



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0510185-9 B1

(22) Data do Depósito: 14/06/2005

(45) Data de Concessão: 27/09/2016



(54) Título: MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM POLICARBONATO AROMÁTICO DE ALTA QUALIDADE

(51) Int.Cl.: C08G 64/30

(30) Prioridade Unionista: 14/06/2004 JP 2004-176207

(73) Titular(es): ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

(72) Inventor(es): KOSHIRO YOKOTA, HIROSHI HACHIYA

“MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM POLICARBONATO AROMÁTICO DE ALTA QUALIDADE”

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a um método para produção
5 de um polycarbonato aromático de alta qualidade. Mais especificamente,
a presente invenção diz respeito a um método para produção de um
polycarbonato aromático, o qual compreende sujeitar à polimerização em
estado fundido uma mistura de um composto de dihidroxila aromática e
um carbonato de diarila na presença de um catalisador, em que a mistura
10 do composto de dihidroxila aromática e do carbonato de diarila é obtida
por meio de um estágio de mistura no qual um composto de dihidroxila
aromática e um catalisador, cada um estando em pelo menos um estado
selecionado do grupo consistindo de um estado sólido e um estado
líquido, são adicionados a um carbonato de diarila em um estado
15 fundido na presença de um gás inerte, desta maneira dissolvendo o
composto de dihidroxila aromática e o catalisador no carbonato de
diarila fundido. Por meio do método da presente invenção pode ser
eficientemente produzido um polycarbonato aromático de alta qualidade,
o qual é livre de descoloração e o qual exhibe apenas uma pequena
20 variação tanto da relação de grupos de hidroxila terminais quanto de
peso molecular.

Antecedentes da Invenção

Nos recentes anos, polycarbonatos aromáticos foram
extensamente usados em vários campos como plásticos de engenharia
25 que têm excelentes propriedades com respeito à resistência ao calor,
resistência ao impacto e transparência. Com respeito a métodos para
produção de polycarbonatos aromáticos, vários estudos foram até agora

feitos. Dentre os métodos estudados, um processo que utiliza uma policondensação interfacial entre um composto de dihidroxila aromática e fosgênio foi comercialmente praticado, em que 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano (doravante, freqüentemente referido como “bisfenol A”) pode
5 ser mencionado como um exemplo representativo do composto de dihidroxila aromática.

Todavia, o processo de policondensação interfacial tem problemas, na medida em que é necessário usar fosgênio, o qual é um gás venenoso, que é provável que um aparelho de reação seja corroído
10 com compostos contendo cloro, tais como ácido clorídrico e cloreto de sódio, os quais são subproduzidos, e cloreto de etileno o qual é usado como um solvente em uma grande quantidade, e que dificuldades são encontradas na separação e remoção de impurezas (tais como cloreto de sódio) e cloreto de etileno residual, os quais afetam adversamente as
15 propriedades de um polímero produzido.

Para solucionar tais problemas, foram propostos muitos métodos nos quais, em lugar de fosgênio, um carbonato de dialquila ou um carbonato de diarila é usado para produzir um policarbonato aromático. Exemplos de métodos nos quais um carbonato de dialquila é
20 usado para produzir um policarbonato aromático incluem (i) um método no qual um carbonato de dialquila e um composto de dihidroxila aromática são sujeitos a transesterificação para, por meio disso, obter um policarbonato aromático (ver os documentos de patente 1, 2 e 3), e (ii) um método no qual um carbonato de dialquila e um éster alifático de um
25 composto de dihidroxila aromática são sujeitos a transesterificação para, por meio disso, obter um policarbonato aromático (ver o documento de patente 4). No caso de um método que usa um carbonato de dialquila,

durante a reação, uma fração contendo um composto de monohidroxila alifático ou um derivado do mesmo e um carbonato de dialquila ou similar é obtida a partir do sistema de reação e removida como um destilado de topo de coluna a partir de uma coluna de destilação. Uma vez que tais componentes do destilado de topo de coluna são usualmente líquidos a temperatura ambiente, é fácil manipular os componentes, em comparação com o caso dos métodos que usam um carbonato de diarila. Todavia, o método (i) acima tem um defeito na medida que a taxa de reação é baixa e, por conseguinte, é difícil obter um polímero de alto peso molecular, e o método (ii) acima tem problemas não apenas na medida que uma substância instável e tóxica, tal como ceteno, é subproduzida na produção da matéria-prima, mas também na medida que o procedimento do método (ii) é complicado, desta maneira tornando o método (ii) insatisfatório para uso como um processo comercial. Também, os métodos que usam um carbonato de dialquila impõem um problema de qualidade na medida que o policarbonato aromático produzido tem um grupo de carbonato com terminal de alquila, e tal policarbonato aromático tem pouca estabilidade ao calor.

Um método para produção de um policarbonato aromático a partir de um composto de dihidroxila aromática e um carbonato de diarila por meio de transesterificação tornou-se convencionalmente conhecido. Por exemplo, um policarbonato aromático pode ser produzido por meio da realização de uma polimerização em estado fundido entre bisfenol A e carbonato de difenila. Neste método, para atingir um alto grau de polimerização com respeito a um policarbonato produzido, é necessário remover por meio de destilação um composto de monohidroxila aromático (tal como fenol ou similar) a partir de um

policarbonato fundido que tem alta viscosidade. Este método tem defeitos, por exemplo, na medida que (1) vez que uma polimerização é realizada a uma alta temperatura, ramificação e reticulação são prováveis que ocorram em virtude de reações colaterais, desta maneira
5 tornando difícil obter um polímero de alta qualidade, e que (2) descoloração não pode ser prevenida (ver o documento que não é de patente 1).

Para superar estes defeitos, muitas propostas com respeito a catalisadores, estabilizadores, métodos de polimerização e similares
10 também foram feitas. Por exemplo, no documento de patente 5, os presentes inventores expuseram um método no qual uma mistura fundida de um composto de dihidroxila aromático e um carbonato de diarila ou um pré-polímero obtido por meio da reação de um composto de dihidroxila aromática com um carbonato de diarila é sujeita à
15 polimerização em queda livre, na qual o pré-polímero ou mistura fundida é permitido que caia livremente, desta maneira efetuando uma polimerização durante a queda livre. Por meio deste método, um policarbonato de alta qualidade que não tem descoloração pode ser produzido.

