khi phản ứng diễn ra từ ống chung cất. Thời gian lưu trung bình trong bình phản ứng là không bị giới hạn cụ thể, và thông thường là từ 30 phút đến 120 phút.

Trong các thiết bị sản xuất của FIG.1, ví dụ, phản ứng đa trùng ngưng tan chảy được thực hiện bằng cách thiết lập nhiệt độ bên trong của bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R đến 200°C và áp suất bên trong là 200 torr (27 kPa) trong khí quyển nitơ, và duy trì tốc độ quay của cánh khuấy Maxblend ở 160 vòng/phút. Tiếp đó thực hiện phản ứng đa trùng ngưng tan chảy trong khi duy trì mực chất lỏng ở mức không đổi trong khi xả sản phẩm phụ phenol từ ống chung cất 3F sao cho thời gian lưu trung bình là 60 phút.

Tiếp đó, dung dịch phản ứng trùng hợp được xả từ đáy bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R bằng bơm bánh răng 3P, sau đó được nạp liên tục vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ hai 4R thông qua bộ phận làm nóng trước 3H, vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ ba 5R thông qua bộ phận làm nóng trước 4H bằng bơm bánh răng 4P, và cuối cùng vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư 6R thông qua bộ phận làm nóng trước 5H bằng bơm bánh răng 5P, nhờ đó làm cho phản ứng đa trùng ngưng tiến triển và tạo ra chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm.

(3) Chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm

Trọng lượng phân tử trung bình khối của chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm thu được trong bình phản ứng đa trùng ngưng sau cùng của bước (A) là không bị giới hạn cụ thể, và tốt hơn là từ 10000 đến 50000 và tốt hơn nữa là từ 1500 đến 35000 (theo tiêu chuẩn polystyren khi được đo bằng GPC), và chất tiền trùng hợp này được cấp liên tục vào bước trộn của bước (B).

Ngoài ra, tỉ lệ các nhóm cuối mạch giới hạn có nguồn gốc từ các hợp chất monohydro thơm trong tổng số nhóm cuối mạch trong chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm thu được trong bình phản ứng đa trùng ngưng sau cùng của bước (A) nêu trên tốt hơn là 60% trở lên. Nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm thu được trong bình phản ứng đa trùng ngưng sau cùng của bước (A) tốt hơn là 1500mg/kg (ppm) trở xuống, tốt hơn nữa là 1000mg/kg (ppm) trở xuống, tốt hơn nữa là 750mg/kg (ppm) trở xuống, và đặc biệt tốt hơn là 500mg/kg (ppm) trở xuống. Trong trường hợp nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch vượt quá khoảng giới hạn này hoặc số lượng các nhóm cuối mạch giới hạn mà thấp hơn khoảng giới hạn này, có thể không thu được nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử đủ cao.

Theo sáng chế, tỉ lệ các nhóm cuối mạch giới hạn so với tổng số các nhóm cuối mạch và nồng độ nhóm hydro của polyme (bao gồm chất tiền trùng hợp và

nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao) có thể được phân tích bằng phép phân tích $^1\text{H-NMR}$ polyme. Phương pháp phân tích $^1\text{H-NMR}$ cụ thể được mô tả tiếp theo trong các ví dụ dưới đây. Nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch trong polyme còn có thể được đo bằng khối phổ sử dụng phức hợp Ti. Cụ thể hơn, phương pháp được sử dụng theo đó nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch (nồng độ OH) trong polyme được đo bằng phân tích quang phổ hấp thụ tia hồng ngoại có thể quan sát được (chiều dài sóng: 546nm) của phức hợp được tạo thành từ polyme và metan tetracolorua trong dung dịch metylen clorua phù hợp với phương pháp được mô tả trong tài liệu *Macromolecular Chemistry* 88 (1965) 215-231. Ví dụ, máy quang phổ UV-Visible nhãn hiệu Hitachi Model U-3500 có thể được sử dụng là thiết bị. Nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch (nồng độ OH) trong polyme được xác định dựa trên phân tích quang phổ hấp thụ tia hồng ngoại có thể quan sát được của nồng độ đã biết của phức hợp được tạo thành từ BPA và titan tetracolorua.

“Tổng lượng các nhóm cuối mạch của chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm” được nói đến ở đây được tính toán theo, ví dụ, tổng lượng các nhóm cuối mạch là 1mol nếu có 0,5mol polycarbonat không phân nhánh (hoặc polycarbonat thẳng).

Các ví dụ cụ thể về các nhóm cuối mạch giới hạn gồm có phenyl cuối mạch, cresyl cuối mạch, o-tolyl cuối mạch, p-tolyl cuối mạch, p-tert-butylphenyl cuối mạch, biphenyl cuối mạch, o-metoxycarbonylphenyl cuối mạch và p-xumylphenyl cuối mạch. Trong số này, các nhóm cuối mạch có nguồn gốc từ các hợp chất monohydro thơm có điểm sôi thấp mà là các hợp chất dễ dàng loại ra khỏi hệ thống phản ứng trong phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp cùng với hợp chất diol béo là được ưu tiên, và phenyl cuối mạch hoặc p-tert-butylphenyl cuối mạch là được đặc biệt ưu tiên.

Trong phương pháp tan chảy, các nhóm cuối mạch giới hạn có thể được

đưa vào bằng cách sử dụng dieste cacbonat với lượng dư so với hợp chất dihydroxy trong khi sản xuất chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm. Mặc dù khác nhau theo các thiết bị được sử dụng cho phản ứng và các điều kiện phản ứng, lượng cụ thể dieste cacbonat được sử dụng tương ứng với 1mol hợp chất dihydroxy thơm tốt hơn là từ 1,0mol đến 1,3mol, tốt hơn nữa là 1,02mol đến 1,20mol, và đặc biệt tốt hơn là 1,02mol đến 1,15mol. Nhờ đó, thu được chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm mà thỏa mãn điều kiện nêu trên về số lượng các nhóm cuối mạch giới hạn.

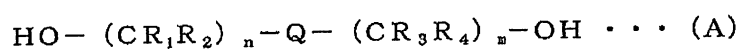
3. Bước (B) (bước trộn)

Trong bước (B), hợp chất diol béo được bổ sung vào chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm thu được ở bước (A) nêu trên để thu được hỗn hợp chất tiền trùng hợp.

(1) Hợp chất diol béo (chất liên kết)

Hợp chất diol béo được sử dụng trong phương pháp sản xuất liên tục theo sáng chế là hợp chất có các nhóm hydrocacbon béo mà liên kết với các nhóm hydroxyl cuối mạch (các nhóm OH). Trong tài liệu này, nhóm hydroxyl cuối mạch là nhóm hydro mà góp phần tạo liên kết cacbonat với chất tiền trùng hợp polycarbonate thơm bằng phản ứng este hóa chéo.

Các ví dụ về các nhóm hydrocacbon béo gồm có các nhóm alkylen và các nhóm xycloalkylen, và một phần của nó có thể được thế bằng nhóm thơm hoặc nhóm chứa dị vòng và nhóm tương tự. Cụ thể hơn, các ví dụ về các hợp chất diol béo gồm có các hợp chất có các nhóm hydro rượu hóa trị hai được thể hiện bằng công thức chung (A) sau đây.



Trong công thức chung (A) nêu trên, Q là nhóm hydrocacbon có 3 nguyên tử cacbon trở lên mà có thể chứa nguyên tử khác loại. Giới hạn dưới của số

cacbon của nhóm hydrocacbon này là 3, tốt hơn là 6 và tốt hơn nữa là 10, và giới hạn trên của nó tốt hơn là 40, tốt hơn nữa là 30 và tốt hơn nữa là 25.

Các ví dụ về nguyên tử khác loại gồm có nguyên tử oxi (O), nguyên tử lưu huỳnh (S), nguyên tử nitơ (N), nguyên tử flo (F) và nguyên tử silicon (Si). Trong số này, nguyên tử oxi (O) và nguyên tử lưu huỳnh (S) là được ưu tiên đặc biệt.

Nhóm hydrocacbon có thể là mạch thẳng, mạch nhánh hoặc mạch vòng. “Q” có thể chứa cấu trúc vòng như vòng thơm và vòng dị vòng.

Trong công thức chung (A) nêu trên, R_1 , R_2 , R_3 và R_4 lần lượt và độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon béo có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon, tốt hơn là có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, và nhóm hydrocacbon thơm có 6 đến 20 nguyên tử cacbon, tốt hơn là có từ 6 đến 10 nguyên tử cacbon.

Các ví dụ về các nhóm hydrocacbon béo gồm có nhóm xycloalkyl và nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh. Các ví dụ về các nhóm alkyl gồm có nhóm methyl, nhóm ethyl, nhóm propyl, nhóm isopropyl, nhóm n-butyl, nhóm i-butyl, nhóm t-butyl, nhóm n-amyl, nhóm isoamyl, nhóm n-hexyl, và nhóm isohexyl.

Các ví dụ về các nhóm hydrocacbon thơm gồm có các nhóm aryl và các nhóm naphthyl. Các ví dụ về các nhóm aryl gồm có nhóm phenyl, nhóm phenetyl, nhóm benzyl, nhóm tolyl và nhóm o-xylyl, và nhóm phenyl là được ưu tiên.

Tuy nhiên, ít nhất là một nhóm trong số các nhóm R_1 và R_2 và ít nhất là một nhóm trong số các nhóm R_3 và R_4 được chọn lần lượt từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro và nhóm hydrocacbon béo.

Đặc biệt tốt hơn là các nhóm từ R_1 đến R_4 lần lượt và độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro và nhóm hydrocacbon béo có 1 đến 30 nguyên tử cacbon và tốt hơn là 1 đến 10 nguyên tử cacbon.

Các ví dụ được ưu tiên đặc biệt về các nhóm hydrocacbon béo gồm có các nhóm alkyl mạch nhánh hoặc mạch thẳng. Các ví dụ về các nhóm alkyl này gồm

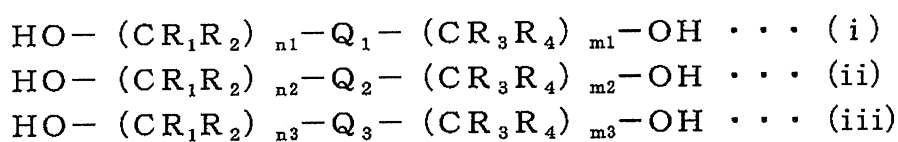
có nhóm methyl, nhóm ethyl, nhóm propyl, nhóm isopropyl, nhóm n-butyl, nhóm i-butyl, nhóm t-butyl và nhóm isoamyl.

n và m lần lượt và độc lập là số nguyên từ 0 đến 10 và tốt hơn là số nguyên từ 0 đến 4. Tuy nhiên, trong trường hợp Q không chứa nhóm hydrocacbon béo mà liên kết với nhóm hydroxyl cuối mạch, n và m lần lượt và độc lập là số nguyên từ 1 đến 10 và tốt hơn là số nguyên từ 1 đến 4.

Hợp chất diol béo tốt hơn là hợp chất diol béo mà trong đó tất cả các nhóm từ R_1 đến R_4 đều là các nguyên tử hydro. Tức là, hợp chất diol béo được sử dụng trong sáng chế tốt hơn là hợp chất diol bậc một, và tốt hơn nữa là hợp chất diol bậc một ngoại trừ các diol béo mạch thẳng.

Mặt khác, theo sáng chế, diol béo bậc hai mà trong đó ít nhất là một nhóm trong số các nhóm R_1 đến R_4 là nhóm hydrocacbon béo hoặc n và m bằng 0 và Q là nhóm hydrocacbon béo mạch nhánh cũng có thể được sử dụng.

Các ví dụ về hợp chất diol béo tốt hơn nữa là gồm có hợp chất có các nhóm hydro rượu hóa trị hai được thể hiện bằng công thức chung bất kỳ trong số công thức chung từ (i) đến (iii) sau đây.



Trong công thức chung từ (i) đến (iii) nêu trên, các nhóm từ R_1 đến R_4 lần lượt và độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon béo có 1 đến 30 nguyên tử cacbon và tốt hơn là từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, và nhóm hydrocacbon thơm có 6 đến 20 nguyên tử cacbon và tốt hơn là từ 6 đến 10 nguyên tử cacbon. Các ví dụ cụ thể của nó giống như các ví dụ được liệt kê đối với công thức chung (A) nêu trên.

Trong công thức (i) nêu trên, Q_1 là nhóm hydrocacbon có từ 6 đến 40 nguyên tử cacbon mà chứa vòng thơm, và tốt hơn là nhóm hydrocacbon có từ 6

đến 30 nguyên tử cacbon mà chứa vòng thơm. Ngoài ra, Q1 có thể chứa ít nhất một nguyên tử khác loại được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử oxi (O), nguyên tử lưu huỳnh (S), nguyên tử nitơ (N), nguyên tử flo (F) và nguyên tử silicon (Si).

n_1 và m_1 lần lượt và độc lập là số nguyên từ 1 đến 10 và tốt hơn là số nguyên từ 1 đến 4. Các ví dụ về các vòng thơm gồm có nhóm phenyl, nhóm biphenyl, nhóm fluorenyl và nhóm naphtyl.

Trong công thức (ii) nêu trên, Q₂ là nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 3 đến 40 nguyên tử cacbon mà có thể chứa dị vòng, và tốt hơn là nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 3 đến 30 nguyên tử cacbon mà có thể chứa dị vòng. Q₂ đặc biệt tốt hơn là nhóm hydrocacbon mạch thẳng có từ 3 đến 40 nguyên tử cacbon và tốt hơn nữa là từ 3 đến 30 nguyên tử cacbon, nhóm này có nhánh và không chứa dị vòng.

Ngoài ra, Q₂ còn có thể chứa ít nhất một loại nguyên tử khác loại được chọn từ nhóm bao gồm bao gồm nguyên tử oxi (O), nguyên tử lưu huỳnh (S), nguyên tử nitơ (N), nguyên tử flo (F) và nguyên tử silicon (Si). n_2 và m_2 lần lượt và độc lập là số nguyên từ 0 đến 10 và tốt hơn là số nguyên từ 0 đến 4.

Trong công thức (iii) nêu trên, Q₃ là nhóm mà chứa nhóm hydrocacbon vòng (nhóm xycloalkylen) có từ 6 đến 40 nguyên tử cacbon và tốt hơn là nhóm mà chứa nhóm hydrocacbon vòng có từ 6 đến 30 nguyên tử cacbon. n_3 và m_3 lần lượt và độc lập là số nguyên từ 0 đến 10 và tốt hơn là số nguyên từ 1 đến 4. Các ví dụ về các nhóm xycloalkylen gồm có nhóm xyclohexyl, nhóm bixyclodexanyl và nhóm trixyclohexanyl.

Trong số các hợp chất diol béo được thể hiện bằng công thức chung bất kỳ trong số công thức chung từ (i) đến (iii) nêu trên, các hợp chất được thể hiện bằng công thức chung (i) và (ii) là được ưu tiên hơn, và các hợp chất được thể hiện bằng công thức chung (ii) là được đặc biệt ưu tiên. Ngoài ra, hợp chất diol béo được thể hiện bằng công thức chung bất kỳ trong số các công thức chung từ

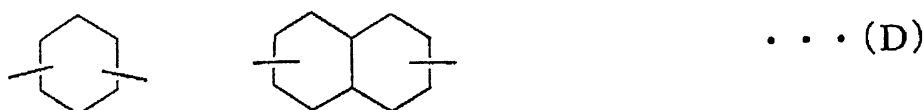
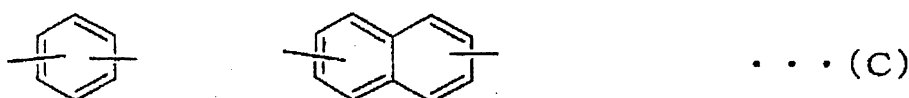
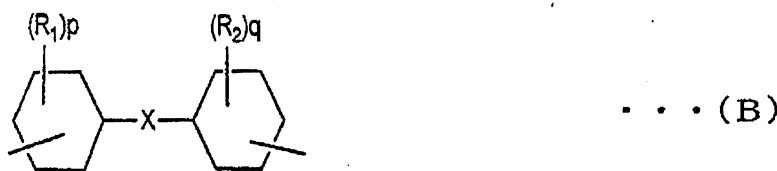
(i) đến (iii) nêu trên đặc biệt tốt hơn là hợp chất diol bậc một và tốt hơn nữa là hợp chất diol bậc một ngoại trừ các diol béo mạch thẳng.

Các ví dụ cụ thể về các hợp chất diol béo được thể hiện bằng công thức chung bất kỳ trong số công thức chung từ (i) đến (iii) nêu trên của sáng chế mà có thể được sử dụng như được chỉ ra dưới đây khi được phân loại làm các diol bậc một và các diol bậc hai.

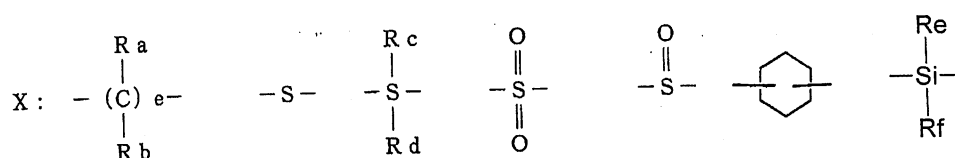
(i) Các diol bậc một: các hợp chất chứa nhóm 2-hydroetoxy

Các ví dụ được ưu tiên về hợp chất diol béo của sáng chế gồm có các hợp chất chứa nhóm 2-hydroetoxy được thể hiện bằng

$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$. Trong đó, các ví dụ về Y gồm có các nhóm hữu cơ (A), các nhóm hữu cơ (B), các nhóm hữu cơ (C) được chọn từ các nhóm naphthalen hoặc các nhóm phenylen hóa trị hai có từng cấu trúc được thể hiện dưới đây, và các nhóm xycloalkylen (D) được chọn từ công thức cấu trúc sau đây.



Trong đó, X là liên kết đơn hoặc nhóm có một trong số các cấu trúc được thể hiện dưới đây. R_1 và R_2 lần lượt và độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl có 1 đến 4 nguyên tử cacbon, nhóm phenyl hoặc nhóm xycloalkyl, và mỗi nhóm có thể chứa nguyên tử flo. R_1 và R_2 tốt hơn là các nguyên tử hydro hoặc các nhóm metyl. p và q lần lượt và độc lập là số nguyên từ 0 đến 4 (và tốt hơn là từ 0 đến 3).



Trong các cấu trúc nêu trên, R_a và R_b lần lượt và độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch nhánh hoặc mạch thẳng có 1 đến 30 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là 1 đến 6 nguyên tử cacbon và đặc biệt tốt hơn là 1 đến 4 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm xycloalkyl có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc R_a và R_b có thể gắn với nhau để tạo thành vòng.

Các ví dụ về các vòng gồm có các vòng thơm, các vòng béo và các dị vòng (chứa các nguyên tử O và/hoặc S) và các tổ hợp tùy ý của chúng. Trong trường hợp R_a và R_b là các nhóm alkyl hoặc cùng nhau tạo thành vòng, chúng còn có thể chứa nguyên tử flo. R_c và R_d lần lượt và độc lập là nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1 đến 6 nguyên tử cacbon, và tốt hơn nữa là 1 đến 4 nguyên tử cacbon (và đặc biệt tốt hơn là nhóm metyl hoặc nhóm etyl), và chúng có thể chứa nguyên tử flo. e là số nguyên từ 1 đến 20 và tốt hơn là số nguyên từ 1 đến 12.