20 As propriedades de uma resina, tal como cor, são expressas por meio de uma extensa variedade de índices. Todavia, as propriedades básicas de uma resina (tal como viscosidade) são prováveis que dependam do peso molecular da resina. Por conseguinte, é um importante objetivo desenvolver uma tecnologia, a qual é útil para
25 eficientemente produzir uma resina que tem um desejado peso molecular. Em adição, uma resina tem também propriedades (tais como capacidade de moldagem e resistência ao calor), as quais são

grandemente influenciadas não apenas pelo peso molecular, mas também, por exemplo, pela relação de grupos de hidroxila terminais. Por esta razão, é também um importante objetivo estabelecer um método, o qual é útil para o controle estável da relação de grupos de hidroxila terminais de uma resina.

No caso onde um composto de dihidroxila aromática e um carbonato de diarila são sujeitos à polimerização em estado fundido, para a finalidade de realizar uma resina que tem tais desejadas propriedades, como um peso molecular estável, uma relação estável de grupos de hidroxila terminais, e liberdade de descoloração, é especialmente importante prover uma estável relação molar de um composto de dihidroxila aromática e um carbonato de diarila. Por conseguinte, foi convencionalmente tentado desenvolver uma tecnologia para estabilizar a relação molar de um composto de dihidroxila aromática e um carbonato de diarila (ver os documentos de patente 6, 7 e 8). Todavia, uma tecnologia satisfatória não foi obtida. Por conseguinte, foi desejado aperfeiçoar ainda mais a tecnologia para estabilizar a relação molar de um composto de dihidroxila aromática e um carbonato de diarila.

[Documento de patente 1] Descrição Aberta à Inspeção Pública do Pedido de Patente Japonês não examinado No. Sho 57-2334.

[Documento de patente 2] Descrição do Pedido de Patente Japonês Aberto à Inspeção Pública e Não Examinado No. Sho 60-169444.

[Documento de patente 3] Descrição do Pedido de Patente Japonês Aberto à Inspeção Pública e Não Examinado No. Sho 60-169445.

[Documento de patente 4] Descrição do Pedido de Patente Japonês Aberto à Inspeção Pública e Não Examinado No. Sho 59-210938.

- [Documento de patente 1] “Purasuchikku Zairyo Koza [5]:
 5 Porikaaboneito Jushi (Leituras com respeito a Materiais Plásticos [5]: Resina de Policarbonato)”, escrito por Mikio MATSUKANE et al., pág. 62 a 67, publicado em 1969 por The Nikkan Kogyo Shimbun Ltd, Japão.

[Documento de patente 5] Publicação Internacional No. W095/03351.

- 10 [Documento de patente 6] Descrição do Pedido de Patente Japonês Aberto à Inspeção Pública e Não Examinado No. 2003-183379.

[Documento de patente 7] Descrição do Pedido de Patente Japonês Aberto à Inspeção Pública e Não Examinado No. 2003-201343.

- [Documento de patente 8] Descrição do Pedido de Patente
 15 Japonês Aberto à Inspeção Pública e Não Examinado No. 2003-192782.

Exposição da Invenção

Problemas a serem Solucionados pela Invenção

- Um objetivo da presente invenção é prover um método para eficientemente produzir um policarbonato aromático de alta qualidade, o
 20 qual é livre de descoloração e o qual exhibe apenas uma pequena variação tanto da relação de grupos de hidroxila terminais quanto do peso molecular.

Meios para Solucionar os Problemas

- Os presentes inventores fizeram estudos extensivos e
 25 intensivos com vistas a solucionar os problemas acima mencionados que acompanham a arte anterior. Como um resultado, foi inesperadamente verificado que é desejado não apenas realizar a reação durante a

estabilização da relação molar de um composto de dihidroxila aromática e um carbonato de diarila, mas também a ordem e tempo de mistura juntamente com um composto de dihidroxila aromática, um catalisador de carbonato de diarila e um catalisador de polimerização são importantes. A presente invenção foi completada com base nesta nova descoberta.

Por conseguinte, um objetivo da presente invenção é prover um método para eficientemente produzir um policarbonato aromático de alta qualidade, o qual é livre de descoloração e o qual exhibe apenas uma pequena variação tanto da relação de grupos de hidroxila terminais quando do peso molecular.

Os objetivos precedentes e outros objetivos, características e vantagens da presente invenção ficarão aparentes a partir da seguinte descrição tomada em conexão com os desenhos acompanhantes, em com as reivindicações anexas.

Efeito da Invenção

De acordo com a presente invenção, é possível eficientemente produzir um policarbonato aromático de alta qualidade que é livre de descoloração e que exhibe apenas uma pequena variação tanto da relação de grupos de hidroxila terminais quanto de peso molecular.

Breve Descrição dos Desenhos

A Figura 1 é um diagrama esquemático mostrando o sistema usado no Exemplo 1.

Descrição dos Números de Referência

1: Matérias-primas;

2: Recipiente de mistura;

- 3: Primeiro polimerizador do tipo de agitação;
- 4: Segundo polimerizador do tipo de agitação;
- 5: Primeiro polimerizador de queda de umidificação-fio de metal;
- 5 6: Segundo polimerizador de queda de umidificação-fio de metal.

Melhor Maneira para Executar a Invenção

De acordo com a presente invenção, é provido um método para produção de um policarbonato aromático de alta qualidade, o qual

10 compreende sujeitar à polimerização em estado fundido uma mistura de um composto de dihidroxila aromática e um carbonato de diarila na presença de um catalisador, a mistura do composto de dihidroxila aromática e do carbonato de diarila sendo obtida por meio de um estágio de mistura no qual um composto de dihidroxila aromática e um

15 catalisador, cada um estando em pelo menos um estado selecionado do grupo consistindo de um estado sólido e um estado líquido, são adicionados a um carbonato de diarila em um estado fundido na presença de um gás inerte, desta maneira dissolvendo o composto de dihidroxila aromática e o catalisador no carbonato de diarila fundido.

20 Para a mais fácil compreensão da presente invenção, as características essenciais e várias formas de realização preferidas da presente invenção são enumeradas abaixo.

1. Um método para produção de um policarbonato aromático de alta qualidade, o qual compreende sujeitar à polimerização
- 25 em estado fundido uma mistura de um composto de dihidroxila aromática e um carbonato de diarila na presença de um catalisador,
- a mistura do composto de dihidroxila aromática e o

carbonato de diarila sendo obtida por meio de um estágio de mistura no qual um composto de dihidroxila aromática e um catalisador, cada um estando em pelo menos um estado selecionado do grupo consistindo de um estado sólido e um estado líquido, são adicionados a um carbonato de diarila em um estado fundido na presença de um gás inerte, desta maneira dissolvendo o composto de dihidroxila aromática e o catalisador no carbonato de diarila fundido.

2. O método de acordo com o item 1 acima, em que a etapa de mistura é realizada, em que a relação molar do carbonato de diarila para com o composto de dihidroxila aromática é na faixa de desde 1,05 até 1,20, em que a relação molar tem uma variação tolerável na faixa de $\pm 0,005$.

3. O método de acordo com o item 2 acima, em que a mistura na etapa de mistura é acompanhada por uma reação de transesterificação entre o composto de dihidroxila aromática e o carbonato de diarila, em que a conversão do composto de dihidroxila aromática é de 10 a 80 %.

4. O método de acordo com qualquer um dos itens 1 a 3 acima, em que a etapa de mistura é realizada em uma temperatura de desde 80 até 250 °C.

5. O método de acordo com qualquer um dos itens 1 a 4 acima, em que, antes da etapa de mistura, o composto de dihidroxila aromática é tratado com um gás inerte tendo uma concentração de oxigênio que não seja maior do que 10 ppm.

6. O método de acordo com qualquer um dos itens 1 a 4 acima, em que o gás inerte, na presença do qual a etapa de mistura é realizada, tem uma concentração de oxigênio que não seja maior do que

10 ppm.

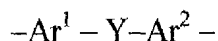
Daqui por diante, a presente invenção é descrita em detalhe.

Na presente invenção, a terminologia “composto de dihidroxila aromática” significa um composto representado pela
5 seguinte fórmula:



em que Ar representa um grupo aromático divalente.

Exemplos preferidos de grupos aromáticos divalentes (grupos de Ar) incluem um grupo representado pela seguinte fórmula:



em que cada um de Ar¹ e Ar² representa independentemente
10 um grupo carbocíclico divalente ou grupo aromático heterocíclico que tem 5 a 70 átomos de carbono, e Y representa um grupo de alcano divalente que tem 1 a 30 átomos de carbono.

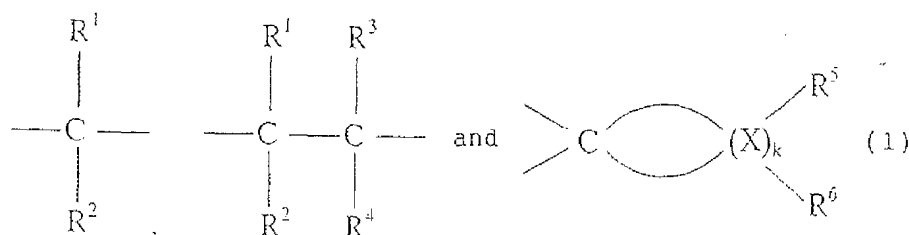
Nos grupos carbocíclicos divalentes ou heterocíclicos aromáticos Ar¹ e Ar², pelo menos um átomo de hidrogênio pode ser
15 substituído por um substituinte que não afeta adversamente a reação, tal como um substituinte selecionado do grupo consistindo de um átomo de halogênio, um grupo de alquila tendo 1 a 10 átomos de carbono, um grupo de alcóxi tendo 1 a 10 átomos de carbono, um grupo de fenil, um grupo de fenóxido, um grupo de vinila, um grupo de ciano, um grupo de
20 éster, um grupo de amida e um nitro-grupo.

Exemplos preferidos de grupos aromáticos heterocíclicos Ar¹ e Ar² incluem um grupo aromático tendo pelo menos um heteroátomo, tal como um átomo de nitrogênio, um átomo de oxigênio ou um átomo de enxofre.

25 Exemplos de grupos aromáticos divalentes Ar¹ e Ar²

incluem grupo de fenileno não substituído ou substituído, um grupo de grupo de bifenileno não substituído ou substituído e um grupo de piridileno não substituído ou substituído. Substituentes para Ar^1 e Ar^2 são como descritos acima.

- 5 Exemplos de grupos de alcano divalente (Grupos Y) incluem grupos orgânicos, respectivamente representados por meio das seguintes fórmulas (1):