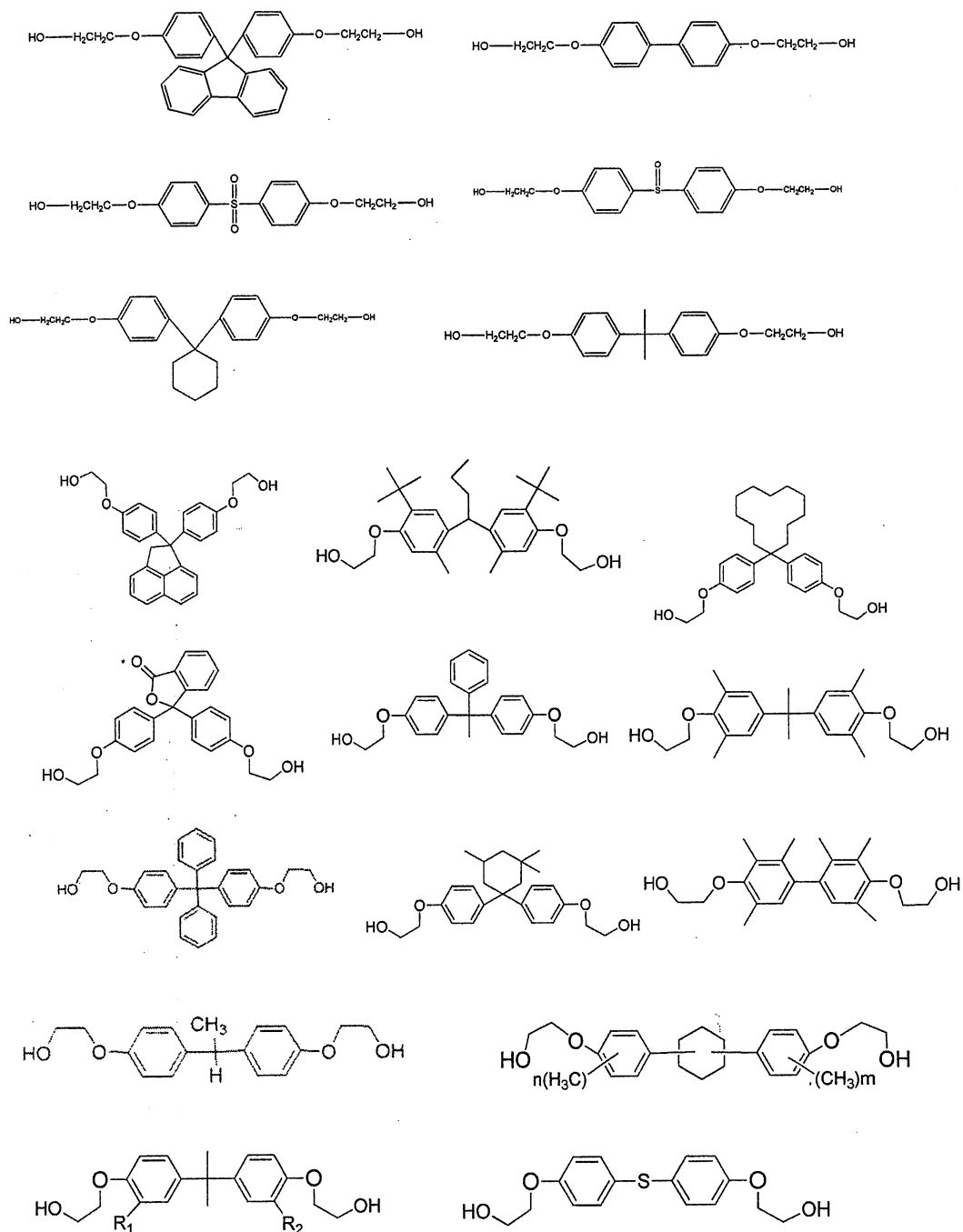
R_e và R_f lần lượt và độc lập là nguyên tử hydro, nguyên tử halogen, nhóm alkyl mạch nhánh hoặc mạch thẳng có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm alkoxyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và chúng có thể chứa nguyên

tử flo. Ngoài ra, chúng có thể cùng nhau tạo thành vòng. Các ví dụ về các nhóm alkyl mạch nhánh hoặc mạch thẳng tốt hơn là gồm có các nhóm alkyl mạch nhánh hoặc mạch thẳng có 1 đến 6 nguyên tử cacbon và tốt hơn nữa là các nhóm alkyl mạch nhánh hoặc mạch thẳng có 1 đến 4 nguyên tử cacbon, và đặc biệt tốt hơn là nhóm metyl hoặc nhóm etyl. Nhóm alkoxyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon tốt hơn là nhóm metoxy hoặc nhóm etoxy.

Các ví dụ cụ thể hơn về hợp chất diol béo được trình bày dưới đây. Trong công thức sau đây, n và m lần lượt và độc lập là số nguyên từ 0 đến 4. R_1 và R_2 lần lượt và độc lập là nguyên tử hydro, nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm n-propyl, nhóm butyl, nhóm isopropyl, nhóm isobutyl, nhóm sphenyl hoặc nhóm xyclohexyl.

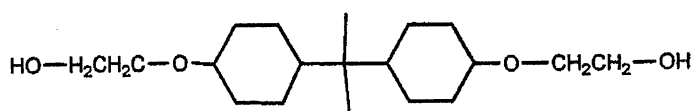
Các trường hợp trong đó Y là nhóm hữu cơ (A)

Các ví dụ được ưu tiên về các hợp chất mà trong đó Y là nhóm hữu cơ (A) được trình bày dưới đây.



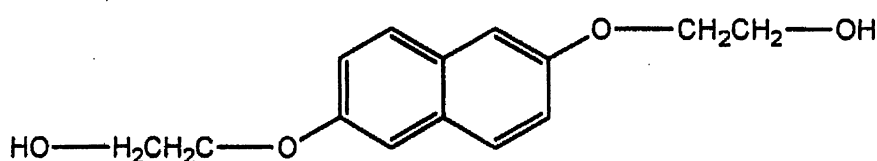
Các trường hợp trong đó Y là nhóm hữu cơ (B)

Trong các trường hợp mà trong đó Y là nhóm hữu cơ (B), X tốt hơn là thể hiện -C_RaR_b- (trong đó, R_a và R_b lần lượt và độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl có 1 đến 6 nguyên tử cacbon, và tốt hơn là nhóm metyl). Các ví dụ cụ thể gồm có các hợp chất được trình bày dưới đây.

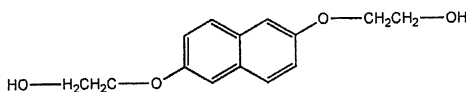
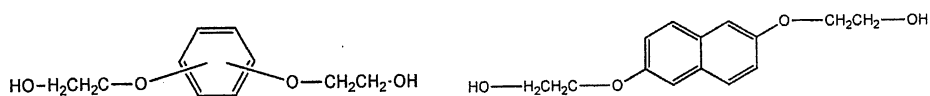
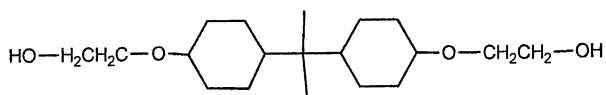
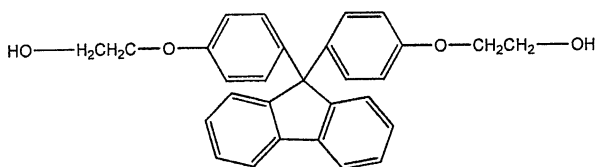
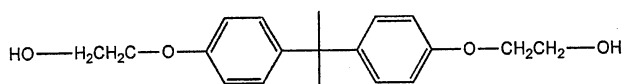


Các trường hợp trong đó Y là nhóm hữu cơ (C)

Các ví dụ được ưu tiên về các hợp chất trong trường hợp Y là nhóm hữu cơ (C) được trình bày dưới đây.



Các ví dụ được ưu tiên đặc biệt về các hợp chất chứa nhóm 2-hydroetoxy nêu trên được trình bày dưới đây.

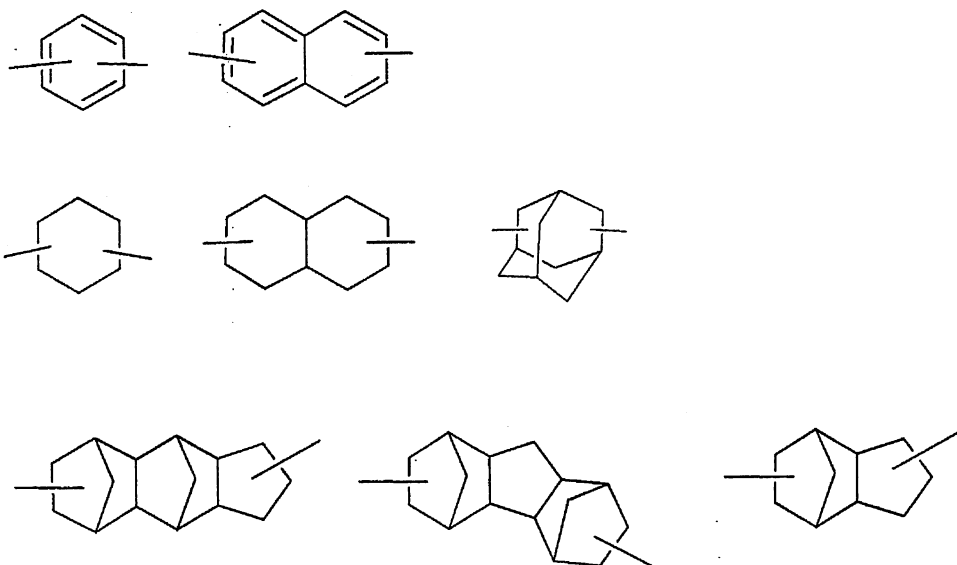


(ii) Các diol bậc một: Các hợp chất chứa nhóm hydroalkyl

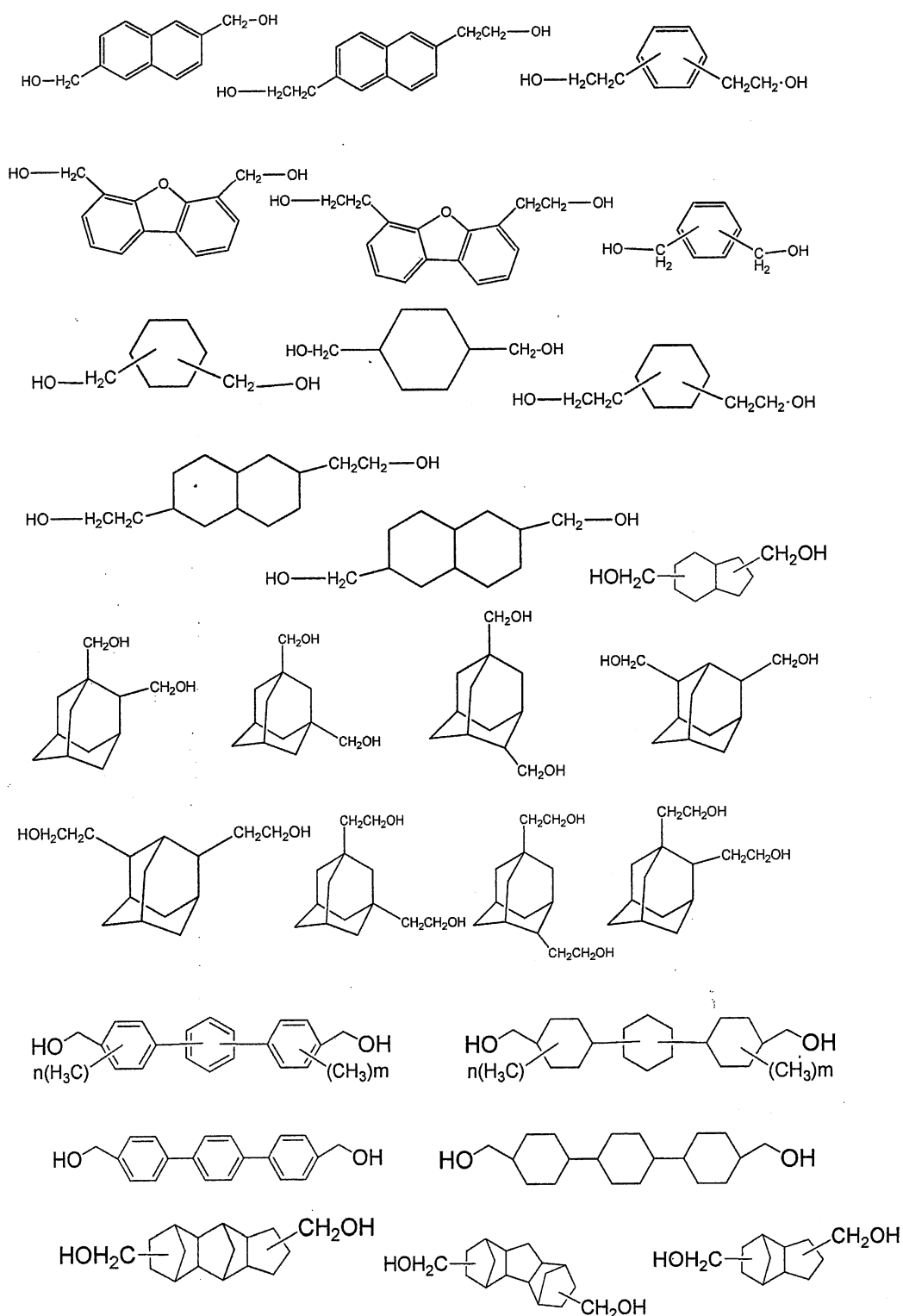
Các ví dụ được ưu tiên về hợp chất diol béo theo sáng chế gồm có các hợp chất chứa nhóm hydroalkyl được thể hiện bằng $\text{HO}-(\text{CH}_2)_r\text{-Z}-(\text{CH}_2)_r\text{-OH}$. Trong

đó, r là 1 hoặc 2. Tức là, các nhóm hydroalkyl gồm có các nhóm hydrometyl và các nhóm hydroethyl.

Các ví dụ về Z gồm có các nhóm hữu cơ được trình bày dưới đây.



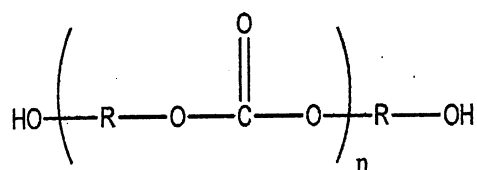
Các ví dụ được ưu tiên về các hợp chất chứa nhóm hydroalkyl được trình bày dưới đây. Trong công thức sau đây, n và m lần lượt và độc lập là số nguyên từ 0 đến 4.



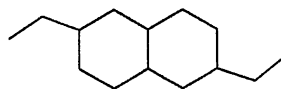
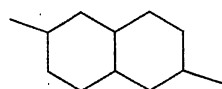
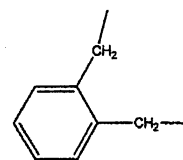
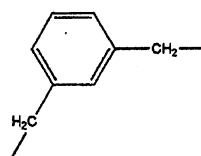
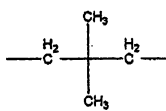
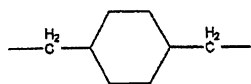
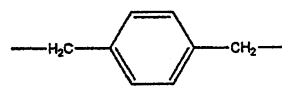
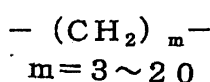
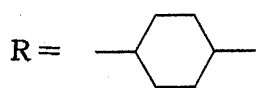
(iii) Các diol bậc một: các hợp chất gốc diol cacbonat

Các ví dụ được ưu tiên về hợp chất diol béo theo sáng chế gồm có các hợp chất gốc diol cacbonat được thể hiện bằng công thức sau đây. Trong đó, các ví dụ về R gồm có các nhóm hữu cơ có các cấu trúc được trình bày dưới đây.

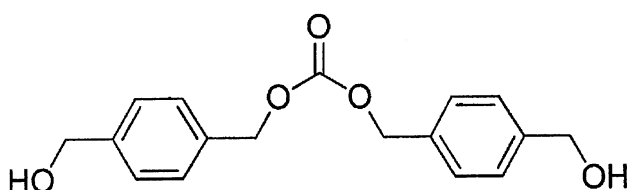
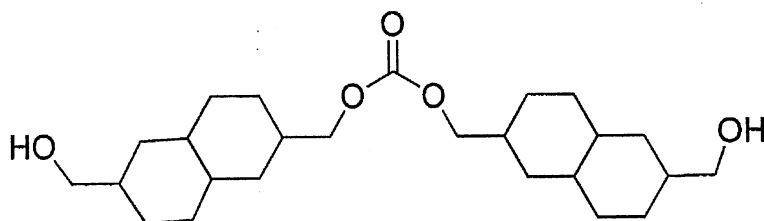
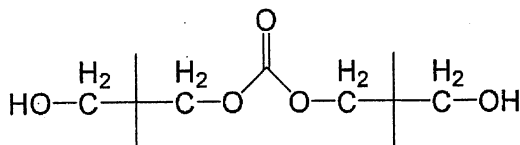
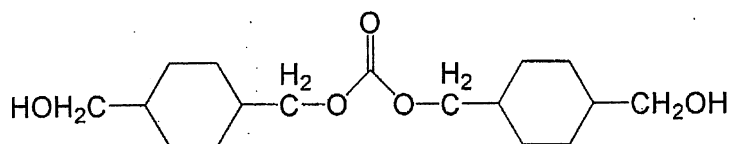
Trong công thức sau đây, n là số nguyên từ 1 đến 20 và tốt hơn là số nguyên 1 đến 2. m là số nguyên từ 3 đến 20 và tốt hơn là số nguyên từ 3 đến 10.



$n = 1 \text{ đến } 20$ (tốt hơn là 1 đến 2)



Các ví dụ được ưu tiên về các hợp chất gốc diol polycarbonate nêu trên gồm có các diol được trình bày dưới đây (các chất nhị trùng của xyclohexan dimetanol hoặc neopentyl glyxol) và các hợp chất có các diol này làm các thành phần chính của nó.



Diol bậc một được chọn từ nhóm bao gồm (i) các hợp chất chứa nhóm 2-hydroetoxy, (ii) các hợp chất chứa nhóm hydroalkyl, và (iii) các hợp chất gốc diol cacbonat nêu trên tốt hơn là được sử dụng làm hợp chất diol béo theo sáng chế.

Ngoài ra, hợp chất diol béo theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể ở các diol bậc một cụ thể nêu trên, mà có một số các hợp chất diol bậc một hoặc các hợp chất diol bậc hai mà có thể được sử dụng ngoài các diol bậc một nêu trên. Các ví dụ về các hợp chất diol bậc một hoặc các hợp chất diol bậc hai khác mà có thể được sử dụng được trình bày dưới đây.