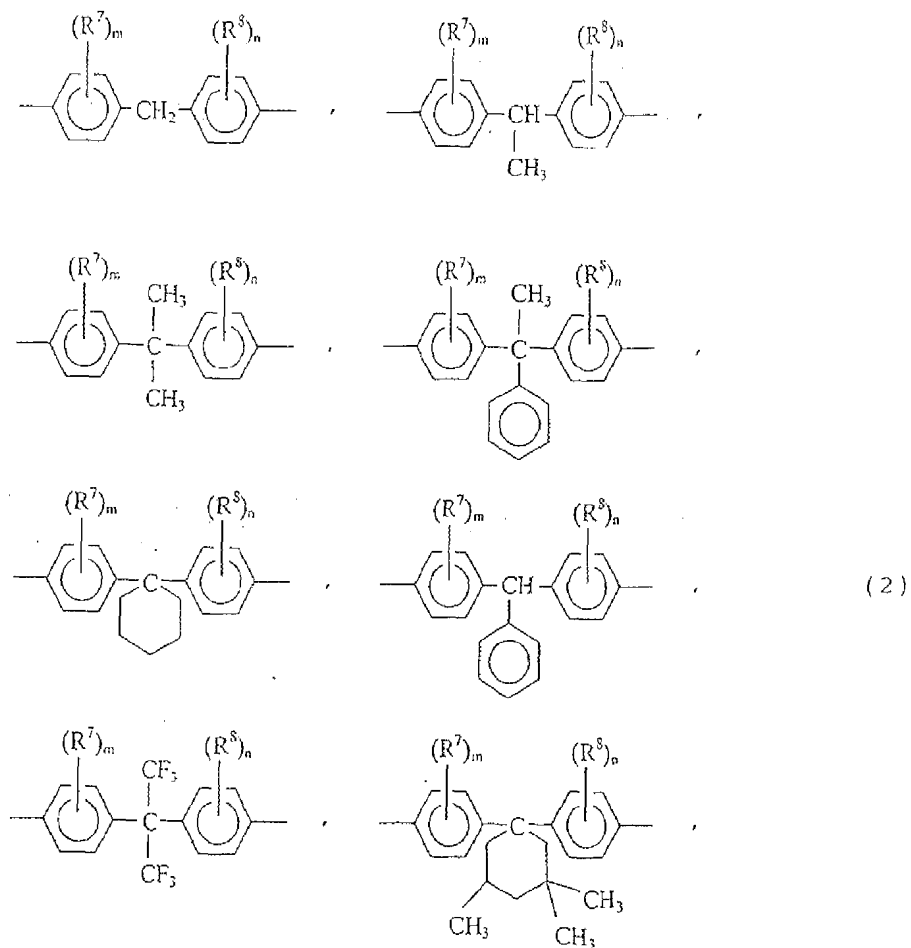


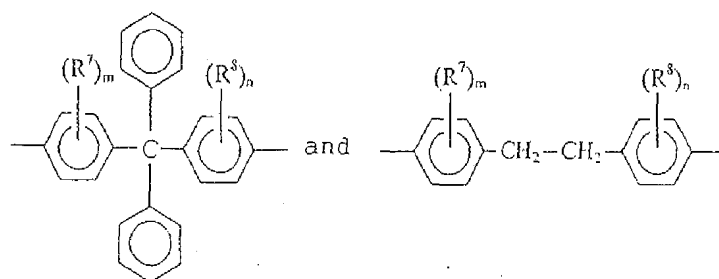
- 10 onde cada um de R^1 , R^2 e R^3 e R^4 representa independentemente um átomo de hidrogênio, um grupo de alquila tendo 1 a 10 átomos de carbono, um grupo alcóxi tendo 1 a 10 átomos de carbono, um grupo de cicloalquila tendo 5 a 10 átomos de carbono formando anel, um grupo aromático carbocíclico tendo 5 a 10 átomos de
- 15 carbono formando anel ou um grupo de aralquila carbocíclica tendo 6 a 10 átomos de carbono formando anel; k representa um inteiro de desde 3 até 11; cada X representa um átomo de carbono e tem R^5 e R^6 ligados ao mesmo; cada R^5 representa independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo de alquila tendo 1 a 6 átomos de carbono, e cada R^6
- 20 representa independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo de alquila tendo 1 a 6 átomos de carbono, em que R^5 e R^6 são os iguais ou diferentes; e

em que, em cada um de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 e R^6 , pelo menos

um átomo de hidrogênio pode ser substituído por um substituinte que não afeta adversamente a reação, tal como um substituinte selecionado a partir do grupo consistindo de um átomo de halogênio, um grupo de alquila tendo 1 a 10 átomos de carbono, um grupo alcóxi tendo 1 a 10 átomos de carbono, um grupo de fenil, um grupo fenóxi, um grupo de vinila, um grupo de ciano, um grupo de éster, um grupo de amida e um nitro-grupo.

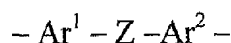
Exemplos específicos de grupos aromáticos divalentes (grupos de Ar) incluem grupos respectivamente representados por meio das seguintes fórmulas (2):





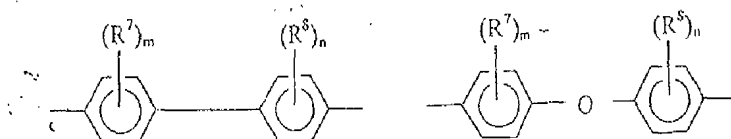
onde cada um de R^7 e R^8 representa independentemente um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo de alquila tendo 1 a 10 átomos de carbono, um grupo alcóxi tendo 1 a 10 átomos de carbono, um grupo de cicloalquila tendo 5 a 10 átomos de carbono formando anel, ou um grupo de fenil; cada um de m e n representa independentemente um inteiro de desde 1 até 4, com a provisão que, quando m é um inteiro de desde 2 até 4, os R^7 's são iguais ou diferentes, e quando n é um inteiro de desde 2 até 4, os R^8 's são iguais ou diferentes.

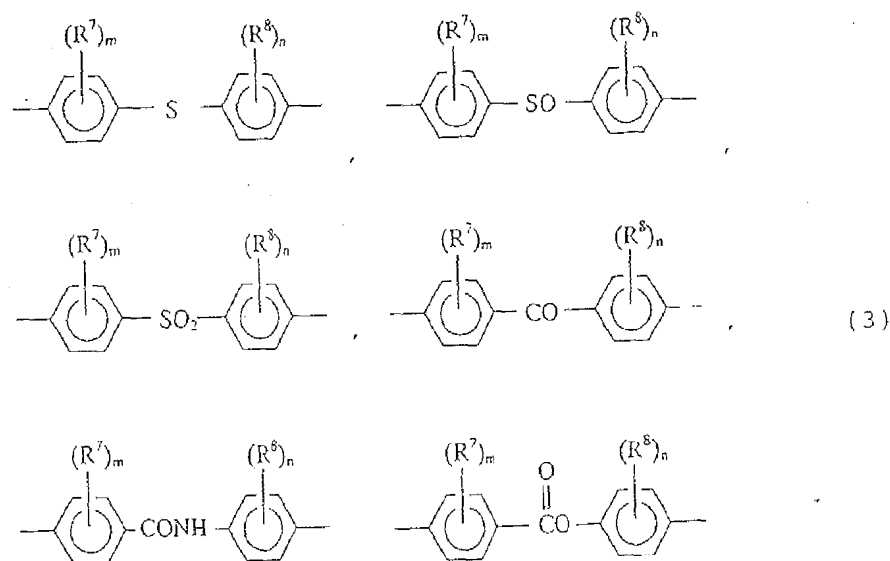
Outros exemplos de grupos aromáticos divalentes (grupos de Ar) incluem um grupo representados por meio da seguinte fórmula:



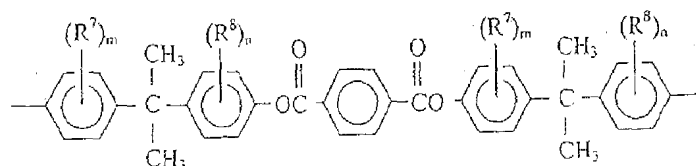
onde Ar^1 e Ar^2 são como definidos acima; e Z representa uma única ligação ou um grupo divalente, tal como --- O --- , --- CO --- , --- S --- , $\text{--- SO}_2 \text{---}$, --- SO --- , --- COO --- , ou $\text{--- CON(R}^1\text{) ---}$ em que R^1 é como definido acima.

Exemplos específicos de tais grupos aromáticos divalentes (grupos de Ar) incluem grupos respectivamente representados por meio das seguintes fórmulas (3):





e



onde R^7 , R^8 , m e n são como definidos acima.

Outros exemplos de grupos aromáticos divalentes (grupos de Ar) incluem um fenileno não substituído ou substituído, um naftileno substituído ou não substituído, e um piridileno não substituído ou substituído. Os substituentes usados aqui são como definidos acima.

No método da presente invenção, um composto de dihidroxila aromática pode ser em um estado sólido ou em um estado líquido. Quando usado em um estado sólido, é preferido que o composto de dihidroxila aromática seja na forma de floco ou pérola. Quando usado em um estado líquido, é preferido que o composto de dihidroxila aromática seja em um estado fundido.

Os compostos de dihidroxila aromática podem ser usados individualmente ou em combinação. Todavia, é necessário que os compostos de dihidroxila aromática possam ser usados em comum dentre os policarbonatos aromáticos que são produzidos por meio do método da presente invenção. Uma vez que um policarbonato de bisfenol A é correntemente prevalecente, é preferido usar bisfenol A individualmente.

O carbonato de diarila usado na presente invenção é representado por meio da seguinte fórmula (4):



onde cada um de Ar^3 e Ar^4 representa independentemente um grupo aromático monovalente.

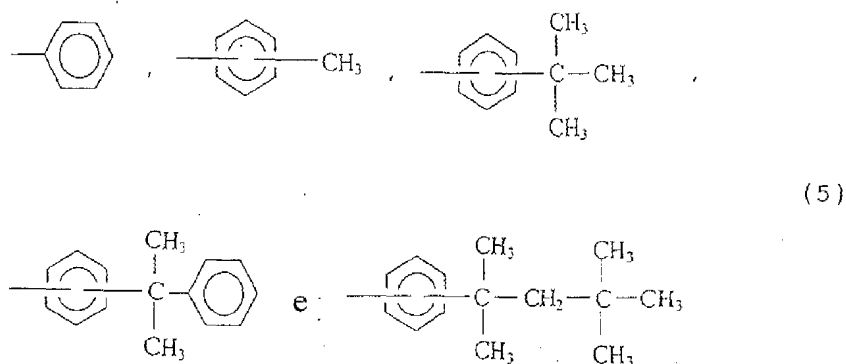
Em cada um de Ar^3 e Ar^4 , os quais representa independentemente um grupo aromático carbocíclico ou heterocíclico monovalente, pelo menos um átomo de hidrogênio pode ser substituído por um substituinte que não afeta adversamente a reação, tal como um substituinte selecionado a partir do grupo consistindo de um átomo de halogênio, um grupo de alquila tendo 1 a 10 átomos de carbono, um grupo alcóxi tendo 1 a 10 átomos de carbono, um grupo de fenil, um grupo fenóxi, um grupo de vinila, um grupo de ciano, um grupo de éster, um grupo de amida e um nitro-grupo. Os Ar^3 e Ar^4 são iguais ou diferentes.

Exemplos representativos de grupos aromáticos monovalentes Ar^3 e Ar^4 incluem um grupo de fenil, um grupo de naftila,

um grupo de bifenila e um grupo de piridila. Estes grupos podem ou podem não ser substituídos pelos acima mencionado(s) substituinte ou substituintes.

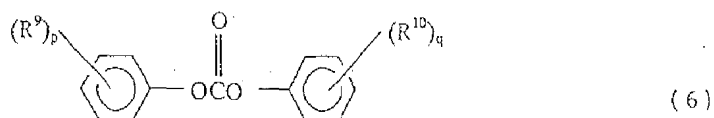
Exemplos preferidos de grupos aromáticos monovalentes

- 5 Ar^3 e Ar^4 incluem aqueles que são respectivamente representados por meio das seguintes fórmulas (5):



Exemplos representativos de carbonatos de diarila incluem

- 10 um composto de carbonato de difenila não substituído ou substituído, representado por meio da seguinte fórmula (6):



- onde cada um de R^9 e R^{10} representa independentemente um átomo de hidrogênio, um grupo de alquila tendo 1 a 10 átomos de carbono, um grupo alcóxi tendo 1 a 10 átomos de carbono, um grupo de cicloalquila tendo 5 a 10 átomos de carbono formando anel ou um grupo
- 15

de fenil; cada um de p e q representa independentemente um inteiro de desde 1 até 5, com a provisão que, quando p é um inteiro de 2 ou maior, os R⁹'s são iguais ou diferentes, e quando q é um inteiro de 2 ou maior, os R¹⁰'s são iguais ou diferentes.

5 Dentre estes carbonatos de diarila, são preferidos os carbonatos de diarila tendo uma configuração simétrica, tais como carbonato de difenila (não substituído) e um carbonato de difenila substituído por um grupo de alquila inferior, por exemplo, carbonato de ditolila e carbonato de di-terc-butilfenilo. Especialmente preferido é
10 carbonato de difenila não substituído, o qual é o carbonato de diarila tendo as estrutura mais simples.

Estes carbonatos de diarila podem ser usados individualmente ou em combinação.

Na presente invenção, a relação na qual o composto de
15 dihidroxila aromática e o carbonato de diarila são usados (isto é, uma relação de carga) pode variar na dependência da desejada faixa do peso molecular ou da relação de grupos de hidroxila terminais do policarbonato aromático, dos tipos do composto de dihidroxila aromática e carbonato de diarila empregados, das condições de
20 polimerização (tais como uma temperatura de polimerização) e similares. O carbonato de diarila é usado em uma quantidade de preferivelmente desde 1,05 até 1,20 mol por mol do composto de dihidroxila aromática.

É preferido que uma variação tolerável da acima
25 mencionada relação molar seja na faixa de $\pm 0,005$.

Quando uma variação da relação molar cair fora da faixa de $\pm 0,005$, desvantagens tendem a ocorrer na medida que uma variação do

peso molecular ou relação de grupos de hidroxila terminais se torna elevada ou na medida que o tempo de polimerização necessário para atingir um desejado peso molecular se torna prolongado.