Ngoài ra, trong công thức sau đây, R_1 và R_2 lần lượt và độc lập là nguyên tử hydro, nguyên tử halogen, nhóm amin, nhóm nitro, nhóm alkyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 6 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có 6 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkoxy có 6 đến 20 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm aryloxy có 6 đến 20 nguyên tử cacbon, và tốt hơn là nguyên tử hydro, nguyên tử flo,

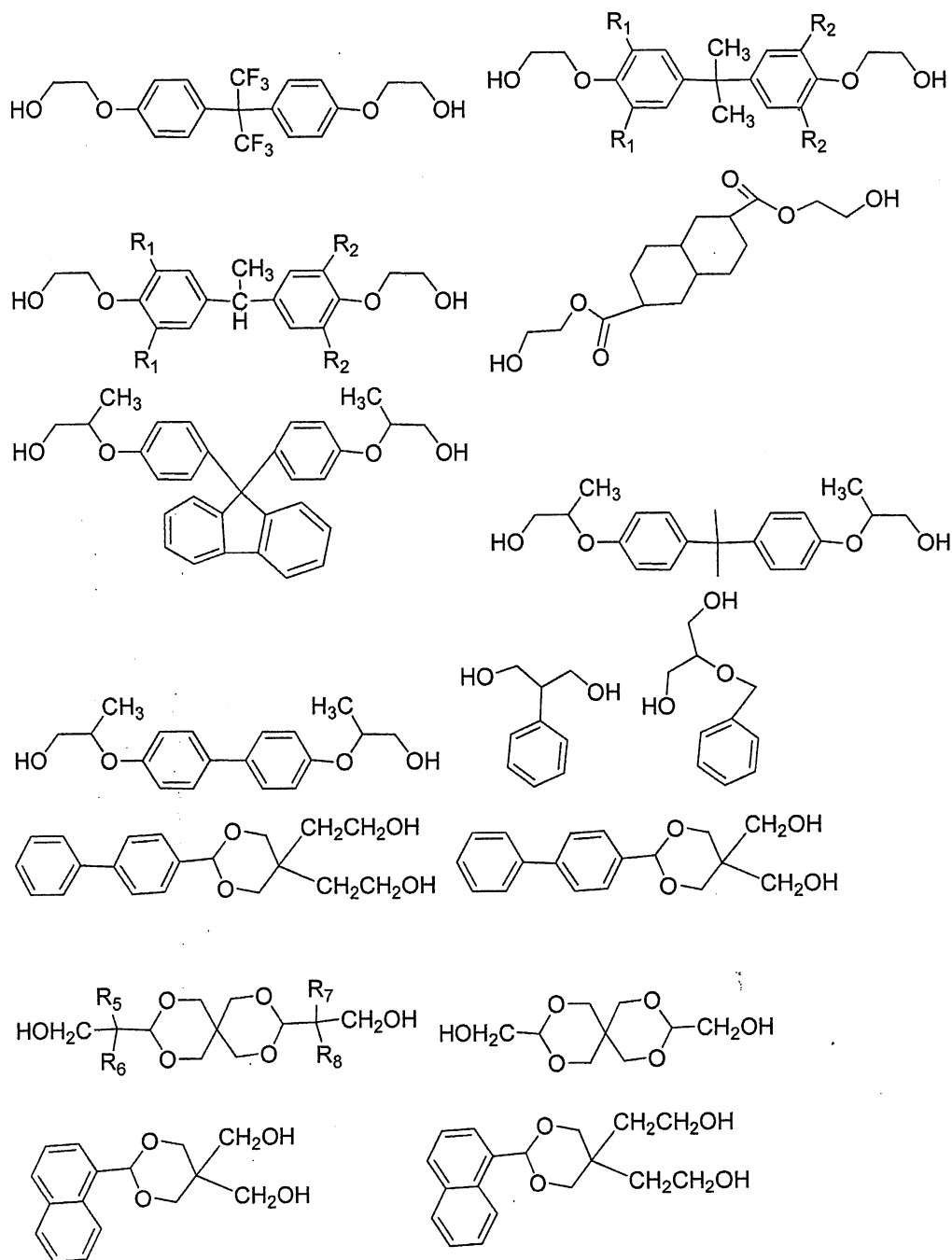
nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm propyl, nhóm i-propyl, nhóm n-butyl, nhóm i-butyl, nhóm sec-butyl, nhóm tert-butyl, nhóm pentyl, nhóm isoamyl, nhóm xyclohexyl, nhóm phenyl, nhóm benzyl, nhóm metoxy hoặc nhóm etoxy.

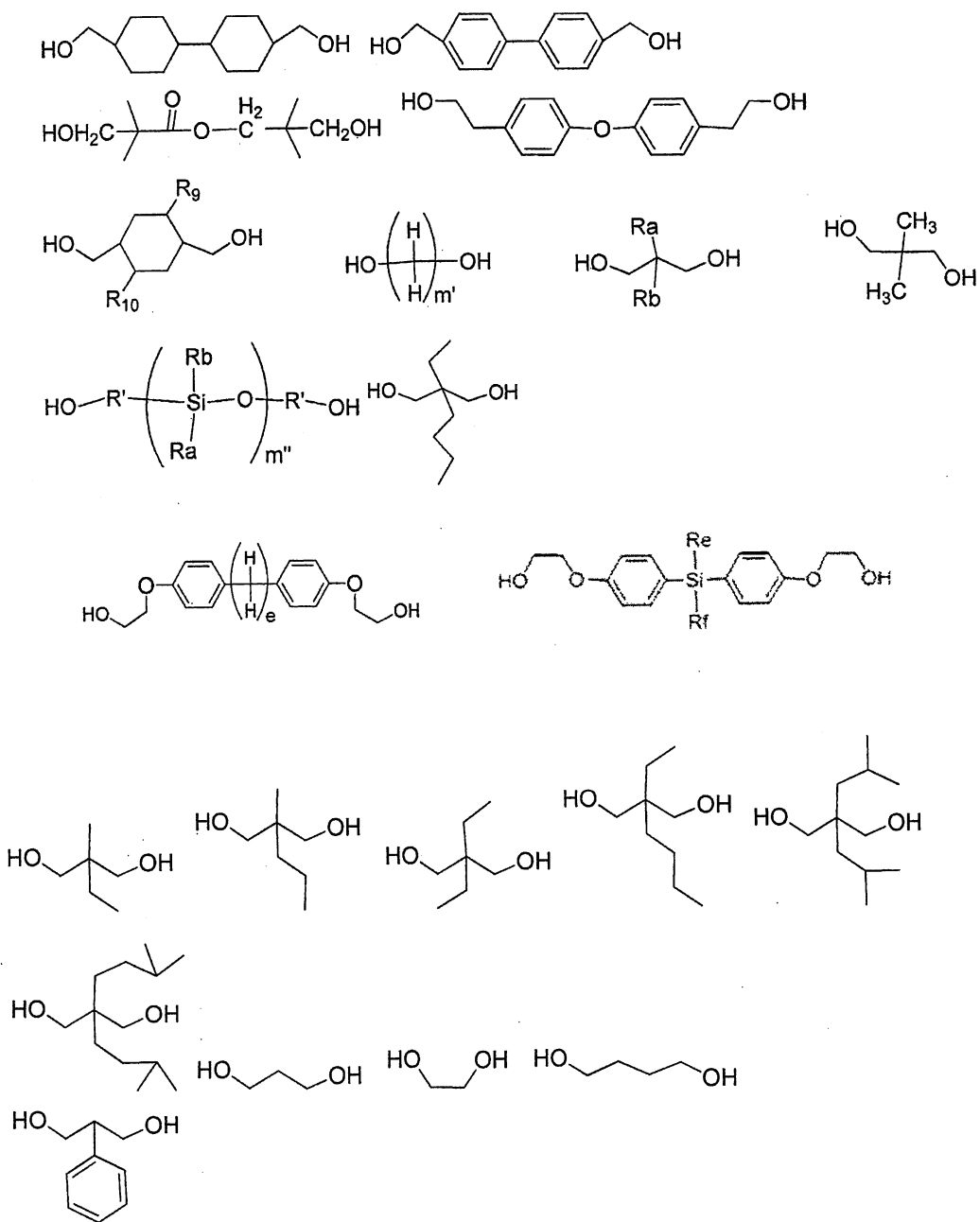
R_5 , R_6 , R_7 và R_8 là các nguyên tử hydro hoặc các nhóm alkyl đơn trị có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon. R_9 và R_{10} lần lượt và độc lập là nhóm alkyl mạch nhánh hoặc mạch thẳng có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon và tốt hơn là 1 đến 4 nguyên tử cacbon.

R_a và R_b lần lượt và độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch nhánh hoặc mạch thẳng có 1 đến 30 nguyên tử cacbon, tốt hơn là từ 1 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là 1 đến 6 nguyên tử cacbon và đặc biệt tốt hơn là 1 đến 4 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm xycloalkyl có 6 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc có thể cùng nhau tạo thành vòng. Các ví dụ về các vòng gồm có các vòng thơm, các vòng béo và các dị vòng (chứa O và/hoặc S), cũng như các tổ hợp tùy ý của chúng. Trong trường hợp R_a và R_b là các nhóm alkyl hoặc cùng nhau tạo thành vòng, chúng có thể chứa nguyên tử flo.

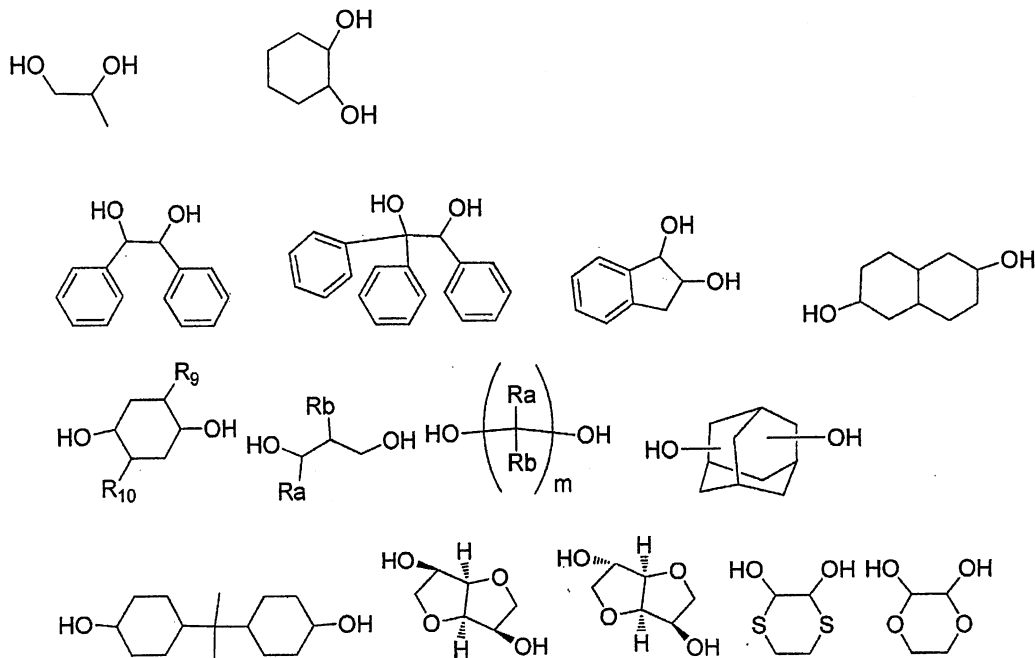
R' là nhóm alkylen có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và tốt hơn là từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon. R_e và R_f lần lượt và độc lập là nguyên tử hydro, nguyên tử halogen, nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm n-propyl, nhóm isopropyl, nhóm butyl, nhóm isobutyl, nhóm phenyl, nhóm metoxy hoặc nhóm etoxy. m' là số nguyên từ 4 đến 20 và tốt hơn là số nguyên từ 4 đến 12. m'' là số nguyên từ 1 đến 10 và tốt hơn là số nguyên từ 1 đến 5. e là số nguyên từ 1 đến 10.

Các diol bậc một khác





Các diol bậc hai



Các ví dụ cụ thể hơn về các hợp chất diol béo được sử dụng trong sáng chế gồm có các diol béo có cấu trúc vòng như 1,4-xyclohexandiol, 1,4-xyclohexan dimetanol, 1,6-xyclohexan dimetanol, trixyclo[5,2,1,0^{2,6}]dexan dimetanol, decalin-2,6-dimetanol, pentaxyclopentadexan dimetanol, isosorbit, isomannit hoặc 1,3-adamantan dimetanol; các diol béo chứa vòng thơm như p-xylylen glycol, m-xylylen glyxol, naphthalen dimetanol, biphenyl dimetanol, 1,4-bis(2-hydroetoxy)phenyl, 4,4'-bis(2-hydroetoxy)biphenyl, 2,2'-bis[(2-hydroetoxy)phenyl]propan, 9,9-bis[4-(2-hydroetoxy)phenyl]florene (BPEF), 9,9-bis(hydrometyl)florene, 9,9-bis(hydroetyl)florene, florene glyxol hoặc florene dietanol; các diol polyeste béo như diol polycaprolacton, diol poly(1,4-butandiol adipat) hoặc diol poly(1,4-butandiol succinate); các diol béo mạch nhánh như 2-butyl-2-etylpropan-1,3-diol (butyletylpropan glyxol), 2,2-dietylpropan-1,3-diol, 2,2-diisobutylpropan-1,3-diol, 2-etyl-2-metylpropan-1,3-diol, 2-metyl-2-propylpropandiol hoặc 2-metylpropan-1,3-diol; và các hợp chất gốc diol cacbonat như bis(3-hydro-2,2-dimetylpropyl)cacbonat.

Các hợp chất diol béo nêu trên có thể được sử dụng một cách độc lập hoặc

kết hợp hai hoặc nhiều loại hợp chất diol béo này. Ngoài ra, các loại hợp chất diol béo mà có thể sử dụng được trong thực tế có thể khác nhau theo điều kiện phản ứng và tương tự, và có thể được chọn một cách phù hợp theo các điều kiện phản ứng được sử dụng và tương tự.

Không có các giới hạn cụ thể về giới hạn trên của điểm sôi của hợp chất diol béo được sử dụng theo sáng chế, và điểm sôi đủ là từ 500°C trở xuống. Ngoài ra, theo phương pháp theo sáng chế, ngay cả hợp chất diol béo có điểm sôi tương đối thấp có thể đóng góp một cách hiệu quả vào phản ứng liên kết để tăng trọng lượng phân tử mà không làm giảm tốc độ thêm vào (tốc độ không đổi). Theo đó, hợp chất diol béo được sử dụng theo sáng chế tốt hơn nữa là hợp chất diol béo có điểm sôi trung bình từ 350°C trở xuống.

Theo cách này, ngay cả khi sử dụng hợp chất diol béo có điểm sôi tương đối thấp, phương pháp theo sáng chế là thuận lợi về mặt kinh tế để sản xuất liên tục ở quy mô công nghiệp vì giảm thiểu được sự bay hơi và không cần sử dụng lượng vượt quá.

Mặt khác, không có các giới hạn cụ thể về giới hạn dưới của điểm sôi của hợp chất diol béo được sử dụng theo sáng chế. Xem xét về việc loại bỏ các hợp chất monohydro thơm được tạo thành dưới dạng các sản phẩm phụ xảy ra cùng với phản ứng giữa chất tiền trùng hợp polycarbonate thơm và hợp chất diol béo, hợp chất diol béo được sử dụng tốt hơn là hợp chất diol béo có điểm sôi mà cao hơn các hợp chất monohydro thơm. Ngoài ra, cũng cần thiết cho phép phản ứng xảy ra một cách chắc chắn mà không làm bay hơi ở nhiệt độ và áp suất không đổi.

Theo đó, các ví dụ cụ thể được ưu tiên hơn về hợp chất diol béo nêu trên gồm có 1,4-xyclohexandiol, 1,6-xyclohexandiol (điểm sôi: 283°C), decalin-2,6-dimetanol (341°C), pentaxyclopentadecalin dimetanol, 4,4'-bis(2-hydroetoxy)biphenyl, 2,2'-bis[(2-hydroetoxy)phenyl]propan,

9,9-bis[4-(2-hydroetoxy)phenyl]florene (BPEF), 9,9-bis(hydroethyl)florene, 9,9-bis(hydroethyl)florene, florene glycol, florene diethanol, 2-butyl-2-ethylpropan-1,3-diol (271°C), 2,2-diethylpropan-1,3-diol (250°C), 2,2-diisobutylpropan-1,3-diol (280°C), bis(3-hydro-2,2-dimethylpropyl)carbonat, 2-ethyl-2-methylpropan-1,3-diol (226°C), 2-methyl-2-propylpropan-1,3-diol (230°C) và propan-1,2-diol (188°C).

Cụ thể, các ví dụ cụ thể được ưu tiên về hợp chất diol béo nêu trên được chọn từ nhóm bao gồm pentacyclopentadecan dimethanol, 1,4-cyclohexan dimethanol, 1,3-adamantan dimethanol, decalin-2,6-dimethanol, trioxyclodexan dimethanol, 2-butyl-2-ethylpropan-1,3-diol, 2,2-diisobutylpropan-1,3-diol, 2-ethyl-2-methylpropan-1,3-diol, 2,2-diethylpropan-1,3-diol và 2-methyl-2-propylpropan-1,3-diol. Trong số này, 2-butyl-2-ethylpropan-1,3-diol là được ưu tiên hơn.

Lượng hợp chất diol béo được sử dụng tốt hơn là từ 0,01mol đến 1,0mol, tốt hơn nữa là 0,1mol đến 1,0mol, thậm chí tốt hơn nữa là 0,1mol đến 0,5mol và đặc biệt tốt hơn là 0,2mol đến 0,4mol cho 1mol tổng lượng các nhóm cuối mạch của chất tiền trùng hợp polycarbonate thơm.

Nếu lượng hợp chất diol béo được sử dụng vượt quá khoảng nêu trên, phản ứng chèn trong đó hợp chất diol béo được chèn vào mạch chính của nhựa polycarbonat thơm làm thành phần đồng trùng hợp xảy ra, và vì tỉ lệ đồng trùng hợp của nó tăng lên, phản ứng đồng trùng hợp có tác động đáng kể đến các đặc tính vật lý. Kết quả là, mặc dù có thể cải thiện các đặc tính này, điều này là không được ưu tiên về hiệu quả trùng hợp cao của polycarbonat thơm. Ngoài ra, lượng mà thấp hơn khoảng nói trên cũng không được ưu tiên vì có ít hiệu quả trùng hợp cao.

(2) Các thiết bị của bước (B)

Trong bước (B), máy trộn được trang bị bằng cách mắc nối tiếp vào bình

phản ứng đa trùng ngưng của bước (A) (nối tiếp với bình phản ứng đa trùng ngưng sau cùng trong trường hợp sử dụng nhiều bình phản ứng trong bước (A)). Cụ thể hơn, trong thiết bị của FIG.1, máy trộn 6Mix được trang bị được mắc nối tiếp sau bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư 6R, và hợp chất diol béo (chất liên kết) được cấp vào máy trộn 6Mix từ các thiết bị điều chế chất liên kết (2Ra, 2Rb). Bình phản ứng đơn được khuấy ngang thứ năm 7R được trang bị được mắc nối tiếp vào máy trộn 6Mix, và hỗn hợp chất tiền trùng hợp được cấp liên tục vào đó từ máy trộn 6Mix.

Không có các giới hạn cụ thể về máy trộn được sử dụng trong bước (B) miễn là nó được sử dụng để điều chế hỗn hợp nhựa thông thường đã được biết đến, và tốt hơn là sử dụng máy trộn trực tiếp.

Máy trộn trực tiếp là máy trộn để trộn một cách trực tiếp hai hoặc nhiều loại chất lỏng (khí và/hoặc chất lỏng) có trong đường dẫn nhiên liệu để thu được hỗn hợp đồng nhất. Các ví dụ về máy trộn trực tiếp này gồm có máy trộn tĩnh, máy trộn động, máy trộn hành tinh, máy trộn neo xoay, máy nhào trộn, máy đúc ép, máy nhào trộn tốc độ cao hai vít xoắn và máy khuấy liên tục.

Các ví dụ về các máy trộn tĩnh gồm có máy trộn Sulzer sản xuất bởi Sulzer Ltd. (Model SMX hoặc Model SMB-H), máy trộn tĩnh sản xuất bởi Tokyo Nisshin Jabara Co., Ltd. (Model WB-32A), và máy khuấy trộn tĩnh sản xuất bởi Noritake Co., Ltd.

Các ví dụ về các máy nhào trộn gồm có máy nhào trộn bình phản ứng KRC sản xuất bởi Kurimoto, Ltd., và máy nhào trộn NES-KO sản xuất bởi Chemical Engineering Co., Ltd.

Các ví dụ về các máy nhào trộn tốc độ cao hai vít xoắn gồm có máy nhào trộn Model FCM sản xuất bởi Farrel Corp. (U.S.A.), và máy nhào trộn Model LCM sản xuất bởi Kobe Steel Ltd., và các máy nhào trộn Model CIM và Model CPM sản xuất bởi Japan Steel Works Ltd.

Các ví dụ về các máy đúc ép gồm có máy đúc ép hai vít xoắn Model ZSK sản xuất bởi Werner và Pfleiderer GmbH (Germany).

Các ví dụ về máy khuấy liên tục gồm có máy khuấy Model NES·KO sản xuất bởi Chemical Engineering Co., Ltd.

Chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm và hợp chất diol béo trong bước (B) theo sáng chế được trộn ở áp suất cao hơn 200 torr (27 kPa), tốt hơn là 500 torr (66,66 kPa) trở lên, tốt hơn nữa là 700 torr (93,33 kPa) trở lên, và thậm chí tốt hơn nữa là áp suất thường (760 torr (101,32 kPa)). Nếu được trộn ở áp suất dưới 200 torr (27 kPa), các hợp chất diol béo có điểm sôi tương đối thấp dễ dàng bay hơn, do đó làm giảm tốc độ thêm vào (tốc độ không đổi). Ở đây, tốc độ thêm vào (tốc độ không đổi) chỉ tỉ lệ hợp chất diol béo được thêm vào mà phản ứng với chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm trong bước (C) tiếp theo và đóng góp vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp.

Ngoài ra, chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm thu được trong bước (A) có tỉ lệ cao các nhóm cuối mạch giới hạn và nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch tương đối thấp (trong đó nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của nó tốt hơn là 1500mg/kg (ppm) trở xuống), và khi hợp chất diol béo được bổ sung vào đó, ngoài phản ứng giữa các nhóm cuối mạch giới hạn của chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm và hợp chất diol béo diễn ra một cách cực nhanh, phản ứng cắt mạch (phân mảnh) của chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm cũng diễn ra do sự có mặt của phenol và các sản phẩm phụ khác được tạo thành do phản ứng, do đó làm tăng nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm.

Nếu nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch tăng lên quá nhiều do phản ứng cắt mạch (phân mảnh), trọng lượng phân tử của chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm trong hỗn hợp polyme được cấp vào bước (C) giảm xuống quá nhiều, từ đó không tăng trọng lượng phân tử (không thu được sản phẩm được trùng hợp

cao), hoặc cần thời gian phản ứng dài hơn (thời gian lưu) trong bước (C) để thu được polycarbonat trọng lượng phân tử cao. Nếu thời gian phản ứng (thời gian lưu) trong bước (C) tăng lên dài hơn, chất lượng của nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao thu được bị giảm về mặt, ví dụ trị số N cao hơn, tăng sự biến màu và tăng tính không đồng nhất về cấu trúc.

Theo đó, trong phương pháp theo sáng chế, cần thiết phải trộn chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm và hợp chất diol béo ở áp suất cao hơn 200 torr (27 kPa) để thu được hỗn hợp chất tiền trùng hợp, và tiếp đó, hỗn hợp chất tiền trùng hợp được đưa vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong bước (C) dưới điều kiện áp suất giảm trước khi nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm trong hỗn hợp chất tiền trùng hợp đạt 2000mg/kg (ppm). Cụ thể hơn, hỗn hợp chất tiền trùng hợp được cấp liên tục vào bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp của bước (C) trước khi nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm trong hỗn hợp chất tiền trùng hợp đạt 2000mg/kg (ppm).

Nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm trong hỗn hợp chất tiền trùng hợp khi được cấp vào bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp tốt hơn là thấp hơn 1800mg/kg (ppm) và tốt hơn nữa là thấp hơn 1600mg/kg (ppm).

Lý tưởng hơn, thời gian trộn, nhiệt độ trộn và các điều kiện trộn tốt hơn là được thiết lập sao cho chỉ một phần cuối hợp chất diol béo được thêm vào phản ứng với chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm. Tức là, chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm thu được trong bước (A), hợp chất diol béo, và chất phản ứng thu được từ phản ứng của hợp chất diol béo với chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm (và tốt hơn nữa là chất phản ứng thu được từ một phần cuối của hợp chất diol béo phản ứng với chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm) có trong hỗn hợp chất tiền trùng hợp thụ được trong bước (B).

Ngoài ra, hỗn hợp chất tiền trùng hợp nêu trên còn có thể chứa, ngoài các hợp chất nêu trên, các cacbonat vòng có nguồn gốc từ hợp chất diol béo và các hợp chất monohydro thơm như phenol ở dạng các sản phẩm phụ phản ứng. Ngoài ra, các monome nguyên liệu thô không phản ứng cũng có thể được bao gồm.

Thời gian trộn trong bước (B) không bị giới hạn cụ thể miễn là thời gian đến điểm mà nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm như được mô tả ở trên không đạt đến 2000mg/kg (ppm), và có thể được thiết lập một cách phù hợp tương ứng với các điều kiện trộn khác (như nhiệt độ trộn hoặc loại máy trộn), và thời gian này tốt hơn là từ 7 phút trở xuống, tốt hơn nữa là 5 phút trở xuống, và đặc biệt tốt hơn là 3 phút trở xuống. Tức là, hỗn hợp chất tiền trùng hợp thu được tốt hơn là được cấp vào bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp của bước (C) và đưa vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp dưới điều kiện áp suất giảm trong vòng 7 phút, tốt hơn là trong vòng 5 phút và đặc biệt tốt hơn là trong vòng 3 phút từ lúc hợp chất diol béo được bổ sung vào chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm trong bước (B).

Nếu thời gian trộn quá dài, phản ứng cắt mạch (phân mảnh) của chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm diễn ra, trọng lượng phân tử của chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm trong hỗn hợp chất tiền trùng hợp được cấp vào bước (C) có thể bị giảm quá mức, và chất lượng của nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao tạo thành có thể giảm sút.

Không có giới hạn cụ thể về nhiệt độ trộn, và nhiệt độ trộn trong bước (B) tốt hơn là 220°C đến 300°C và tốt hơn nữa là 260°C đến 300°C.

Trọng lượng phân tử trung bình khối của chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm trong hỗn hợp chất tiền trùng hợp thu được trong bước (B) là không được giới hạn cụ thể, và tốt hơn là từ 10000 đến 40000 và tốt hơn nữa là 12000 đến 35000 (theo tiêu chuẩn polystyren khi được đo bằng GPC), và hỗn hợp chất tiền

trùng hợp mà chứa chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm được cấp liên tục vào bước trùng hợp liên kết cao của bước (C).

(3) Điều chế hợp chất diol béo

Khi hợp chất diol béo (chất liên kết) được cấp vào máy trộn của bước (B), nó có thể được cấp sau khi điều chế trước tiên trong bồn điều chế chất liên kết và tương tự. Ví dụ, hợp chất diol béo tốt hơn là được làm tan chảy trước đến trạng thái lỏng trong thiết bị làm tan chảy chất liên kết. Vào thời điểm này, độ nhớt của hợp chất diol béo tốt hơn là từ 0,1 poise đến 10000 poise và tốt hơn nữa là 1 poise đến 100 poise. Bằng việc làm cho độ nhớt của hợp chất diol béo nằm trong các khoảng giới hạn này, hợp chất diol béo có thể được cấp một cách ổn định và định lượng vào bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp, và phản ứng với chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm có thể được thực hiện một cách đồng nhất và nhanh chóng.

Ngoài ra, hợp chất diol béo tốt hơn là được khử nước trước ở trạng thái nóng chảy trước khi cấp vào bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp. Để khử nước hợp chất diol béo đến độ mà độ ẩm không ảnh hưởng đến phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp, việc khử nước được thực hiện dưới áp suất giảm tốt hơn là từ 0,01 torr (1,3 Pa) đến 300 torr (40 kPa) và trong khoảng nhiệt độ mà cao hơn 50°C so với điểm tan chảy của hợp chất diol béo nêu trên. Không có giới hạn cụ thể về độ khử nước, và hàm lượng độ ẩm trong hợp chất diol béo sau khi khử nước tốt hơn là từ 3% khối lượng trở xuống và tốt hơn là từ 1% khối lượng trở xuống.

4. Bước (C) (bước trùng hợp cao)

Trong bước (C), hỗn hợp chất tiền trùng hợp thu được trong bước (B) được đưa vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp dưới điều kiện áp suất giảm để sản xuất nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao.

Trong bước (C), bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp được trang bị

bằng cách mắc nối tiếp vào máy trộn của bước (B). Có thể sử dụng một loại hoặc hai loại hoặc nhiều loại bình phản ứng cho bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp sử dụng trong bước (C), và tốt hơn là sử dụng một loại (bình phản ứng đơn).

Cụ thể hơn, trong các thiết bị ở FIG.1, bình phản ứng đơn được khuấy ngang thứ năm 7R được trang bị mắc nối tiếp vào máy trộn 6Mix, và hỗn hợp chất tiền trùng hợp được cấp liên tục vào máy trộn 6Mix. Các điều kiện cụ thể về nhiệt độ, áp suất và tương tự của bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R được nhiệt lập như được mô tả dưới đây.

(Bộ phận làm nóng trước 6H) 270°C đến 340°C

(Bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R)

Nhiệt độ bên trong: 260°C đến 340°C, áp suất: 10 torr trở xuống (1333 Pa trở xuống), nhiệt độ môi trường gia nhiệt: 260°C đến 340°C

Tốt hơn là sử dụng bơm định lượng để thuận lợi cấp định lượng hỗn hợp chất tiền trùng hợp vào bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp. Các ví dụ về các bơm định lượng gồm có bơm ly tâm, bơm dòng chảy hỗn hợp, bơm trục, bơm pitong, bơm màng, bơm van đẩy, bơm bánh răng, bơm cánh và bơm trục vít.

Ngoài ra, vì áp suất bên trong bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp bị giảm, tốt hơn là ống chuyển nạp để cấp (bơm) hỗn hợp chất tiền trùng hợp từ bơm định lượng vào bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp được trang bị van áp suất phía sau ở vị trí gần bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp hơn là gần thiết bị cấp chất liên kết, và tốt hơn là ở vị trí trong khoảng 50cm từ bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp, để nạp (cấp) vào hệ thống dưới áp suất giảm. Ví dụ, trong các thiết bị được trình bày trong FIG.1, van áp suất phía sau được trang bị ở vị trí gần bình phản ứng hơn thiết bị nạp chất liên kết trong ống chuyển nạp được sử dụng để cấp hỗn hợp chất tiền trùng hợp từ bơm định lượng 2P nêu trên

vào bình phản ứng được khuấy ngang 7R.

Ngoài ra, nồng độ oxi trong bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp tốt hơn là từ 0,0001% thể tích đến 10% thể tích và tốt hơn nữa là từ 0,0001% đến 5% thể tích để ngăn chặn sự thoái hóa oxi của hợp chất diol béo. Khí trong bình phản ứng tốt hơn là được thay bằng khí có nồng độ oxi bằng 10% thể tích trở xuống và được khử khí thêm để đạt được các điều kiện nồng độ oxi này.

Bình phản ứng được khuấy ngang được sử dụng làm bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp được sử dụng trong bước (C) nêu trên. Bình phản ứng tốt hơn là bình phản ứng khuấy ngang trục đơn có trục khuấy đơn hoặc bình phản ứng khuấy ngang đa trục có nhiều trục khuấy, ít nhất là một trong số các trục khuấy có trục quay ngang và các cánh khuấy tách rời nhau được gắn gần như vuông góc với trục quay ngang, và khi chiều dài của trục quay ngang được xác định là L và đường kính quay của các cánh khuấy được xác định là D , tỉ lệ L/D là từ 1 đến 15 và tốt hơn là 2 đến 10. Trong số các bình phản ứng được mô tả ở trên, bình phản ứng được khuấy ngang đa trục có nhiều trục khuấy là được ưu tiên hơn.

Ngoài ra, bình phản ứng được khuấy ngang trục đơn có một trục hoặc bình phản ứng được khuấy ngang đa trục có nhiều trục loại xoắn ốc liên tục, ví dụ như máy ép đùn, cũng có thể được sử dụng trong đó, khi chiều dài trục khuấy được xác định là L và đường kính xoắn ốc được xác định là D , tỉ lệ L/D tốt hơn là 20 đến 100 và tốt hơn nữa là 40 đến 80. Trong các bình phản ứng nêu trên, bình phản ứng được khuấy ngang đa trục có nhiều trục khuấy là được ưu tiên hơn.

Mỗi bình phản ứng trong số các bình phản ứng được khuấy ngang này tốt hơn là có cửa chiết nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao tạo thành được đặt phía đối diện với cửa nạp hỗn hợp chất tiền trùng hợp.

Thiết bị khuấy thông thường đã được biết đến như cánh khuấy có thể được

trang bị trong bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp. Các ví dụ cụ thể về các cánh khuấy gồm có cánh khuấy loại 2 trục, cánh khuấy mái chèo, cánh khuấy mạng, cánh khuấy hình kính và máy đùn có đỉnh ốc.

Ngoài ra, bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp nêu trên có thể được trang bị máy chiết. Tốt hơn là sử dụng thiết bị chiết vì nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao (polycacbonat copolyme) thu được trong bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp nêu trên là nhựa độ nhớt cao có độ chảy loãng ở nhiệt độ 280°C là khoảng 2500 Pa·s (hoặc khoảng 5,3g/10 phút theo tốc độ dòng khối tan chảy khi được xác định theo ISO 1133), và có các trường hợp mà trong đó khó chiết được nhựa từ bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp. Các ví dụ cụ thể về các máy chiết gồm có máy chiết bơm bánh răng hoặc máy chiết xoắn ốc, và tốt hơn là sử dụng máy chiết xoắn ốc.

Ví dụ, bình phản ứng được khuấy dọc thứ năm 7R trong FIG.1 được trang bị cánh khuấy loại hai trục 7Y và máy chiết loại xoắn ốc 7P.

Ngoài ra, mỗi bình phản ứng có thể được trang bị ống chung cất, thiết bị ngưng tụ như bình ngưng tụ hoặc khoang đá khô, bình chứa như bồn thu hồi, hoặc thiết bị chân không để duy trì trạng thái áp suất giảm định trước để xả các sản phẩm phụ và tương tự tạo thành do phản ứng.

Ví dụ, ống chung cất 7F được gắn vào bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R của FIG.1. Ống chung cất 7F được mắc nối tiếp vào bình ngưng tụ 7C, và bình phản ứng được duy trì ở trạng thái áp suất giảm định trước bằng thiết bị chân không 7V.

Ngoài ra, trong bình phản ứng được khuấy ngang nêu trên, máy chiết để chiết nhựa polycacbonat thu được tốt hơn là được trang bị ở phía đối diện cửa nạp hỗn hợp chất tiền trùng hợp. Tốt hơn là sử dụng máy chiết bơm bánh răng hoặc máy chiết xoắn ốc và máy chiết xoắn ốc là đặc biệt tốt hơn.

Ngoài ra, tốt hơn là sử dụng cơ cấu bịt kín có thiết bị làm kín cơ khí đối

với vòng đệm của trục quay.

Khả năng phục hồi bề mặt của bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp được sử dụng trong bước (C) để loại bỏ một cách hiệu quả sản phẩm phụ là các hợp chất hydro thơm là không bị giới hạn một cách cụ thể, hiệu quả phục hồi bề mặt được thể hiện bằng phương trình (II) sau đây tốt hơn là trong khoảng từ 0,01 đến 500, tốt hơn nữa là trong khoảng từ 0,01 đến 100 và đặc biệt tốt hơn nữa là trong khoảng từ 0,01 đến 50.

$$\text{Hiệu quả khôi phục bề mặt} = \times \text{Re}^{0,5} \times n \div V \quad (\text{II})$$

A: Diện tích bề mặt (m^2)

n: Số vòng quay/giây

V: Thể tích chất lỏng (m^3)

Re (Số Reynolds): $\text{Re} = \rho \times n \times r^2 \div \mu$

ρ : Tỷ trọng chất lỏng (kg/m^3)

r: Đường kính máy khuấy (m)

μ : Độ nhớt chất lỏng ($\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}$)

Vật liệu của các bình phản ứng được sử dụng trong phương pháp sản xuất theo sáng chế ở khu vực mà chiếm ít nhất 90% tổng diện tích bề mặt của phần mà tiếp xúc với monome nguyên liệu hoặc hỗn hợp phản ứng (được gọi là “phần tiếp xúc chất lỏng”) tốt hơn là ít nhất một loại vật liệu được chọn từ nhóm bao gồm (a) kim loại có hàm lượng sắt bằng 1% khối lượng trở xuống, (b) thép không gỉ có hàm lượng kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Mo, Ti, Zr và Nb là 1% khối lượng hoặc nhiều hơn và (c) thủy tinh. Trong trường hợp vật liệu nêu trên là thủy tinh, lượng kim loại kiểm được tách rửa khi nhúng chìm vào nước tinh khiết ở nhiệt độ 50°C trong 120 giờ là $15 \text{ ppb}/\text{cm}^2$ hoặc ít hơn.

Theo sáng chế, tốt nhất là các phần tiếp xúc chất lỏng của tất cả các bình phản ứng được sử dụng trong phương pháp sản xuất theo sáng chế được làm từ các vật liệu nêu trên, các phần tiếp xúc chất lỏng của tất cả các bình phản ứng không

nhất thiết phải được làm từ các vật liệu này, mà tốt hơn là ít nhất các phần tiếp xúc chất lỏng của bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp được sử dụng trong bước (C) nêu được làm từ các vật liệu này.

Ngoài ra, các bình phản ứng được sử dụng trong phương pháp sản xuất theo sáng chế tốt hơn là được đưa vào đánh bóng bằng điện phân vùng mà chiếm ít nhất 90% tổng diện tích bề mặt của các phần tiếp xúc chất lỏng của nó.

Mặc dù tốt nhất là các phần tiếp xúc chất lỏng của tất cả các bình phản ứng được sử dụng trong phương pháp sản xuất theo sáng chế được đưa vào đánh bóng bằng điện phân, các phần tiếp xúc chất lỏng của tất cả các bình phản ứng không nhất thiết phải được đưa vào đánh bóng bằng điện phân mà tốt hơn là ít nhất phần tiếp xúc chất lỏng của bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp được sử dụng trong bước (C) nêu trên được đưa vào đánh bóng bằng điện phân.

Sau đây các ví dụ cụ thể về bình phản ứng được ưu tiên theo sáng chế như được mô tả ở trên được trình bày, tuy nhiên bình phản ứng không bị giới hạn ở đó.

1) Các ví dụ cụ thể về bình phản ứng được khuấy ngang đa trục có nhiều trục khuấy mà trong đó ít nhất là một trục trong số các trục khuấy có trục quay ngang và các cánh khuấy tách rời nhau được gắn gần như vuông góc vào trục quay ngang, và trong đó, khi chiều dài của các trục quay ngang được xác định là L và đường kính quay của các cánh khuấy được xác định là D , tỉ lệ L/D là từ 1 đến 15, gồm có thiết bị trùng hợp cánh khuấy hình kính (Hitachi, Ltd.), bình phản ứng nhào trộn liên tục LIST (List Inc.), bình phản ứng AP (List Inc.), SCR (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.) và bình phản ứng KRC (Kurimoto, Ltd.).

2) Các ví dụ cụ thể về bình phản ứng khuấy ngang trục đơn có một trục mà trong đó trục khuấy có trục quay ngang và các cánh khuấy tách rời nhau được gắn gần như vuông góc vào trục quay ngang, và trong đó, khi chiều dài của trục quay ngang được xác định là L và đường kính quay của các cánh khuấy được

xác định là D, tỉ lệ L/D là từ 1 đến 15, gồm có bình phản ứng nhào trộn liên tục LIST (List Inc.).

3) Các ví dụ cụ thể về bình phản ứng được khuấy ngang đa trục loại xoắn ốc liên tục có nhiều trục khuấy mà trong đó, khi chiều dài của các trục khuấy được xác định là L và đường kính xoắn ốc được xác định là D, tỉ lệ L/D là từ 20 đến 100, gồm có các bình phản ứng của loạt máy ép đùn có hai xoắn ốc TEX (Japan Steel Works Ltd.), các bình phản ứng của loạt máy ép đùn có hai xoắn ốc TEM (Toshiba Machine Co., Ltd.), và máy ép đùn hai xoắn ốc Model ZSK (Werner và Pfleiderer GmbH).

4) Các ví dụ cụ thể về bình phản ứng khuấy ngang trục đơn loại xoắn ốc liên tục có trục khuấy đơn mà trong đó, khi chiều dài của trục khuấy được xác định là L và đường kính xoắn ốc được xác định là D, tỉ lệ L/D là từ 20 đến 100, gồm có máy nhào trộn Buss Ko (Buss, Inc.).

5. Phương pháp sản xuất liên tục

Ví dụ về phương pháp sản xuất liên tục theo sáng chế được giải thích chi tiết sau đây dựa vào FIG.1.

Chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm thu được trong bình phản ứng đa trùng ngưng của bước (A) (bình phản ứng cuối cùng trong trường hợp sử dụng nhiều bình phản ứng trong bước (A)) được cấp vào máy trộn của bước (B). Mặt khác, chất liên kết (hợp chất diol béo) mà đã được làm tan chảy và được khử nước dưới áp suất giảm trong thiết bị điều chế chất liên kết được cấp (bơm) trực tiếp vào máy trộn từ thiết bị điều chế chất liên kết. Tiếp theo, chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm và hợp chất diol béo mà đã được cấp vào máy trộn được trộn trong máy trộn và được cấp liên tục vào bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp của bước (C) ở dạng hỗn hợp chất tiền trùng hợp.

Ví dụ, trong các thiết bị sản xuất được trình bày ở FIG.1, chất tiền trùng hợp được xả từ bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư 6R được cấp một cách

tuần tự và liên tục thông qua bộ phận làm nóng trước 6H vào máy trộn 6Mix bằng bơm bánh răng 6P. Mặt khác, chất liên kết được cấp liên tục từ các cửa nạp (2Ma, 2Mb) vào bồn điều chế chất liên kết (2Ra, 2Rb), sau đó chất liên kết tan chảy được cấp liên tục vào máy trộn 6Mix thông qua bơm nạp định lượng chất liên kết 2P.

Hỗn hợp chất tiền trùng hợp mà được xả từ máy trộn 6Mix được cấp một cách tuần tự và liên tục vào bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R, và phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp xảy ra dưới các điều kiện nhiệt độ và áp suất phù hợp để thực hiện phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R. Sản phẩm phụ phenol và một phần các monome không phản ứng được loại khỏi hệ thống thông qua ống dẫn thông hơi 7F

Thiết bị như các ống 2 lớp, mà trong đó hợp chất diol béo chảy bên trong và trung gian nhiệt chảy bên ngoài, cũng như van bọc và tốt hơn là van bọc hoàn toàn, các bơm và tương tự có thể được sử dụng làm ống chuyển nạp hợp chất diol béo, các van, các bơm và thiết bị khác để ngăn ngừa sự hóa keo của hợp chất diol béo.

Trong bước (C), mặc dù thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng trong bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp (thời gian từ lúc hỗn hợp chất tiền trùng hợp được cấp vào cho đến khi nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao thu được được chiết ra) có xu hướng phụ thuộc vào thiết bị phản ứng (bình phản ứng) được sử dụng và do đó không thể xác định một cách đồng nhất, thời gian này tốt hơn là 60 phút trở xuống, tốt hơn nữa là 1 phút đến 60 phút, thậm chí tốt hơn nữa là từ 5 phút đến 60 phút, tốt hơn nữa là từ 20 phút đến 60 phút, tốt hơn nữa là 25 phút đến 60 phút, và đặc biệt tốt hơn là 30 phút đến 60 phút.

Theo phương pháp theo sáng chế, trong phương pháp sản xuất liên tục nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao bằng cách trộn trước chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm và hợp chất diol béo trong máy trộn, sau đó nạp

một cách liên tục vào bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp và đưa vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp, chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm và hợp chất diol béo được trộn ở áp suất 200 torr (27 kPa) để thu được hỗn hợp chất tiền trùng hợp, và sau đó, hỗn hợp chất tiền trùng hợp được nạp liên tục vào bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trước khi nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm trong hỗn hợp chất tiền trùng hợp đạt 2000mg/kg (ppm), nhờ đó hỗn hợp chất tiền trùng hợp có thể được đưa vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong khi ngăn chặn được sự bay hơi của hợp chất diol béo và ngăn chặn sự suy giảm trọng lượng phân tử của chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm. Kết quả là có thể sản xuất nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao, chất lượng cao có trị số N thấp, tông màu tốt mà trong đó ngăn chặn được sự không đồng nhất về mặt cấu trúc.

Các điều kiện phản ứng trong bước (C) được thiết lập sao cho khả năng phục hồi bề mặt có thể được bảo vệ ở nhiệt độ cao và chân không cao bằng cách lựa chọn các cánh khuấy và các thiết bị trùng hợp phù hợp.

Nhiệt độ phản ứng bên trong bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong bước (C) thường nằm trong khoảng từ 270°C đến 340°C và tốt hơn là trong khoảng từ 280°C đến 320°C, và áp suất phản ứng thông thường từ 10 torr trở xuống (1333 Pa trở xuống), tốt hơn là 2,0 torr trở xuống (267 Pa trở xuống), tốt hơn nữa là 0,01 torr đến 1,5 torr (1,3 Pa đến 200 Pa), và tốt hơn nữa là 0,01 torr đến 1,0 torr (1,3 Pa đến 133 Pa). Do đó tốt hơn là sử dụng cơ chế bịt kín bao gồm bịt kín cơ khí để bịt các trục khuấy.

Trong bước (C), cần kiểm soát mực chất lỏng sao cho thời gian lưu trung bình của hỗn hợp phản ứng của phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp tốt hơn là 60 phút trở xuống, tốt hơn nữa là 5 phút đến 60 phút và thậm chí tốt hơn nữa là từ khoảng 10 phút đến 45 phút. Ngoài ra, sản phẩm phụ phenol trong bình phản ứng được chung cất thông qua ống chung cất.

Ngoài ra, trong các thiết bị được trình bày ở FIG.1, phenol và các sản phẩm phụ khác được hóa lỏng và thu hồi từ các bình ngưng 3C và 4C được gắn lần lượt vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R và bình phản ứng được khuấy dọc thứ hai 4R. Các bình ngưng 3C và 4C được lần lượt chia thành 2 hoặc nhiều bình ngưng, và nếu toàn bộ hoặc một phần sản phẩm chưng cất được ngưng tụ trong bình ngưng gần bình phản ứng nhất được cho chảy lại vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R và bình phản ứng được khuấy dọc thứ hai 4R, tỉ lệ mol nguyên liệu thô có thể được kiểm soát dễ dàng, do đó phương án này được ưu tiên. Ngoài ra, các khoang lạnh (không được thể hiện) được trang bị lần lượt xuôi hướng các bình ngưng 5C, 6C và 7C được gắn lần lượt vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ ba 5R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư 6R và bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R, cho phép các sản phẩm phụ được hóa cứng và được thu hồi liên tục.

Ngoài ra, các sản phẩm phụ thu hồi được có thể được tái sử dụng sau đó (tái chế) bằng cách cho qua các bước thủy phân hoặc tinh chế và tương tự. Các ví dụ về các sản phẩm phụ chính gồm có phenol và các hợp chất monohydro thơm khác và diol béo không phản ứng. Đặc biệt sau khi thu hồi phenol, phenol có thể được tái chế bằng cách đưa vào bước sản xuất diphenyl cacbonat. Ngoài ra, trong trường hợp tạo thành các sản phẩm phụ cacbonat vòng có nguồn gốc từ hợp chất diol béo, các cacbonat vòng này cũng có thể được thu hồi và tái chế một cách tương tự.

Theo cách này, trong các thiết bị sản xuất liên tục được trình bày ở FIG.1, hỗn hợp tan chảy nguyên liệu thô được trộn và chất xúc tác được cấp liên tục thông qua bộ phận làm nóng trước sau khi các nhiệt độ và các áp suất bên trong của năm bình phản ứng đạt đến các mức định trước, vào lúc đó phản ứng đa trùng ngưng tan chảy dựa trên phản ứng este hóa chéo được bắt đầu. Do đó, thời gian lưu trung bình của phản ứng trùng hợp trong bình phản ứng là bằng với thời

gian trong công đoạn trạng thái ổn định bắt đầu ngay sau khi bắt đầu phản ứng đa trùng ngưng tan chảy. Ngoài ra, vì các chất tiền trùng hợp có trọng lượng phân tử thấp được liên kết với nhau nhờ hợp chất diol béo có tốc độ phản ứng este hóa chéo cao và trùng hợp cao đạt được trong thời gian ngắn, do đó sản phẩm trọng lượng phân tử cao không cần đưa vào trề nhiệt như cần thiết và ngăn sự phân nhánh xảy ra. Ngoài ra, tông màu cũng tốt.

Một trong số các đặc điểm của phương pháp theo sáng chế là có thể đạt được trùng hợp cao trong thời gian ngắn sau khi bắt đầu phản ứng với hợp chất diol béo trong bước (C). Ví dụ, trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) có thể tăng lên ở tốc độ 500 trở lên, tốt hơn là 600 trở lên, và tốt hơn nữa là 700 trở lên trong mỗi phút của thời gian lưu trong thời gian lưu ngắn theo sáng chế.

Cụ thể hơn, theo phương pháp theo sáng chế, mối liên quan giữa trọng lượng phân tử trung bình khối của chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm thu được trong bước (A) (M_{wPP}) và trọng lượng phân tử trung bình khối của nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao thu được trong bước (C) (M_w) có thể được trình bày bằng phương trình (IV) sau đây. Trong phương trình (IV) sau đây, k' (đơn vị: lượng tăng M_w /phút) là số bằng số bằng 500 trở lên.

$$M_w = k' \times \text{thời gian lưu (phút)} + M_{wPP} \quad (IV)$$

Theo phương pháp theo sáng chế, có thể làm cho số bằng số k' trong phương trình (IV) nêu trên bằng 500 trở lên, tốt hơn là 600 trở lên và tốt hơn nữa là 700 trở lên. Tức là, trọng lượng phân tử có thể được tăng lên để đạt được trọng lượng phân tử cao định trước trong thời gian ngắn từ khi bắt đầu phản ứng trong bước (B).

Trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao thu được bằng phương pháp sản xuất liên tục theo sáng chế tốt hơn là 35,000 đến 100,000, tốt hơn nữa là 35,000 đến 80,000 và đặc biệt tốt hơn là 40,000 đến 75,000.

Vì nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao có sức căng tan chảy cao và không gây hạ mức nước, nó được ưu tiên cho các ứng dụng như đúc thổi và đúc đùn. Ngoài ra, nó cũng chứng tỏ khả năng đúc thuận lợi như không gây kéo căng ngay cả trong trường hợp sử dụng trong ép phun. Ngoài ra, sản phẩm đúc thu được có các đặc tính cơ học vượt trội, tính chịu nhiệt, kháng dung môi hữu cơ và các đặc tính vật lý khác.

Ngoài ra, nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao theo sáng chế có độ chảy loãng cao mặc dù có trọng lượng phân tử cao, và giới hạn dưới của trị số Q (280°C, 160kg nạp vào) mà là chỉ số độ chảy loãng tốt hơn là 0,02ml/giây, tốt hơn nữa là 0,022ml/giây, thậm chí tốt hơn nữa là 0,025ml/giây, đặc biệt tốt hơn là 0,027ml/giây, và tốt hơn nữa là 0,03ml/giây. Giới hạn trên của trị số Q tốt hơn là 1,0ml/giây và tốt hơn nữa là 0,5ml/giây. Nói chung, các đặc tính tan chảy của nhựa polycacbonat có thể được biểu thị bằng $Q = K \cdot P^N$. Trong phương trình, trị số Q là tốc độ dòng chảy của nhựa tan chảy (ml/giây), K là biến độc lập của một vế của công thức hồi quy (được lấy từ cấu trúc và trọng lượng phân tử của nhựa polycacbonat), P là áp suất được đo ở nhiệt độ 280°C sử dụng máy đo độ chảy loại lỗ, lượng nạp không đổi (nạp: 10gkf đến 160 kgf) (kg/cm^2), và N là chỉ số độ nhớt cấu trúc. Trị số Q cao biểu thị độ chảy loãng cao dẫn đến khả năng đúc thuận lợi cho đúc phun các thành phần chính xác và các sản phẩm vách mỏng.

Ngoài ra, trong nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao theo sáng chế, giá trị của N (chỉ số độ nhớt cấu trúc) như được thể hiện bằng phương trình (I) sau đây tốt hơn là từ 1,30 trở xuống, tốt hơn nữa là từ 1,28 trở xuống và đặc biệt tốt hơn là từ 1,25 trở xuống.

$$\text{Trị số } N = (\log(\text{Trị số } Q_{160}) - \log(\text{Trị số } Q_{10})) / (\log 160 - \log 10) \quad (I)$$

Trong công thức toán học (I) ở trên, Q_{160} là thể tích chất lỏng tan chảy trên mỗi đơn vị thời gian (ml/giây) đo được ở các điều kiện nhiệt độ 280°C và

tải 160kg nạp vào (đo được bằng cách sử dụng Model CFT-500 sản xuất bởi Shimadzu Corp. (để áp dụng một cách tương tự sau đây) và được tính toán dựa trên khoảng di chuyển từ 7,0mm đến 10,0mm), trong khi trị số Q10 là thể tích chất lỏng tan chảy trên mỗi đơn vị thời gian (ml/giây) đo được ở các điều kiện nhiệt độ 280°C và tải 10kg (và được tính toán dựa trên khoảng di chuyển từ 7,0mm đến 10,0mm) (đường kính vòi phun 1mm x chiều dài vòi phun 10mm).

Chỉ số độ nhớt cấu trúc (trị số N) được xem là chỉ số độ phân nhánh của nhựa polycarbonat thơm. Copolyme polycarbonat theo sáng chế có trị số N thấp, tỉ lệ hàm lượng cấu trúc phân nhánh thấp và tỉ lệ cấu trúc mạch thẳng cao. Mặc dù các nhựa polycarbonat thường có xu hướng có độ chảy loãng cao hơn (các trị số Q cao hơn) ngay cả nếu tỉ lệ các cấu trúc phân nhánh tăng lên đối với trọng lượng phân tử giống nhau (M_w), nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao thu được bằng phương pháp sản xuất liên tục theo sáng chế đạt được độ chảy loãng cao (trị số Q cao) trong khi duy trì trị số N thấp.

Theo sáng chế, vì có thể thu được hỗn hợp chất tiền trùng hợp trong khi ngăn chặn sự bay hơi ngay cả khi sử dụng hợp chất diol béo có điểm sôi tương đối thấp cũng như ngăn chặn sự suy giảm trọng lượng phân tử của chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm, bằng cách bổ sung hợp chất diol béo vào chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm ở áp suất cao vượt 200 torr (27 kPa), sau đó cấp hỗn hợp chất tiền trùng hợp vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp dưới điều kiện áp suất giảm trong bước (C) trước khi nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm trong hỗn hợp chất tiền trùng hợp đạt 2000mg/kg (ppm), trùng hợp cao đạt được đầy đủ mà không làm giảm tốc độ thêm vào (tốc độ không đổi), và có thể thu được nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao chất lượng cao có trị số N thấp, tông màu đẹp và tính không đồng nhất về cấu trúc thấp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây sáng chế được giải thích chi tiết thông qua các ví dụ, tuy nhiên sáng chế không bị giới hạn bởi các ví dụ.

Ngoài ra, các đặc tính vật lý được đo lường theo cách được mô tả dưới đây.

(1) Trọng lượng phân tử trung bình khối: trọng lượng phân tử trung bình khối được đo bằng cách sử dụng phép sắc ký thẩm thấu gel (GPC), và được biểu thị theo tiêu chuẩn polystyren khi được đo lường từ đường cong tiêu chuẩn của các tiêu chuẩn polystyren được điều chế trước.

Trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) theo tiêu chuẩn polystyren: chuẩn bị đường cong tiêu chuẩn sử dụng các tiêu chuẩn polystyren có khối lượng phân tử đã biết (phân bố khối lượng phân tử = 1) bằng GPC sử dụng cloform làm dung môi phát triển. Mỗi đỉnh thời gian hòa tan và giá trị khối lượng phân tử được vẽ đồ thị từ các tiêu chuẩn polystyrene đo được, và các kết quả được tính xấp xỉ với phương trình ba chiều để tạo đường cong hiệu chuẩn. Trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) được xác định bằng cách sử dụng công thức tính sau đây.

[Công thức tính]

$$M_w = \Sigma P_1 \div \Sigma P_0$$

Trong đó, P_0 là “độ mạnh tín hiệu của máy dò RI”, và P_1 là “độ mạnh tín hiệu của máy dò RI x khối lượng phân tử”. Ngoài ra, khối lượng phân tử là giá trị khối lượng phân tử polystyren ở thời điểm hòa tan tương tự trên đường cong hiệu chuẩn.

[Các điều kiện đo lường]

Thiết bị: HLC-8320GPC, Tosoh Corp.

Cột: Cột bảo vệ: cột bảo vệ TSK Super MPHZ-M x 1

Cột phân tích: TSK Gel Super Multipore HZ-M x 3

Dung môi: HPLC-grade cloform

Thể tích đưa vào: 10 μ L

Nồng độ mẫu: 0,2 w/v% HPLC-grade cloform

Tốc độ dòng dung môi: 0,35ml/phút

Nhiệt độ đo: 40°C

Máy dò: RI

(2) Số lượng các nhóm phenyl cuối mạch và nồng độ nhóm phenyl cuối mạch: 0,05g mẫu nhựa được hòa tan trong 1ml deuteroclorom (chứa 0,05% trọng lượng/thể tích TMS), sau đó đo số lượng các nhóm phenyl cuối mạch của chất tiền trùng hợp (PP) sử dụng các thiết bị cộng hưởng từ hạt nhân ở nhiệt độ 23°C.

[Các điều kiện đo lường]

Thiết bị: LA-500 (500 MHz), JEOL Co., Ltd.

Hạt nhân được đo: ^1H

Thời gian trễ dẫn: 1 s

góc x: 45 độ

chiều rộng x 90: 2 μ s

cộng x: 10 μ s

Quét: 500 lần

[Cách tính]

Số nhóm phenyl cuối mạch và nồng độ nhóm phenyl cuối mạch được xác định từ tỉ lệ tích phân giữa các nhóm phenyl cuối mạch ở khoảng 7,4mg/kg (ppm) và các nhóm phenylen ở độ gần từ 7,0mg/kg (ppm) đến 7,3mg/kg (ppm) (từ BPA skeleton)

(3) Nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch:

0,05g mẫu nhựa được hòa tan trong 1ml deuteroclorom (chứa 0,05 % trọng lượng/thể tích TMS), và các nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch (các nồng độ OH) trong chất tiền trùng hợp (PP) và nhựa polycarbonat được trùng hợp cao (PC) được đo sử dụng các thiết bị cộng hưởng từ hạt nhân ở nhiệt độ 23°C.

[Các điều kiện đo lường]

Thiết bị: LA-500 (500 MHz), JEOL Co., Ltd.

Hạt nhân được đo: ^1H

Thời gian trễ dẫn: 1 s

góc x: 45 độ

chiều rộng x 90: 20 μs

cộng x: 10 μs

Quét: 500 lần

[Cách tính]

Các nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch (nồng độ OH) trong PP và PP được trùng hợp cao được tính từ tỉ lệ tích phân giữa đỉnh nhóm hydro ở 4,7mg/kg (ppm) và các nhóm phenyl và phenylen ở độ gần từ 7,0mg/kg (ppm) đến 7,5mg/kg (ppm) (các nhóm phenyl và các nhóm phenylen cuối mạch có nguồn gốc từ BPA skeleton).

(4) Trị số N: Trị số N được tính toán từ phương trình (I) sau đây.

[Phương trình 1]

$$\text{Trị số N} = (\log(\text{Trị số Q160}) - \log(\text{Trị số Q10})) / (\log 160 - \log 10) \quad (\text{I})$$

Trị số Q160 là thể tích dòng tan chảy mỗi đơn vị thời gian (ml/giây) được đo ở nhiệt độ 280°C và tải lượng 160 kg, và được đo sử dụng Model CFT-500D sản xuất bởi Shimadzu Corp., và được tính toán theo khoảng di chuyển từ 7,0 mm đến 10,0 mm sử dụng đường kính vòi phun 1 mm $\times$ chiều dài vòi phun 10 mm.