Uma variação da acima mencionada relação molar pode ser controlada por meio de métodos convencionais. Um exemplo preferido de um tal método convencional é um método em que carbonato de difenila (ponto de fusão: em torno de 80 °C) é aquecido para em torno de 100 °C para, desta maneira, liquiefazer o carbonato de difenila e, então, pesado em um estado líquido usando um medidor de fluxo em massa. Aparelhos de pesagem comercialmente disponíveis podem ser usados. Todavia, uma vez que a exata pesagem é essencial para esta invenção, é desejável usar um aparelho de pesagem em que a margem de error está dentro de $\pm 0,5 \%$, preferivelmente dentro de $\pm 0,25 \%$.

Por outro lado, em comparação com a pesagem de um carbonato de diarila, a pesagem de um composto de dihidroxila aromático é difícil, porque um composto de dihidroxila aromática é usualmente expedido na forma de floco ou pérola, e, quando manipulado, partículas de composto de dihidroxila aromática inevitavelmente permanecem em uma tremonha ou em um tanque de armazenagem. Todavia, a pesagem prática de um composto de dihidroxila aromática, a qual é preferida em uma operação de planta, pode ser realizada empregado, por exemplo, qualquer dos seguintes métodos: um método em que a quantidade de um composto de dihidroxila aromática introduzido em um tanque de armazenagem é determinada a partir da diferença no peso do tanque entre antes e após a introdução do composto de dihidroxila aromática no mesmo, e um método em que a pesagem é realizada por meio de um aparelho de

pesagem com células de carga.

É preferido que um composto de dihidroxila aromática seja usado em uma forma líquida, porque uma forma líquida do composto de dihidroxila aromática pode ser precisamente, diretamente pesada, ou
5 pode ser precisamente medida por meio de volume, seguida pela determinação do peso por meio do uso da gravidade específica da mesma, medida antecipadamente.

Ademais, em uma operação em uma escala de laboratório, é preferido que um composto de dihidroxila aromática seja manipulado,
10 por exemplo, em uma caixa seca (que é usualmente usada quando da manipulação de um complexo organometálico) enquanto que constantemente nitrogênio circula na caixa. É preferido que, antes de nitrogênio suprido a partir de um cilindro de nitrogênio líquido ser circulado na caixa seca, o nitrogênio seja passado em fluxo através de
15 uma torre de desoxidação, tal como a 'Large Oxygen Trap' (nome comercial; fabricada e comercializada por GL Sciences Inc., Japão) e uma torre de desidratação que é enchida com hidróxido de cálcio ou penta-óxido fosforoso, para, desta maneira, efetuar a desoxidação e desidratação do nitrogênio constantemente.

20 Como um exemplo preferido de um método para pesagem de um composto de dihidroxila aromática, pode também ser mencionado um método em que em torno de 98 % da quantidade necessária de um composto de dihidroxila aromática é grosseiramente pesado e introduzido em um tanque de armazenagem, e a exata quantidade do
25 composto de dihidroxila aromática no tanque é determinada, para, desta maneira, determinar precisamente o déficit, em seguida ao que a exata quantidade do composto de dihidroxila aromática, a qual é necessária

causar o déficit, é precisamente pesada usando um aparelho de pesagem de alta precisão e adicionada ao tanque de armazenagem para, por meio disso, precisamente compensar o déficit.

Uma importante exigência da presente invenção é a ordem
5 de mistura de um composto de dihidroxila aromática, um carbonato de diarila e um catalisador.

Na presente invenção, é importante que um composto de dihidroxila aromática e um catalisador, cada um estando em um estado sólido e/ou um estado líquido, sejam dissolvidos em um carbonato de
10 diarila em um estado fundido.

Quando a mistura do composto de dihidroxila aromática e do carbonato de diarila é obtida por meio de adição do carbonato de diarila em um estado fundido ao composto de dihidroxila aromática em um estado sólido, problemas aparecem na medida que o polycarbonato
15 aromático obtido é descolorado e uma variação da relação de grupos de hidroxila terminais do polycarbonato aromático se torna elevada.

Ademais, quando a mistura do composto de dihidroxila aromática e do carbonato de diarila é obtida por meio de adição do carbonato de diarila em um estado fundido ao composto de dihidroxila
20 aromática em um estado líquido, um problema aparece na medida que o polycarbonato aromático obtido é descolorido.

Além disto, quando o catalisador é adicionado em uma mistura do composto de dihidroxila aromática e do carbonato de diarila, problemas aparecem na medida que a distribuição de peso molecular do
25 polycarbonato aromático se torna extensa, um depósito de molde tende a ocorrer no instante da moldagem por injeção, e um polímero similar a gel de alto peso molecular, que reduz a transparência de uma resina, é

produzido.

A adição do composto de dihidroxila aromática e do catalisador no carbonato de diarila em um estado fundido pode ser realizada através de entradas separadas, ao mesmo tempo. Também, a
5 adição pode ser feita por meio de uma operação em que uma mistura do composto de dihidroxila aromática e do catalisador é primeiramente obtida, a mistura obtida é adicionada no carbonato de diarila em um estado fundido.

É exigido que a adição do composto de dihidroxila
10 aromática e do catalisador ao carbonato de diarila em um estado fundido seja realizada na presença de um gás inerte. Isto é também uma importante exigência da presente invenção.

Exemplos de gases inertes que não afetam adversamente a reação de polimerização incluem nitrogênio gasoso, dióxido de carbono
15 gasoso, gases raros (tais como gás de argônio e gás de hélio) e um gás de hidrocarboneto de menor peso molecular. Na qualidade de um gás inerte, o nitrogênio gasoso é preferido, uma vez que o nitrogênio gasoso pode ser facilmente obtido comercialmente em uma grande quantidade.

É preferido que a concentração de oxigênio do gás inerte
20 não seja maior do que 10 ppm, mais vantajosamente não maior do que 3 ppm, ainda mais vantajosamente não maior do que 1 ppm.

Nitrogênio gasoso que é comercialmente disponível é geralmente obtido por meio de sujeição do ar à separação a baixa temperatura. Tal nitrogênio gasoso tem uma concentração de oxigênio
25 que não seja maior do que 10 ppm e, por conseguinte, tal nitrogênio gasoso é preferido na presente invenção.