Trị số Q10 là thể tích dòng tan chảy mỗi đơn vị thời gian (ml/giây) được đo ở nhiệt độ 280°C và tải lượng 10kgm, và được đo sử dụng Model CFT-500D sản xuất bởi Shimadzu Corp., và được tính toán dựa trên khoảng cách di chuyển từ 7,0 mm đến 10,0 mm sử dụng đường kính vòi phun 1 mm $\times$ chiều dài vòi phun 10 mm.

(5) Trị số YI (Chỉ số màu vàng): trị số YI chỉ độ mà màu sắc chuyển thành từ không màu hoặc hơi trắng theo hướng màu vàng. 6g mẫu nhựa được hòa tan trong 60ml metylen clorua để thu được chất lỏng sau đó đo theo JIS K7105 sử dụng máy quang phổ so màu (SE2000, Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.).

Ví dụ 1

Nhựa polycarbonat được sản xuất theo các điều kiện sau đây bằng thiết bị sản xuất liên tục được thể hiện trong FIG.1 có hai bồn điều chế nguyên liệu thô ban đầu (1Ra, 1Rb), hai bồn điều chế chất liên kết (2Ra, 2Rb), bốn bình phản ứng được khuấy dọc (3R đến 6R) và một bình phản ứng được khuấy ngang (7R).

Trước tiên, từng bình phản ứng và bộ phận làm nóng trước được thiết lập trước đến nhiệt độ và áp suất bên trong tương ứng với các điều kiện phản ứng được trình bày trong bảng 1.

Hỗn hợp tan chảy được điều chế bằng cách trộn diphenyl cacbonat và bisphenol (BPA) một cách phù hợp sao cho tỉ lệ mol nguyên liệu thô (diphenyl cacbonat/BPA) trong các bồn điều chế nguyên liệu thô ban đầu 1Ra và 1Rb là 1,12 được cấp liên tục vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R (các điều kiện phản ứng: 100 torr (13 kPa), 180°C, tốc độ khuấy: 160 vòng/phút, thể tích: 130l) trong khí quyển khí nitơ ở tốc độ dòng 46,8 kg/giờ, và mực chất lỏng được duy trì ở mực không đổi trong khi kiểm soát sự mở của van được trang bị trong ống xả polyme ở đáy lò phản ứng sao cho thời gian lưu trung bình trong bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R là 60 phút. Ở thời điểm này, 0,2% trọng lượng/thể tích dung dịch natri bicacbonat dạng nước NaHCO_3 được bổ sung vào làm chất xúc tác từ cửa nạp chất xúc tác 1Cat với tỉ lệ từ 1,0 μmol đến 1mol BPA (4,2ml/giờ).

Dung dịch phản ứng trùng hợp được xả từ đáy lò phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R sau đó được cấp liên tục vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ hai 4R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ ba 5R, bình phản ứng được khuấy dọc

thứ tư 6R và cuối cùng vào máy nhào trộn 6Mix.

Chất tiền trùng hợp (còn có thể được viết tắt là "PP") được cấp vào máy nhào trộn 6Mix ở tốc độ dòng 25736g/giờ đồng thời hợp chất diol béo (1,4-xyclohexan dimetanol: CHDM) được cấp liên tục vào đó từ các bồn điều chế chất liên kết (2Ra, 2Rb) bằng bơm định lượng ở tốc độ dòng 264g/giờ (0,25mol đến 1mol toàn bộ các nhóm cuối mạch (các nhóm phenyl cuối mạch giới hạn) của PP).

Trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của PP theo polystyren tiêu chuẩn được cấp liên tục vào máy nhào trộn 6Mix là 20000, hàm lượng nhóm phenyl cuối mạch là 7,3%mol, và nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch là 500mg/kg (ppm).

Thời gian từ khi bổ sung hợp chất diol béo đến khi cấp vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp (este hóa chéo) dưới điều kiện áp suất giảm là 3 phút.

Hỗn hợp PP được cấp từ máy nhào trộn 6Mix vào lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R ở tốc độ dòng 26000g/giờ. Áp suất bên trong bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R ở thời điểm này là áp suất giảm 0,5 torr (66,5 Pa).

Ngoài ra, hợp chất diol béo đã được đưa vào gia nhiệt và tan chảy (150°C) và xử lý khử nước (hàm lượng độ ẩm: 0,3%) trong các bồn điều chế chất liên kết, và độ nhớt tan chảy của nó khi được cấp liên tục vào máy nhào trộn 6Mix là 40 poise.

Trong khi phản ứng trùng hợp (phản ứng trùng hợp cao), mực chất lỏng được kiểm soát sao cho thời gian lưu trung bình trong từng lò phản ứng được khuấy dọc là 60 phút và thời gian lưu trung bình trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 30 phút, và phenol tạo thành dưới dạng sản phẩm phụ đồng thời với phản ứng trùng hợp được chưng cất ra. Cánh khuấy 7Y của lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R được quay ở tốc độ 20 vòng/phút.

Nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của hỗn hợp chất tiền trùng hợp thu được sau khi trộn trong máy nhào trộn 6Mix là 1500mg/kg (ppm) và trọng lượng phân tử trung bình khối là 15000.

Trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của nhựa polycacbonat theo polystyren tiêu chuẩn thu được sau khi thực hiện phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 63000, và lượng M_w tăng mỗi phút của thời gian lưu trong khoảng thời gian từ khi bổ sung hợp chất diol béo cho đến khi kết thúc phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 1303. Ngoài ra, trị số N của nhựa polycacbonat thu được là 1,22, nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch là 280mg/kg (ppm), và trị số YI là 1,1.

Các bình phản ứng được sử dụng trong ví dụ 1 là như được trình bày dưới đây.

Bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất đến bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư:

Nhà sản xuất: Sumitomo Heavy Industries, Ltd.

Vật liệu: Thép không gỉ được đánh bóng bằng điện phân SUS316L

Các cánh khuấy:

Cánh khuấy Maxblend đối với các lò phản ứng được khuấy dọc từ thứ nhất đến thứ ba

Cánh băng xoắn kép đối với lò phản ứng được khuấy dọc thứ tư

Máy nhào trộn (máy trộn trực tiếp):

Lò phản ứng SIKRC, Kurimoto, Ltd. (máy nhào trộn loại A trong bảng 1)

Kích thước: $D = 25 \text{ mm} \times 255 \text{ mm}$ ($L/D = 10,2$)

Bơm nạp diol:

Bơm định lượng liên tục không xung, Fuji Techno Industries Corp.

Các ống nạp:

Hai vách, được làm ẩm (hàn kín cơ khí)

Bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm:

Nhà sản xuất: Hitachi Ltd.

Kiểu máy: Thiết bị trùng hợp cánh dạng hình kính 34L

Vật liệu: Thép không gỉ được đánh bóng bằng điện phân SUS316L

Máy đùn: máy đùn loại xoắn ốc

Điều chỉnh nồng độ oxi bên trong: điều áp khử khí và thay thế nito

Ngoài ra, thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng là thời gian lưu trung bình của hỗn hợp phản ứng từ cửa nạp chất tiền trùng hợp polycarbonat của lò phản ứng được khuấy ngang đến cửa ra của nhựa polycarbonat có phân tử lượng cao sản xuất được.

Trong ví dụ này, sau khi nạp trước 13000g hỗn hợp chất tiền trùng hợp (PP) vào lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm trước khi bắt đầu sản xuất liên tục, thời gian lưu được đo và được xác nhận bằng vạch sau khi duy trì mực chất lỏng ở mực không đổi và thiết lập tốc độ dòng của bơm bánh răng 6P và máy ép đùn loại xoắn ốc 7P đến 26000g/giờ dựa trên điều kiện duy trì hỗn hợp PP trong lò phản ứng trong 30 phút.

Ví dụ 2

Nhựa polycarbonat được sản xuất theo các điều kiện sau đây bằng thiết bị sản xuất liên tục được thể hiện trong FIG.1 có hai bồn điều chế nguyên liệu thô ban đầu, hai bồn điều chế chất liên kết, bốn bình phản ứng được khuấy dọc và một bình phản ứng được khuấy ngang.

Trước tiên, từng bình phản ứng và bộ phận làm nóng trước được thiết lập trước đến nhiệt độ và áp suất bên trong tương ứng với các điều kiện phản ứng được trình bày trong bảng 1.

Hỗn hợp tan chảy được điều chế bằng cách trộn diphenyl cacbonat và bisphenol (BPA) một cách phù hợp sao cho tỉ lệ mol nguyên liệu thô (diphenyl

cacbonat/BPA) trong các bồn điều chế nguyên liệu thô ban đầu 1Ra và 1Rb là 1,15 được cấp liên tục vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R (các điều kiện phản ứng: 100 torr (13 kPa), 180°C, tốc độ khuấy: 160 vòng/phút, thể tích: 130L) trong khí quyển khí nitơ ở tốc độ dòng 46,9 kg/giờ, và mực chất lỏng được duy trì ở mực không đổi trong khi kiểm soát sự mở của van được trang bị trong ống xả polyme ở đáy lò phản ứng sao cho thời gian lưu trung bình trong bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R là 60 phút. Ở thời điểm này, 0,2 % trọng lượng/thể tích dung dịch xeri cacbonat (Cs_2CO_3) dạng nước được bổ sung vào làm chất xúc tác từ cửa nạp chất xúc tác 1Cat với tỉ lệ 0,5 μmol đến 1mol BPA (8,2ml/giờ).

Dung dịch phản ứng trùng hợp được xả từ đáy lò phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R sau đó được cấp liên tục vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ hai 4R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ ba 5R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư 6R và cuối cùng vào máy nhào trộn 6Mix.

Chất tiền trùng hợp (còn có thể được viết tắt là "PP") được cấp vào máy nhào trộn 6Mix ở tốc độ dòng 25801g/giờ đồng thời hợp chất diol béo (1,4-xyclohexan dimetanol: CHDM) được cấp liên tục vào đó từ các bồn điều chế chất liên kết (2Ra, 2Rb) bằng bơm định lượng ở tốc độ dòng 199g/giờ (0,25mol đến 1mol tất cả các nhóm cuối mạch (các nhóm phenyl cuối mạch giới hạn) của PP).

Trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của PP theo polystyren tiêu chuẩn được cấp liên tục vào máy nhào trộn 6Mix là 30000, hàm lượng nhóm phenyl cuối mạch là 5,5%mol, và nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch là 80mg/kg (ppm).

Thời gian từ khi bổ sung hợp chất diol béo đến khi cấp vào phản ứng este hóa chéo dưới điều kiện áp suất giảm là 3 phút.

Hỗn hợp PP được cấp từ máy nhào trộn 6Mix vào lò phản ứng được khuấy

ngang thứ năm 7R ở tốc độ dòng 26000g/giờ. Áp suất bên trong bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R ở thời điểm này là áp suất giảm 0,5 torr (66,5 Pa).

Ngoài ra, hợp chất diol béo đã được đưa vào gia nhiệt và tan chảy (150°C) và xử lý khử nước (hàm lượng độ ẩm: 0,3%) trong các bồn điều chế chất liên kết, và độ nhớt tan chảy của nó khi được cấp liên tục vào máy nhào trộn 6Mix là 40 poise.

Trong khi phản ứng trùng hợp (phản ứng trùng hợp cao), mực chất lỏng được kiểm soát sao cho thời gian lưu trung bình trong từng lò phản ứng được khuấy dọc là 60 phút và thời gian lưu trung bình trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 30 phút, và phenol tạo thành dưới dạng sản phẩm phụ đồng thời với phản ứng trùng hợp được chưng cất ra. Cánh khuấy 7Y của lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R được quay ở tốc độ 20 vòng/phút.

Nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của hỗn hợp chất tiền trùng hợp thu được sau khi trộn trong máy nhào trộn 6Mix là 700mg/kg (ppm) và trọng lượng phân tử trung bình khối là 22000.

Trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) của nhựa polycacbonat theo polystyren tiêu chuẩn thu được sau khi thực hiện phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 61000, và lượng Mw tăng mỗi phút của thời gian lưu trong khoảng thời gian từ khi bổ sung hợp chất diol béo cho đến khi kết thúc phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 939. Ngoài ra, trị số N của nhựa polycacbonat thu được là 1,22, nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch là 430mg/kg (ppm), và trị số YI là 1,2.

Các bình phản ứng được sử dụng trong ví dụ 2 là như được trình bày dưới đây.

Bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất đến bình phản ứng được khuấy

dọc thứ tư:

Nhà sản xuất: Sumitomo Heavy Industries, Ltd.

Vật liệu: Thép không gỉ được đánh bóng bằng điện phân SUS316L

Các cánh khuấy:

Cánh khuấy Maxblend đối với các lò phản ứng được khuấy dọc từ thứ nhất đến thứ ba

Cánh băng xoắn kép đối với lò phản ứng được khuấy dọc thứ tư

Máy nhào trộn (máy trộn trực tiếp):

Lò phản ứng SIKRC, Kurimoto, Ltd. (máy nhào trộn loại A trong bảng 1)

Kích thước: $D = 25 \text{ mm} \times 255 \text{ mm}$ ($L/D = 10,2$)

Bơm nạp diol:

Bơm định lượng liên tục không xung, Fuji Techno Industries Corp.

Các ống nạp:

Hai vách, được làm ấm (hàn kín cơ khí)

Bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm:

Nhà sản xuất: Hitachi Ltd.

Kiểu máy: Thiết bị trùng hợp cánh dạng hình kính 34L

Vật liệu: Thép không gỉ được đánh bóng bằng điện phân SUS316L

Máy đùn: máy đùn loại xoắn ốc

Điều chỉnh nồng độ oxi bên trong: điều áp khử khí và thay thế nito

Ngoài ra, thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng là thời gian lưu trung bình của hỗn hợp phản ứng từ cửa nạp chất tiền trùng hợp polycacbonat của lò phản ứng được khuấy ngang đến cửa ra của nhựa polycacbonat có phân tử lượng cao sản xuất được.

Trong ví dụ này, sau khi nạp trước 13000g hỗn hợp chất tiền trùng hợp (PP) vào lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm trước khi bắt đầu sản xuất liên tục, thời gian lưu được đo và được xác nhận bằng vạch sau khi duy trì mực chất lỏng ở

mực không đổi và thiết lập tốc độ dòng của bơm bánh răng 6P và máy ép đùn loại xoắn ốc 7P đến 26000g/giờ dựa trên điều kiện duy trì hỗn hợp PP trong lò phản ứng trong 30 phút.

Ví dụ 3

Nhựa polycacbonat được sản xuất theo các điều kiện sau đây bằng thiết bị sản xuất liên tục được thể hiện trong FIG.1 có hai bồn điều chế nguyên liệu thô ban đầu, hai bồn điều chế chất liên kết, bốn bình phản ứng được khuấy dọc và một bình phản ứng được khuấy ngang.

Trước tiên, từng bình phản ứng và bộ phận làm nóng trước được thiết lập trước đến nhiệt độ và áp suất bên trong tương ứng với các điều kiện phản ứng được trình bày trong bảng 1.

Hỗn hợp tan chảy được điều chế bằng cách trộn diphenyl cacbonat và bisphenol (BPA) một cách phù hợp sao cho tỉ lệ mol nguyên liệu thô (diphenyl cacbonat/BPA) trong các bồn điều chế nguyên liệu thô ban đầu 1Ra và 1Rb là 1,12 được cấp liên tục vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R (các điều kiện phản ứng: 100 torr (13 kPa), 180°C, tốc độ khuấy: 160 vòng/phút, thể tích: 130L) trong khí quyển khí nitơ ở tốc độ dòng 46,6 kg/giờ, và mực chất lỏng được duy trì ở mực không đổi trong khi kiểm soát sự mở của van được trang bị trong ống xả polyme ở đáy lò phản ứng sao cho thời gian lưu trung bình trong bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R là 60 phút. Ở thời điểm này, 0,2% trọng lượng/thể tích dung dịch natri bicacbonat dạng nước NaHCO_3 được bổ sung vào làm chất xúc tác từ cửa nạp chất xúc tác 1Cat với tỉ lệ 1,0 μmol đến 1mol BPA (4,2ml/giờ).

Dung dịch phản ứng trùng hợp được xả từ đáy lò phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R sau đó được cấp liên tục vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ hai 4R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ ba 5R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư 6R và cuối cùng vào máy nhào trộn 6Mix.

Chất tiền trùng hợp (còn có thể được viết tắt là "PP") được cấp vào máy nhào trộn 6Mix ở tốc độ dòng 25639g/giờ đồng thời hợp chất diol béo (decalin dimetanol: DDM) được cấp liên tục vào đó từ các bồn điều chế chất liên kết (2Ra, 2Rb) bằng bơm định lượng ở tốc độ dòng 361g/giờ (0,25mol đến 1mol tất cả các nhóm cuối mạch (các nhóm phenyl cuối mạch giới hạn) của PP).

Trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) của PP theo polystyren tiêu chuẩn được cấp liên tục vào máy nhào trộn 6Mix là 20000, hàm lượng nhóm phenyl cuối mạch là 7,3%mol, và nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch là 500mg/kg (ppm).

Thời gian từ khi bổ sung hợp chất diol béo đến khi cấp vào phản ứng este hóa chéo dưới điều kiện áp suất giảm là 3 phút.

Hỗn hợp PP được cấp từ máy nhào trộn 6Mix vào lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R ở tốc độ dòng 26000g/giờ. Áp suất bên trong bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R ở thời điểm này là áp suất giảm 0,5 torr (66,5 Pa).

Ngoài ra, hợp chất diol béo đã được đưa vào gia nhiệt và tan chảy (160°C) và xử lý khử nước (hàm lượng độ ẩm: 0,3%) trong các bồn điều chế chất liên kết, và độ nhớt tan chảy của nó khi được cấp liên tục vào máy nhào trộn 6Mix là 40 poise.

Trong khi phản ứng trùng hợp (phản ứng trùng hợp cao), mực chất lỏng được kiểm soát sao cho thời gian lưu trung bình trong từng lò phản ứng được khuấy dọc là 60 phút và thời gian lưu trung bình trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 30 phút, và phenol tạo thành dưới dạng sản phẩm phụ đồng thời với phản ứng trùng hợp được chưng cất ra. Cánh khuấy 7Y của lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R được quay ở tốc độ 20 vòng/phút.

Nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của hỗn hợp chất tiền trùng hợp thu được sau khi trộn trong máy nhào trộn 6Mix là 1200mg/kg (ppm) và trọng

lượng phân tử trung bình khối là 15000.

Trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) của nhựa polycacbonat theo polystyren tiêu chuẩn thu được sau khi thực hiện phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 55000, và lượng Mw tăng mỗi phút của thời gian lưu trong khoảng thời gian từ khi bổ sung hợp chất diol béo cho đến khi kết thúc phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 1061. Ngoài ra, trị số N của nhựa polycacbonat thu được là 1,22, nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch là 510mg/kg (ppm), và trị số YI là 1,2.

Các bình phản ứng được sử dụng trong ví dụ 3 là như được trình bày dưới đây.

Bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất đến bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư:

Nhà sản xuất: Sumitomo Heavy Industries, Ltd.

Vật liệu: Thép không gỉ được đánh bóng bằng điện phân SUS316L

Các cánh khuấy:

Cánh khuấy Maxblend đối với các lò phản ứng được khuấy dọc từ thứ nhất đến thứ ba

Cánh băng xoắn kép đối với lò phản ứng được khuấy dọc thứ tư

Máy nhào trộn (máy trộn trực tiếp):

Lò phản ứng SIKRC, Kurimoto, Ltd. (máy nhào trộn loại A trong bảng 1)

Kích thước: $D = 25 \text{ mm} \times 255 \text{ mm}$ ($L/D = 10,2$)

Bơm nạp diol:

Bơm định lượng liên tục không xung, Fuji Techno Industries Corp.

Các ống nạp:

Hai vách, được làm ấm (hàn kín cơ khí)

Bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm:

Nhà sản xuất: Hitachi Ltd.

Kiểu máy: Thiết bị trùng hợp cánh dạng hình kính 34L

Vật liệu: Thép không gỉ được đánh bóng bằng điện phân SUS316L

Máy đùn: máy đùn loại xoắn ốc

Điều chỉnh nồng độ oxi bên trong: điều áp khử khí và thay thế nito

Thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng là thời gian lưu trung bình của hỗn hợp phản ứng từ cửa nạp chất tiền trùng hợp polycacbonat của lò phản ứng được khuấy ngang đến cửa ra của nhựa polycacbonat có phân tử lượng cao sản xuất được.

Trong ví dụ này, sau khi nạp trước 13000g hỗn hợp chất tiền trùng hợp (PP) vào lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm trước khi bắt đầu sản xuất liên tục, thời gian lưu được đo và được xác nhận bằng vạch sau khi duy trì mực chất lỏng ở mực không đổi và thiết lập tốc độ dòng của bơm bánh răng 6P và máy ép đùn loại xoắn ốc 7P đến 26000g/giờ dựa trên điều kiện duy trì hỗn hợp PP trong lò phản ứng trong 30 phút.

Ví dụ 4

Nhựa polycacbonat được sản xuất theo các điều kiện sau đây bằng thiết bị sản xuất liên tục được thể hiện trong FIG.1 có hai bồn điều chế nguyên liệu thô ban đầu, hai bồn điều chế chất liên kết, bốn bình phản ứng được khuấy dọc và một bình phản ứng được khuấy ngang.

Trước tiên, từng bình phản ứng và bộ phận làm nóng trước được thiết lập trước đến nhiệt độ và áp suất bên trong tương ứng với các điều kiện phản ứng được trình bày trong bảng 1.

Hỗn hợp tan chảy được điều chế bằng cách trộn diphenyl cacbonat và bisphenol (BPA) một cách phù hợp sao cho tỉ lệ mol nguyên liệu thô (diphenyl cacbonat/BPA) trong các bồn điều chế nguyên liệu thô ban đầu 1Ra và 1Rb là 1,15 được cấp liên tục vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R (các điều kiện phản ứng: 100 torr (13 kPa), 180°C, tốc độ khuấy: 160 vòng/phút, thể tích:

130L) trong khí quyển khí nitơ ở tốc độ dòng 46,9 kg/giờ, và mực chất lỏng được duy trì ở mực không đổi trong khi kiểm soát sự mở của van được trang bị trong ống xả polyme ở đáy lò phản ứng sao cho thời gian lưu trung bình trong bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R là 60 phút. Ở thời điểm này, 0,2 % trọng lượng/thể tích dung dịch xeri cacbonat (Cs_2CO_3) dạng nước được bổ sung vào làm chất xúc tác từ cửa nạp chất xúc tác 1Cat với tỉ lệ 0,5 μmol đến 1mol BPA (8,2ml/giờ).

Dung dịch phản ứng trùng hợp được xả từ đáy lò phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R sau đó được cấp liên tục vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ hai 4R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ ba 5R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư 6R và cuối cùng vào máy nhào trộn 6Mix.

Chất tiền trùng hợp (còn có thể được viết tắt là "PP") được cấp vào máy nhào trộn 6Mix ở tốc độ dòng 25801g/giờ đồng thời hợp chất diol béo (2-etyl-2-butyl-1,3-propylene glycol: BEPG) được cấp liên tục vào đó từ các bồn điều chế chất liên kết (2Ra, 2Rb) bằng bơm định lượng ở tốc độ dòng 220g/giờ (0,25mol đến 1mol tất cả các nhóm cuối mạch của PP).

Trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của PP theo polystyren tiêu chuẩn được cấp liên tục vào máy nhào trộn 6Mix là 30000, hàm lượng nhóm phenyl cuối mạch là 5,5%mol, và nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch là 80mg/kg (ppm).

Thời gian từ khi bổ sung hợp chất diol béo đến khi cấp vào phản ứng este hóa chéo dưới điều kiện áp suất giảm là 3 phút.

Hỗn hợp PP được cấp từ máy nhào trộn 6Mix vào lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R ở tốc độ dòng 26000g/giờ. Áp suất bên trong bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R ở thời điểm này là áp suất giảm 0,5 torr (66,5 Pa).

Ngoài ra, hợp chất diol béo đã được đưa vào gia nhiệt và tan chảy (150°C)

và xử lý khử nước (hàm lượng độ ẩm: 0,3%) trong các bồn điều chế chất liên kết, và độ nhớt tan chảy của nó khi được cấp liên tục vào máy nhào trộn 6Mix là 40 poise.

Trong khi phản ứng trùng hợp (phản ứng trùng hợp cao), mực chất lỏng được kiểm soát sao cho thời gian lưu trung bình trong từng lò phản ứng được khuấy dọc là 60 phút và thời gian lưu trung bình trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 30 phút, và phenol tạo thành dưới dạng sản phẩm phụ đồng thời với phản ứng trùng hợp được chưng cất ra. Cánh khuấy 7Y của lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R được quay ở tốc độ 20 vòng/phút.

Nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của hỗn hợp chất tiền trùng hợp thu được sau khi trộn trong máy nhào trộn 6Mix là 700mg/kg (ppm) và trọng lượng phân tử trung bình khối là 22000.

Trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của nhựa polycacbonat theo polystyren tiêu chuẩn thu được sau khi thực hiện phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 57000, và lượng M_w tăng mỗi phút của thời gian lưu trong khoảng thời gian từ khi bổ sung hợp chất diol béo cho đến khi kết thúc phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 818. Ngoài ra, trị số N của nhựa polycacbonat thu được là 1,22, nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch là 430mg/kg (ppm), và trị số YI là 1,1.

Các bình phản ứng được sử dụng trong ví dụ 4 là như được trình bày dưới đây.

Bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất đến bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư:

Nhà sản xuất: Sumitomo Heavy Industries, Ltd.

Vật liệu: Thép không gỉ được đánh bóng bằng điện phân SUS316L

Các cánh khuấy:

Cánh khuấy Maxblend đối với các lò phản ứng được khuấy dọc từ thứ nhất đến thứ ba

Cánh băng xoắn kép đối với lò phản ứng được khuấy dọc thứ tư

Máy nhào trộn (máy trộn trực tiếp):

Lò phản ứng SIKRC, Kurimoto, Ltd.

Kích thước: $D = 25 \text{ mm} \times 255 \text{ mm}$ ($L/D = 10,2$)

Bơm nạp diol:

Bơm định lượng liên tục không xung, Fuji Techno Industries Corp.

Các ống nạp:

Hai vách, được làm ấm (hàn kín cơ khí)

Bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm:

Nhà sản xuất: Hitachi Ltd.

Kiểu máy: Thiết bị trùng hợp cánh dạng hình kính 34L

Vật liệu: Thép không gỉ được đánh bóng bằng điện phân SUS316L

Máy đùn: máy đùn loại xoắn ốc

Điều chỉnh nồng độ oxi bên trong: điều áp khử khí và thay thế nito

Ngoài ra, thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng là thời gian lưu trung bình của hỗn hợp phản ứng từ cửa nạp chất tiền trùng hợp polycarbonat của lò phản ứng được khuấy ngang đến cửa ra của nhựa polycarbonat có phân tử lượng cao sản xuất được.

Trong ví dụ này, sau khi nạp trước 13000g hỗn hợp chất tiền trùng hợp (PP) vào lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm trước khi bắt đầu sản xuất liên tục, thời gian lưu được đo và được xác nhận bằng vạch sau khi duy trì mực chất lỏng ở mực không đổi và thiết lập tốc độ dòng của bơm bánh răng 6P và máy ép đùn loại xoắn ốc 7P đến 26000g/giờ dựa trên điều kiện duy trì hỗn hợp PP trong lò phản ứng trong 30 phút.

Ví dụ so sánh 1

Nhựa polycacbonat được sản xuất theo các điều kiện sau đây bằng thiết bị sản xuất liên tục được thể hiện trong FIG.1 có hai bồn điều chế nguyên liệu thô ban đầu, hai bồn điều chế chất liên kết, bốn bình phản ứng được khuấy dọc và một bình phản ứng được khuấy ngang.

Trước tiên, từng bình phản ứng và bộ phận làm nóng trước được thiết lập trước đến nhiệt độ và áp suất bên trong tương ứng với các điều kiện phản ứng được trình bày trong bảng 1.

Hỗn hợp tan chảy được điều chế bằng cách trộn diphenyl cacbonat và bisphenol (BPA) một cách phù hợp sao cho tỉ lệ mol nguyên liệu thô (diphenyl cacbonat/BPA) trong các bồn điều chế nguyên liệu thô ban đầu 1Ra và 1Rb là 1,12 được cấp liên tục vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R (các điều kiện phản ứng: 100 torr (13 kPa), 180°C, tốc độ khuấy: 160 vòng/phút, thể tích: 130L) trong khí quyển khí nitơ ở tốc độ dòng 46,8 kg/giờ, và mực chất lỏng được duy trì ở mực không đổi trong khi kiểm soát sự mở của van được trang bị trong ống xả polyme ở đáy lò phản ứng sao cho thời gian lưu trung bình trong bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R là 60 phút. Ở thời điểm này, 0,2 % trọng lượng/thể tích dung dịch xeri cacbonat (Cs_2CO_3) dạng nước được bổ sung vào làm chất xúc tác từ cửa nạp chất xúc tác 1Cat với tỉ lệ 0,5 μmol đến 1mol BPA (8,1ml/giờ).

Dung dịch phản ứng trùng hợp được xả từ đáy lò phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R sau đó được cấp liên tục vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ hai 4R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ ba 5R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư 6R và cuối cùng vào máy nhào trộn 6Mix.

Chất tiền trùng hợp (còn có thể được viết tắt là "PP") được cấp vào máy nhào trộn 6Mix ở tốc độ dòng 25736g/giờ đồng thời hợp chất diol béo (1,4-xyclohexan dimetanol: CHDM) được cấp liên tục vào đó từ các bồn điều chế chất liên kết (2Ra, 2Rb) bằng bơm định lượng ở tốc độ dòng 264g/giờ

(0,25mol đến 1mol tất cả các nhóm cuối mạch (các nhóm phenyl cuối mạch giới hạn) của PP).

Trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của PP theo polystyren tiêu chuẩn được cấp liên tục vào máy nhào trộn 6Mix là 20000, hàm lượng nhóm phenyl cuối mạch là 7,3%mol, và nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch là 500mg/kg (ppm).

Thời gian từ khi bổ sung hợp chất diol béo đến khi cấp vào phản ứng este hóa chéo dưới điều kiện áp suất giảm là 8 phút.

Hỗn hợp PP được cấp từ máy nhào trộn 6Mix vào lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R ở tốc độ dòng 26000g/giờ. Áp suất bên trong bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R ở thời điểm này là áp suất giảm 0,5 torr (66,5 Pa).

Ngoài ra, hợp chất diol béo đã được đưa vào gia nhiệt và tan chảy (150°C) và xử lý khử nước (hàm lượng độ ẩm: 0,3%) trong các bồn điều chế chất liên kết, và độ nhớt tan chảy của nó khi được cấp liên tục vào máy nhào trộn 6Mix là 40 poise.

Trong khi phản ứng trùng hợp (phản ứng trùng hợp cao), mực chất lỏng được kiểm soát sao cho thời gian lưu trung bình trong từng lò phản ứng được khuấy dọc là 60 phút và thời gian lưu trung bình trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 30 phút, và phenol tạo thành dưới dạng sản phẩm phụ đồng thời với phản ứng trùng hợp được chưng cất ra. Cánh khuấy 7Y của lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R được quay ở tốc độ 20 vòng/phút.

Nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của hỗn hợp chất tiền trùng hợp thu được sau khi trộn trong máy nhào trộn 6Mix là 2100mg/kg (ppm) và trọng lượng phân tử trung bình khối là 11000.

Trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của nhựa polycarbonat theo polystyren tiêu chuẩn thu được sau khi thực hiện phản ứng trùng hợp cao và hóa

hợp trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 33000, và lượng Mw tăng mỗi phút của thời gian lưu trong khoảng thời gian từ khi bổ sung hợp chất diol béo cho đến khi kết thúc phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 342. Ngoài ra, trị số N của nhựa polycacbonat thu được là 1,22, nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch là 1300mg/kg (ppm), và trị số YI là 1,2.

Các bình phản ứng được sử dụng trong ví dụ so sánh 1 là như được trình bày dưới đây.

Bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất đến bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư:

Nhà sản xuất: Sumitomo Heavy Industries, Ltd.

Vật liệu: Thép không gỉ được đánh bóng bằng điện phân SUS316L

Các cánh khuấy:

Cánh khuấy Maxblend đối với các lò phản ứng được khuấy dọc từ thứ nhất đến thứ ba

Cánh băng xoắn kép đối với lò phản ứng được khuấy dọc thứ tư

Máy nhào trộn (máy trộn trực tiếp):

Lò phản ứng SIKRC, Kurimoto, Ltd. (máy nhào trộn loại B trong bảng 1)

Kích thước: $D = 50 \text{ mm} \times 661,5 \text{ mm}$ ($L/D = 13,2$)

Bơm nạp diol:

Bơm định lượng liên tục không xung, Fuji Techno Industries Corp.

Các ống nạp:

Hai vách, được làm ấm (hàn kín cơ khí)

Bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm:

Nhà sản xuất: Hitachi Ltd.

Kiểu máy: Thiết bị trùng hợp cánh dạng hình kính 34L

Vật liệu: Thép không gỉ được đánh bóng bằng điện phân SUS316L

Máy đùn: máy đùn loại xoắn ốc

Điều chỉnh nồng độ oxi bên trong: điều áp khử khí và thay thế nito

Ngoài ra, thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng là thời gian lưu trung bình của hỗn hợp phản ứng từ cửa nạp chất tiền trùng hợp polycacbonat của lò phản ứng được khuấy ngang đến cửa ra của nhựa polycacbonat có phân tử lượng cao sản xuất được.

Trong ví dụ so sánh này, sau khi nạp trước 13000g hỗn hợp chất tiền trùng hợp (PP) vào lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm trước khi bắt đầu sản xuất liên tục, thời gian lưu được đo và được xác nhận bằng vạch sau khi duy trì mực chất lỏng ở mực không đổi và thiết lập tốc độ dòng của bơm bánh răng 6P và máy ép đùn loại xoắn ốc 7P đến 26000g/giờ dựa trên điều kiện duy trì hỗn hợp PP trong lò phản ứng trong 30 phút.

Ví dụ so sánh 2

Nhựa polycacbonat được sản xuất theo các điều kiện sau đây bằng thiết bị sản xuất liên tục được thể hiện trong FIG.1 có hai bồn điều chế nguyên liệu thô ban đầu (1Ra, 2Ra), hai bồn điều chế chất liên kết (2Ra, 2Rb), bốn bình phản ứng được khuấy dọc (3R đến 6R) và một bình phản ứng được khuấy ngang (7R).

Trước tiên, từng bình phản ứng và bộ phận làm nóng trước được thiết lập trước đến nhiệt độ và áp suất bên trong tương ứng với các điều kiện phản ứng được trình bày trong bảng 1.

Hỗn hợp tan chảy được điều chế bằng cách trộn diphenyl cacbonat và bisphenol (BPA) một cách phù hợp sao cho tỉ lệ mol nguyên liệu thô (diphenyl cacbonat/BPA) trong các bồn điều chế nguyên liệu thô ban đầu 1Ra và 1Rb là 1,12 được cấp liên tục vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R (các điều kiện phản ứng: 100 torr (13 kPa), 180°C, tốc độ khuấy: 160 vòng/phút, thể tích: 130L) trong khí quyển khí nito ở tốc độ dòng 15,6 kg/giờ, và mực chất lỏng được duy trì ở mực không đổi trong khi kiểm soát sự mở của van được trang bị

trong ống xả polyme ở đáy lò phản ứng 3R sao cho thời gian lưu trung bình trong bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R là 60 phút. Ở thời điểm này, 0,2% trọng lượng/thể tích dung dịch natri bicacbonat dạng nước NaHCO_3 được bổ sung vào làm chất xúc tác từ cửa nạp chất xúc tác 1Cat với tỉ lệ $1,0\mu\text{mol}$ đến 1mol BPA ($1,4\text{ml/giờ}$).

Dung dịch phản ứng trùng hợp được xả từ đáy lò phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R sau đó được cấp liên tục vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ hai 4R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ ba 5R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư 6R và cuối cùng vào máy nhào trộn 6Mix.

Chất tiền trùng hợp (còn có thể được viết tắt là "PP") được cấp vào máy nhào trộn 6Mix ở tốc độ dòng 8579g/giờ đồng thời hợp chất diol béo (1,4-xyclohexan dimetanol: CHDM) được cấp liên tục vào đó từ các bồn điều chế chất liên kết (2Ra, 2Rb) bằng bơm định lượng ở tốc độ dòng 88g/giờ ($0,25\text{mol}$ đến 1mol tất cả các nhóm cuối mạch của PP).

Trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của PP theo polystyren tiêu chuẩn được cấp liên tục vào máy nhào trộn 6Mix là 20000, hàm lượng nhóm phenyl cuối mạch là 7,3%mol, và nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch là 500mg/kg (ppm).

Thời gian từ khi bổ sung hợp chất diol béo đến khi cấp vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp (phản ứng este hóa chéo) phản ứng dưới điều kiện áp suất giảm là 8 phút.

Hỗn hợp PP được cấp từ máy nhào trộn 6Mix vào lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R ở tốc độ dòng 8667g/giờ . Áp suất bên trong bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R ở thời điểm này là áp suất giảm 0,5 torr ($66,5\text{ Pa}$).

Ngoài ra, hợp chất diol béo đã được đưa vào gia nhiệt và tan chảy (150°C) và xử lý khử nước (hàm lượng độ ẩm: 0,3%) trong các bồn điều chế chất liên kết,

và độ nhớt tan chảy của nó khi được cấp liên tục vào máy nhào trộn 6Mix là 40 poise.

Trong khi phản ứng trùng hợp (phản ứng trùng hợp cao), mực chất lỏng được kiểm soát sao cho thời gian lưu trung bình trong từng lò phản ứng được khuấy dọc là 60 phút và thời gian lưu trung bình trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 90 phút, và phenol tạo thành dưới dạng sản phẩm phụ đồng thời với phản ứng trùng hợp được chưng cất ra. Cánh khuấy 7Y của lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R được quay ở tốc độ 20 vòng/phút.

Nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của hỗn hợp chất tiền trùng hợp thu được sau khi trộn trong máy nhào trộn 6Mix là 2100mg/kg (ppm) và trọng lượng phân tử trung bình khối là 11000.

Trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) của nhựa polycacbonat theo polystyren tiêu chuẩn thu được sau khi thực hiện phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 60000, và lượng Mw tăng mỗi phút của thời gian lưu trong khoảng thời gian từ khi bổ sung hợp chất diol béo cho đến khi kết thúc phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 408. Ngoài ra, trị số N của nhựa polycacbonat thu được là 1,31, nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch là 800mg/kg (ppm), và trị số YI là 3,0.

Các bình phản ứng được sử dụng trong ví dụ so sánh 2 là như được trình bày dưới đây.

Bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất đến bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư:

Nhà sản xuất: Sumitomo Heavy Industries, Ltd.

Vật liệu: Thép không gỉ được đánh bóng bằng điện phân SUS316L

Các cánh khuấy:

Cánh khuấy Maxblend đối với các lò phản ứng được khuấy dọc từ thứ nhất

đến thứ ba

Cánh băng xoắn kép đối với lò phản ứng được khuấy dọc thứ tư

Máy nhào trộn (máy trộn trực tiếp):

Lò phản ứng SIIKRC, Kurimoto, Ltd. (máy nhào trộn loại B trong bảng 1)

Kích thước: $D = 50 \text{ mm} \times 661,5 \text{ mm}$ ($L/D = 13,2$)

Bơm nạp diol:

Bơm định lượng liên tục không xung, Fuji Techno Industries Corp.

Các ống nạp:

Hai vách, được làm ấm (hàn kín cơ khí)

Bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm:

Nhà sản xuất: Hitachi Ltd.