A pressão no recipiente de mistura é selecionada a partir do

grupo consistindo de pressão reduzida, pressão atmosférica e pressão ligeiramente superatmosférica. Quando pressão reduzida é empregada, a reação de polimerização pode ser promovida pelo menos por alguma extensão por meio da remoção de um composto de monohidroxila aromático subproduzido durante a reação de polimerização no instante da mistura e/ou da agitação subsequente. Quando pressão atmosférica é empregada, a etapa de mistura pode ser realizada por meio de simples equipamento comercialmente vantajoso. Quando pressão ligeiramente superatmosférica é empregada, a entrada de uma quantidade de traços de ar no recipiente de mistura pode ser prevenida, desta maneira tornando fácil satisfazer a exigência que a etapa de mistura seja realizada na presença de um gás inerte.

Como descrito acima, quando a etapa de mistura é acompanhada por uma reação de transesterificação, a reação de polimerização pode ser promovida pelo menos por alguma extensão. Também, é preferido que a reação de transesterificação na etapa de mistura seja completamente realizada até uma desejada extensão por meio de prolongamento do tempo de agitação na etapa de mistura para obter uma mistura fundida de um composto de dihidroxila aromática e um carbonato de diarila e, então, a mistura obtida é enviada para uma subsequente etapa de polimerização.

Em tal caso, como pode ser esperado, é preferido que a reação de transesterificação não seja simplesmente promovida sem um objetivo específico, mas a reação de transesterificação seja positivamente promovida de forma a atingir uma conversão próxima à conversão de equilíbrio de uma matéria-prima usada para a reação de transesterificação, a conversão de equilíbrio sendo calculada a partir das

condições de reação empregadas na etapa de mistura, tais como a temperatura e a pressão. A preferida conversão, por exemplo, do composto de dihidroxila aromática na etapa de mistura varia na dependência das condições de operação na etapa de mistura. Todavia, é

5 preferido que a conversão do composto de dihidroxila aromática na etapa de mistura seja de 10 % a 80 %. Por exemplo, quando a etapa de mistura é realizada sob condições em que a temperatura é 140 °C, a pressão é a pressão atmosférica, a relação molar de carbonato de difenila para com bisfenol A é 1,10, e um sistema de reação fechado é usado, a

10 conversão de equilíbrio de bisfenol A é em torno de 30 %. Em tal caso, a partir da experiência dos presentes inventores, é esperado que, por meio de várias horas de agitação, a reação de transesterificação pode ser feita com que proceda a uma conversão próxima à conversão de equilíbrio (em torno de 30 %) do composto de dihidroxila aromática.

15 O recipiente de mistura e recipiente de armazenagem contendo o composto de dihidroxila aromática e carbonato de diarila como matérias-primas são preferivelmente desgaseificados para um vácuo e, então, purgados com um gás inerte, tal como nitrogênio gasoso. Ademais, é também preferido que pelo menos um composto selecionado

20 a partir do grupo consistindo do composto de dihidroxila aromática e carbonato de diarila seja manipulado em um estado fundido de modo a realizar manipulação na ausência de oxigênio. Especialmente, quando uma planta para produção do composto de dihidroxila aromática e/ou uma planta para produção de carbonato de diarila é posicionada

25 adjacente a uma planta para praticar o método da presente invenção, estas plantas para produção das matérias-primas são preferivelmente conectadas com a planta para praticar o método da presente invenção,

por exemplo, com uma tubulação, para transferir as matérias-primas diretamente para um recipiente de mistura usado no método da presente invenção. Também, um filtro pode ser provido em um tubo que conecta o recipiente de mistura a um reator usado após a etapa de mistura.

5 Em geral, o composto de dihidroxila aromática é expedido na forma de um pó e, por conseguinte, ar é absorvido sobre as superfícies das partículas de pó.

Através de seus estudos, os presentes inventores constataram que tal ar absorvido, presente em um pó de composto de dihidroxila aromática, não pode ser completamente removido a partir do pó por meio de simplesmente fluir nitrogênio gasoso no interior de um recipiente de armazenagem contendo o pó de composto de dihidroxila aromática.

Por conseguinte, na presente invenção, o termo “tratamento com um gás inerte” não significa uma operação fácil e passiva na qual um gás inerte é simplesmente circulado em um recipiente de armazenagem contendo um composto de dihidroxila aromática ou um carbonato de diarila, ou na qual é permitido que um composto de dihidroxila aromática ou um carbonato de diarila fique simplesmente paralisado sob um fluxo de um gás inerte; contudo, ao contrário, o termo “tratamento com um gás inerte” significa uma operação ativa para remover ar, o qual é difícil de ser removido, por exemplo, ar absorvido sobre o composto de dihidroxila aromática ou carbonato de diarila. Um exemplo de “tratamento com um gás inerte” é uma operação em que um recipiente de armazenagem contendo um composto de dihidroxila aromática ou um carbonato de diarila é primeiramente desgaseificado a vácuo e então purgado com nitrogênio gasoso, sendo que uma tal

operação é repetida pelo menos uma vez, preferivelmente uma pluralidade de vezes.

Com respeito à preservação de um composto de dihidroxila aromática e um carbonato de diarila, cada um dos quais foi tratado com
5 um gás inerte, é preferido que tal composto seja preservado em um recipiente de armazenagem que é enchido de maneira selada com nitrogênio gasoso ou em um recipiente de armazenagem em que nitrogênio gasoso é circulado.

No método da presente invenção, é também preferido que o
10 gás inerte, na presença do qual a etapa de mistura é realizada, tenha uma concentração de oxigênio que não seja maior do que 10 ppm.

No método da presente invenção, o termo "o gás inerte na presença do qual a etapa de mistura é realizada" abrange não apenas um gás inerte presente como a fase gasosa em um recipiente de mistura ou
15 um recipiente de armazenagem, mas também um gás que é incidentemente introduzido em um recipiente de mistura na forma de um gás dissolvido em ou absorvido sobre um carbonato de diarila ou um composto de dihidroxila aromática carregado no recipiente de mistura. Por conseguinte, antes de realizar a etapa de mistura, é preferido que um
20 gás dissolvido em ou absorvido sobre um carbonato de diarila ou um composto de dihidroxila aromática carregado no recipiente de mistura seja purgado com um gás inerte ou removido a vácuo. No método da presente invenção, a operação de repetição do acima mencionado ciclo de degaseificação a vácuo e purga com nitrogênio gasoso é preferida
25 também a este respeito.