Kiểu máy: Thiết bị trùng hợp cánh dạng hình kính 34L

Vật liệu: Thép không gỉ được đánh bóng bằng điện phân SUS316L

Máy đùn: máy đùn loại xoắn ốc

Điều chỉnh nồng độ oxi bên trong: điều áp khử khí và thay thế nitơ

Ngoài ra, thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng là thời gian lưu trung bình của hỗn hợp phản ứng từ cửa nạp chất tiền trùng hợp polycarbonat của lò phản ứng được khuấy ngang đến cửa ra của nhựa polycarbonat có phân tử lượng cao sản xuất được.

Trong ví dụ so sánh này, sau khi nạp trước 13000g hỗn hợp chất tiền trùng hợp (PP) vào lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm trước khi bắt đầu sản xuất liên tục, thời gian lưu được đo và được xác nhận bằng vách sau khi duy trì mực chất lỏng ở mực không đổi và thiết lập tốc độ dòng của bơm bánh răng 6P và máy ép đùn loại xoắn ốc 7P đến 8667g/giờ dựa trên điều kiện duy trì hỗn hợp PP trong lò phản ứng trong 90 phút.

Ví dụ so sánh 3

Nhựa polycarbonat được sản xuất theo các điều kiện sau đây bằng thiết bị

sản xuất liên tục được thể hiện trong FIG.1 có hai bồn điều chế nguyên liệu thô ban đầu (1Ra, 1Rb), hai bồn điều chế chất liên kết (2Ra, 2Rb), bốn bình phản ứng được khuấy dọc (3R đến 6R) và một bình phản ứng được khuấy ngang (7R).

Trước tiên, từng bình phản ứng và bộ phận làm nóng trước được thiết lập trước đến nhiệt độ và áp suất bên trong tương ứng với các điều kiện phản ứng được trình bày trong bảng 1.

Hỗn hợp tan chảy được điều chế bằng cách trộn diphenyl cacbonat và bisphenol (BPA) một cách phù hợp sao cho tỉ lệ mol nguyên liệu thô (diphenyl cacbonat/BPA) trong các bồn điều chế nguyên liệu thô ban đầu 1Ra và 1Rb là 1,12 được cấp liên tục vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R (các điều kiện phản ứng: 100 torr (13 kPa), 180°C, tốc độ khuấy: 160 vòng/phút, thể tích: 130L) trong khí quyển khí nitơ ở tốc độ dòng 46,8 kg/giờ, và mực chất lỏng được duy trì ở mực không đổi trong khi kiểm soát sự mở của van được trang bị trong ống xả polyme ở đáy lò phản ứng sao cho thời gian lưu trung bình trong bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R là 60 phút. Ở thời điểm này, 0,2% trọng lượng/thể tích dung dịch natri bicacbonat dạng nước NaHCO_3 được bổ sung vào làm chất xúc tác từ cửa nạp chất xúc tác 1Cat với tỉ lệ 1,0 μmol đến 1mol BPA (4,2ml/giờ).

Dung dịch phản ứng trùng hợp được xả từ đáy lò phản ứng được khuấy dọc thứ nhất 3R sau đó được cấp liên tục vào bình phản ứng được khuấy dọc thứ hai 4R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ ba 5R, bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư 6R và cuối cùng vào máy nhào trộn 6Mix được điều chỉnh đến áp suất bên trong là 10 torr (1333 Pa).

Chất tiền trùng hợp (còn có thể được viết tắt là "PP") được cấp vào máy nhào trộn 6Mix ở tốc độ dòng 25736g/giờ đồng thời hợp chất diol béo (1,4-xyclohexan dimetanol: CHDM) được cấp liên tục vào đó từ các bồn điều chế chất liên kết (2Ra, 2Rb) bằng bơm định lượng ở tốc độ dòng 264g/giờ

(0,25mol đến 1mol tất cả các nhóm cuối mạch (các nhóm phenyl cuối mạch giới hạn) của PP).

Trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của PP theo polystyren tiêu chuẩn được cấp liên tục vào máy nhào trộn 6Mix là 20000, hàm lượng nhóm phenyl cuối mạch là 7,3%mol, và nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch là 500mg/kg (ppm).

Thời gian từ khi bổ sung hợp chất diol béo đến khi cấp vào phản ứng trùng hợp liên kết cao (este hóa chéo) dưới điều kiện áp suất giảm là 3 phút.

Hỗn hợp PP được cấp từ máy nhào trộn 6Mix vào lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R ở tốc độ dòng 26000g/giờ. Áp suất bên trong bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R ở thời điểm này là áp suất giảm 0,5 torr (66,5 Pa).

Ngoài ra, hợp chất diol béo đã được đưa vào gia nhiệt và tan chảy (150°C) và xử lý khử nước (hàm lượng độ ẩm: 0,3%) trong các bồn điều chế chất liên kết, và độ nhớt tan chảy của nó khi được cấp liên tục vào máy nhào trộn 6Mix là 40 poise.

Trong khi phản ứng trùng hợp (phản ứng trùng hợp cao), mực chất lỏng được kiểm soát sao cho thời gian lưu trung bình trong từng lò phản ứng được khuấy dọc là 60 phút và thời gian lưu trung bình trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 30 phút, và phenol tạo thành dưới dạng sản phẩm phụ đồng thời với phản ứng trùng hợp được chưng cất ra. Cánh khuấy 7Y của lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R được quay ở tốc độ 20 vòng/phút.

Nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của hỗn hợp chất tiền trùng hợp thu được sau khi trộn trong máy nhào trộn 6Mix là 700mg/kg (ppm) và trọng lượng phân tử trung bình khối là 19000.

Trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của nhựa polycarbonat theo polystyren tiêu chuẩn thu được sau khi thực hiện phản ứng trùng hợp cao và hóa

hợp trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 25000, và lượng Mw tăng mỗi phút của thời gian lưu trong khoảng thời gian từ khi bổ sung hợp chất diol béo cho đến khi kết thúc phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm 7R là 152. Ngoài ra, trị số N của nhựa polycacbonat thu được là 1,21, nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch là 600mg/kg (ppm), và trị số YI là 1,2.

Các bình phản ứng được sử dụng trong ví dụ so sánh 3 là như được trình bày dưới đây.

Bình phản ứng được khuấy dọc thứ nhất đến bình phản ứng được khuấy dọc thứ tư:

Nhà sản xuất: Sumitomo Heavy Industries, Ltd.

Vật liệu: Thép không gỉ được đánh bóng bằng điện phân SUS316L

Các cánh khuấy:

Cánh khuấy Maxblend đối với các lò phản ứng được khuấy dọc từ thứ nhất đến thứ ba

Cánh băng xoắn kép đối với lò phản ứng được khuấy dọc thứ tư

Máy nhào trộn (máy trộn trực tiếp):

Lò phản ứng SIKRC, Kurimoto, Ltd. (máy nhào trộn loại A trong bảng 1)

Kích thước: $D = 25 \text{ mm} \times 255 \text{ mm}$ ($L/D = 10,2$)

Bơm nạp diol:

Bơm định lượng liên tục không xung, Fuji Techno Industries Corp.

Các ống nạp:

Hai vách, được làm ấm (hàn kín cơ khí)

Bình phản ứng được khuấy ngang thứ năm:

Nhà sản xuất: Hitachi Ltd.

Kiểu máy: Thiết bị trùng hợp cánh dạng hình kính 34L

Vật liệu: Thép không gỉ được đánh bóng bằng điện phân SUS316L

Máy đùn: máy đùn loại xoắn ốc

Điều chỉnh nồng độ oxi bên trong: điều áp khử khí và thay thế nito

Ngoài ra, thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng là thời gian lưu trung bình của hỗn hợp phản ứng từ cửa nạp chất tiền trùng hợp polycacbonat của lò phản ứng được khuấy ngang đến cửa ra của nhựa polycacbonat có phân tử lượng cao sản xuất được.

Trong ví dụ so sánh này, sau khi nạp trước 13000g hỗn hợp chất tiền trùng hợp (PP) vào lò phản ứng được khuấy ngang thứ năm trước khi bắt đầu sản xuất liên tục, thời gian lưu được đo và được xác nhận bằng vạch sau khi duy trì mực chất lỏng ở mực không đổi và thiết lập tốc độ dòng của bơm bánh răng 6P và máy ép đùn loại xoắn ốc 7P đến 26000g/giờ dựa trên điều kiện duy trì hỗn hợp PP trong lò phản ứng trong 30 phút.

[Bảng 1]

Bảng 1

	Đơn vị	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3
Bước (A)	-	20000	30000	20000	30000	20000	20000	20000
Trọng lượng phần tử (Mw) của PP thu được trong bước (A)								
Hàm lượng OH của PP thu được trong bước (A)	mg/kg (ppm)	500	80	500	80	500	500	500
Loại máy nhào trộn được sử dụng trong bước (B)	-	A	A	A	A	B	B	A
Tốc độ cấp PP vào bước (B)	g/giờ	25736	25801	25639	25780	25736	8579	25736
Loại diol béo	-	CHDM	CHDM	DDM	BEPG	CHDM	CHDM	CHDM
Lượng diol béo được thêm vào	Mol(*1)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Tốc độ bổ sung diol béo vào bước (B)	g/giờ	264	199	361	220	264	88	264
Nhiệt độ diol béo	°C	150	150	160	150	150	150	150
Áp suất trong bước (B)	torr(kPa)	760(101)	760(101)	760(101)	760(101)	760(101)	760(101)	10(1,3)
Nhiệt độ trong bước (B)	°C	275	270	275	270	275	275	275

	Thời gian từ khi bổ sung diol béo cho đến khi cấp vào phản ứng este hóa chéo dưới áp suất giảm	phút	3	3	3	3	3	8	8	3
Bước (C) 7Y	Trọng lượng phần tử (Mw) của PP được cấp vào bước (C)	-	15000	22000	15000	22000	11000	11000	11000	19000
	Hàm lượng OH của PP được cấp vào bước (C)	mg/kg (ppm)	1500	700	1200	700	2100	2100	2100	700
	Tốc độ cấp của hỗn hợp chứa PP và diol béo được cấp vào bước ©	g/giờ	26000	26000	26000	26000	26000	26000	8667	26000
	Lượng nhựa trong lò phản ứng	g	13000	13000	13000	13000	13000	13000	13000	13000
	Nhiệt độ bên trong	°C	300	300	300	300	300	300	300	300
	Nhiệt độ môi trường gia nhiệt	°C	320	320	320	320	320	320	320	320
	Áp suất	torr(Pa)	0,5(67)	0,5(67)	0,5(67)	0,5(67)	0,5(67)	0,5(67)	0,5(67)	0,5(67)
	Thời gian lưu trung bình	phút	30	30	30	30	30	30	90	30
	Tốc độ khuấy	vòng/phút	20	20	20	20	20	20	20	20

Dữ liệu nhựa	Mw	-	63000	61000	55000	57000	33000	60000	25000
	Lượng tăng Mw	Lượng tăng Mw/phút	1303	939	1061	818	342	408	152
	Hàm lượng OH	mg/kg (ppm)	280	430	510	430	13000	800	600
	Trị số N	-	1,22	1,22	1,22	1,22	1,22	1,31	1,21
	Trị số YI	-	1,1	1,2	1,2	1,1	1,2	3,0	1,2

(*1) Số mol với 1mol tất cả các nhóm cuối mạch của PP

Ngoài ra, các ký tự và các loại thiết bị được thể hiện trong bảng 1 là như được trình bày dưới đây.

Máy nhào trộn loại A trong bước (B): máy nhào trộn SIKRC, tên thương mại, Kurimoto, Ltd. (kích thước: $D = 25 \text{ mm} \times 255 \text{ mm}$ ($L/D = 10,2$))

Máy nhào trộn loại B trong bước (B): máy nhào trộn SIIKRC, tên thương mại, Kurimoto, Ltd. (kích thước: $D = 50 \text{ mm} \times 661,5 \text{ mm}$ ($L/D = 13,2$))

Lò phản ứng este hóa chéo của bước (C): Thiết bị trùng hợp cánh dạng hình kính (34L), Hitachi Ltd.

CHDM: 1,4-cyclohexan dimetanol

DDM: Decalin-2,6-dimetanol

BEPPG: 2-butyl-2-ethylpropan-1,3-diol

Như có thể được xác định từ bảng 1, trong trường hợp sử dụng phương pháp theo sáng chế, có thể thu được trọng lượng phân tử cao mong muốn trong thời gian lưu ngắn, và kết quả là, có thể thu được nhựa polycarbonat có phân tử lượng cao mà có trị số N thấp, trị số YI thấp và màu sắc tốt.

Mặt khác, trong ví dụ so sánh 1, mà trong đó chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm và hợp chất diol béo được trộn trong khoảng thời gian dài cho đến khi nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch tăng lên đến độ mà vượt quá 2000mg/kg (ppm), sau đó nạp hỗn hợp vào lò phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp và thực hiện phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp, không đạt được trọng lượng phân tử cao mong muốn trong bước (C) trong trường hợp thời gian lưu ngắn giống như trong các ví dụ từ 1 đến 4.

Ngoài ra, trong ví dụ so sánh 2, mà trong đó chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm và hợp chất diol béo được trộn trong khoảng thời gian dài cho đến khi nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch tăng lên đến độ vượt quá 2000mg/kg (ppm), sau đó nạp hỗn hợp vào lò phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp và thực hiện phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp, mặc dù có thể tăng trọng lượng phân tử lên đến độ giống

như các ví dụ từ 1 đến 4 bằng cách kéo dài thời gian lưu đến 90 phút trong bước (C), nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao thu được có trị số N cao, trị số YI cao và thua kém về màu sắc.

Ngoài ra, trong ví dụ so sánh 3, mà trong đó hợp chất diol béo được nạp vào chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm ở áp suất 200 torr (27 kPa) trở xuống, lượng đáng kể hợp chất diol béo bị bay hơi, tốc độ thêm vào (tốc độ cố định) giảm xuống, và không thu được trọng lượng phân tử cao trong bước (C) trong trường hợp thời gian lưu ngắn giống như trong các ví dụ từ 1 đến 4.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Theo phương pháp sản xuất theo sáng chế, trong phương pháp sản xuất liên tục nhựa polycarbonate có phân tử lượng cao bao gồm bước đưa chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm và hợp chất diol béo vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp, ngay cả hợp chất diol béo có điểm sôi tương đối thấp có thể được cho phép đóng góp một cách hiệu quả vào phản ứng trùng hợp liên kết cao, và có thể sản xuất một cách thuận tiện và kinh tế nhựa polycarbonat có phân tử lượng cao có chất lượng vượt trội mà có trị số N thấp và màu sắc tốt.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất liên tục nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao, phương pháp này bao gồm:

bước (A) sản xuất chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm bằng phản ứng đa trùng ngưng giữa hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat,

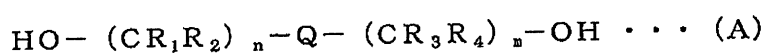
bước (B) bổ sung hợp chất diol béo có nhóm béo mà liên kết với nhóm hydroxyl cuối mạch vào chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm thu được trong bước (A) để thu được hỗn hợp chất tiền trùng hợp, và

bước (C) đưa hỗn hợp chất tiền trùng hợp thu được trong bước (B) vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp dưới điều kiện áp suất giảm; trong đó,

trong bước (B), hợp chất diol béo được bổ sung vào chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm thu được trong bước (A) ở áp suất vượt 200 torr (27 kPa) để thu được hỗn hợp chất tiền trùng hợp, và sau đó, hỗn hợp chất tiền trùng hợp được đưa vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp dưới điều kiện áp suất giảm trong bước (C) trước khi nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm trong hỗn hợp chất tiền trùng hợp đạt 2000mg/kg (ppm).

2. Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm 1, trong đó hỗn hợp chất tiền trùng hợp được đưa vào phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp trong bước (C) trong vòng 7 phút từ khi bắt đầu bổ sung hợp chất diol béo.

3. Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hợp chất diol béo là hợp chất được thể hiện bằng công thức chung (A) sau đây:



trong đó, Q là nhóm hydrocacbon có 3 nguyên tử cacbon trở lên mà có thể chứa

nguyên tử khác loại,

R_1 , R_2 , R_3 và R_4 lần lượt và độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon béo có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon và nhóm hydrocacbon thơm có từ 6 đến 20 nguyên tử cacbon,

n và m lần lượt và độc lập là số nguyên từ 0 đến 10, miễn là n và m lần lượt và độc lập là số nguyên từ 1 đến 10 trong trường hợp Q không chứa nhóm hydrocacbon béo mà liên kết với nhóm OH cuối mạch, và ít nhất là một nhóm trong số các nhóm R_1 và R_2 và ít nhất là một nhóm trong số các nhóm R_3 và R_4 được chọn lần lượt từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro và nhóm hydrocacbon béo.

4. Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó hợp chất diol béo là hợp chất diol gốc.

5. Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó điểm sôi của hợp chất diol béo là từ 350°C trở xuống.

6. Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hợp chất diol béo là hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm pentacyclopentadexan dimetanol, 1,4-xyclohexan dimetanol, 1,3-adamantan dimetanol, decalin-2,6-dimetanol, trixyclohexan dimetanol, 2-butyl-2-etylpropan-1,3-diol, 2,2-diisobutylpropan-1,3-diol, 2-etyl-2-metylpropan-1,3-diol, 2,2-dietylpropan-1,3-diol và 2-metyl-2-propylpropan-1,3-diol.

7. Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó nồng độ nhóm hydroxyl cuối mạch của chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm thu được trong bước (A) là từ 1500mg/kg (ppm) trở xuống.

8. Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7,

trong đó trị số N (chỉ số độ nhớt cấu trúc) như được thể hiện bằng biểu thức (I) sau đây của nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao là từ 1,30 trở xuống

$$\text{Trị số N} = (\log(\text{trị số Q160}) - \log(\text{trị số Q10})) / (\log 160 - \log 10) \quad (I)$$

9. Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao và trọng lượng phân tử trung bình khối (M_wPP) của chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm thu được trong bước (A) được thể hiện bằng biểu thức (IV) sau đây:

$$M_w = k' \times \text{thời gian lưu (phút)} + M_wPP \quad (IV)$$

trong đó, k' (đơn vị: lượng tăng M_w /phút) là số bằng 500 hoặc lớn hơn.

10. Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp dưới điều kiện áp suất giảm trong bước (C) được thực hiện sử dụng bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp, bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp là bình phản ứng khuấy ngang trục đơn có trục khuấy đơn hoặc bình phản ứng khuấy ngang đa trục có nhiều trục khuấy, ít nhất là một trong số các trục khuấy có trục quay ngang và các cánh khuấy không liên tục với nhau được gắn gần như vuông góc vào trục quay ngang, tỉ lệ L/D , khi chiều dài của trục quay ngang được xác định là L và đường kính quay của các cánh khuấy được xác định là D , là từ 1 đến 15, và cửa chiết nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao tạo thành được trang bị ở phía đối diện cửa nạp chất tiền trùng hợp polycarbonat thơm.

11. Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp dưới điều kiện áp suất giảm trong bước (C) được thực hiện sử dụng bình phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp, bình

phản ứng trùng hợp cao và hóa hợp là bình phản ứng nhào trộn ngang trục đơn loại xoắn ốc liên tục có trục khuấy đơn hoặc bình phản ứng nhào trộn ngang đa trục loại xoắn ốc liên tục có nhiều trục khuấy, tỉ lệ L/D khi chiều dài trục khuấy được xác định là L và đường kính xoắn ốc được xác định là D là từ 20 đến 100, và cửa chiết nhựa polycacbonat có trọng lượng phân tử cao tạo thành được trang bị ở phía đối diện cửa nạp chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm.

12. Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, trong đó việc bổ sung và trộn hợp chất diol béo với chất tiền trùng hợp polycacbonat thơm trong bước (B) được thực hiện sử dụng máy trộn trực tiếp.

13. Phương pháp sản xuất liên tục theo điểm 12, trong đó máy trộn trực tiếp được chọn từ nhóm bao gồm máy trộn tĩnh, máy nhào và máy ép đùn.

FIG.1