Uma tal operação, em que um gás inerte, por exemplo, nitrogênio gasoso, é constantemente soprado para o interior de um

recipiente de armazenagem a fim de causar com que a atmosfera no recipiente de armazenagem mantenha sua concentração de oxigênio em um nível extremamente baixo, é geralmente, preferivelmente usada na arte e é também preferida no método da presente invenção. O gás inerte
5 constantemente soprado para o interior de um recipiente de armazenagem, neste método, é também considerado como “o gás inerte na presença do qual a etapa de mistura é realizada”. Por conseguinte, no método da presente invenção, é também preferido constantemente soprar para o interior de um recipiente de armazenagem um gás inerte tendo
10 uma concentração de oxigênio que não seja maior do que 10 ppm.

No método da presente invenção, com respeito à temperatura em que um composto de dihidroxila aromática e um catalisador são dissolvidos em um carbonato de diarila em um estado fundido, não existe limitação particular enquanto a mistura resultante for
15 mantida em um estado uniformemente fundido; todavia, o limite superior da temperatura é geralmente 250 °C, preferivelmente 200 °C, mais preferivelmente 180 °C. Por outro lado, o limite inferior da temperatura é geralmente 80 °C, preferivelmente 100 °C, mais preferivelmente 120 °C.

20 Quando a acima mencionada temperatura (em que um composto de dihidroxila aromática e um catalisador são dissolvidos em um carbonato de diarila em um estado fundido) é mais elevada do que 250 °C, um problema aparece na medida que é mais provável que o policarbonato aromático obtido exiba ocorrência marcante de
25 descoloração, o que é provavelmente devido à ocorrência de uma degradação térmica de carbonato de diarila. Por outro lado, quando a temperatura é mais baixa do que 80 °C, um problema aparece na medida

que é provável que o composto de dihidroxila aromática não tenha capacidade de ser dissolvido no carbonato de diarila em um estado fundido.

Com respeito ao catalisador, não existe limitação particular
 5 enquanto o catalisador for convencionalmente usado na arte. Exemplos de catalisadores incluem: hidróxidos de um metal alcalino e de um metal alcalino terroso, tais como hidróxido de lítio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e hidróxido de cálcio; sais de metais alcalinos de e sais de metais terrosos alcalinos de e sais de amônio quaternários de
 10 hidreto de boro e de hidreto de alumínio, tais como hidreto de alumínio de lítio, borohidreto de sódio e borohidreto de tetrametilamônio; hidretos de um metal alcalino e de um metal alcalino terroso, tais como hidreto de lítio, hidreto de sódio e hidreto de cálcio; alcóxidos de um metal alcalino e de um metal alcalino terroso, tais como metóxido de
 15 lítio, etóxido de sódio e metóxido de cálcio; arilóxidos de um metal alcalino e de um metal alcalino terroso, tais como fenóxido de lítio, fenóxido de sódio, fenóxido de magnésio, LiO-Ar-OLi , em que Ar representa um grupo de arilo, e NaO-Ar-Ona , em que Ar é como definido acima; sais de ácido orgânico de um metal alcalino e de um
 20 metal alcalino terroso, tais como acetato de lítio, acetato de cálcio e benzoato de sódio; compostos de zinco, tais como óxido de zinco, acetato de zinco e fenóxido de zinco; compostos de boro, tais como óxido de boro, ácido bórico, borato de sódio, borato de trimetilo, borato de tributilo, borato de trifenilo, boratos de amônio representados por
 25 meio da fórmula: $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)\text{NB}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)$, em que R^1 , R^2 , R^3 e R^4 são como definidos para as fórmulas (1) acima, tais como borohidreto de tetrametilamônio, borohidreto de tetrabutilamônio, tetrafenilborato de

tetrabutilamônio, tetrafenilborato de tetrametilamônio, e boratos de fosfônio, representados por meio da fórmula: $(R^1R^2R^3R^4)PB(R^1R^2R^3R^4)$, onde R^1 , R^2 , R^3 e R^4 são como definidos para as fórmulas (1) acima; compostos de silício, tais como óxido de silício, silicato de sódio, 5 tetraalquilsilício, tetraarilsilício e difenil-etil-etoxisilício; compostos de germânio, tais como óxido de germânio, tetracloreto de germânio, etóxido de germânio e fenóxido de germânio; compostos de estanho, tais como óxido de estanho, óxido de dialquilestanho, carboxilato de dialquilestanho, acetato de estanho, compostos de estanho tendo um 10 grupo alcóxi ou grupo arilóxi, ligado a estanho, tais como tributóxido de etilestanho, e compostos de organoestanho; compostos de chumbo, tais como óxido de chumbo, acetato de chumbo, carbonato de chumbo, carbonato de chumbo básico, e alcóxidos e arilóxidos de chumbo ou organochumbo; compostos catiônicos, tais como um sal de amônio 15 quaternário, um sal de fosfônio quaternário e um sal de arsonio quaternário; compostos de antimônio, tais como óxido de antimônio e acetato de antimônio; compostos de manganês, tais como acetato de manganês, carbonato de manganês e borato de manganês; compostos de titânio, tais como óxido de titânio e alcóxidos de titânio e arilóxidos de 20 titânio; e compostos de zircônio, tais como acetato de zircônio, óxido de zircônio, alcóxido de zircônio, arilóxido de zircônio e acetilacetona de zircônio; hidróxidos de amônio tendo um grupo de alquila, um grupo de arilo ou um grupo de arila-alquila, tais como hidróxido de tetrametilamônio, hidróxido de tetrametilamônio, hidróxido de 25 tetrabutilamônio, hidróxido de trimetilbenzilamônio; aminas terciárias, tais como trimetilamina, trietilamina, dimetilbenzilamina, trifenilamina; aminas secundárias, tais como dimetilamina, dietilamina, difenilamina,

etilfenilamina; aminas primárias, tais como metilamina, etilamina, fenilamina e toluilamina; imidazóis, tais como 2-metilimidazol e 2-fenilimidazol.

Estes catalisadores podem ser usados individualmente ou
5 em combinação. Dentre os acima mencionados catalisadores, sais de metais alcalinos, sais de metais terrosos alcalinos, compostos contendo nitrogênio (por exemplo, hidróxidos de amônio) e compostos de boro são preferivelmente usados individualmente ou em combinação. A
quantidade do catalisador usado é geralmente a partir de 10^{-8} até 1 parte
10 em peso, preferivelmente a partir de 10^{-7} até 10^{-2} parte em peso, especialmente preferivelmente a partir de 10^{-6} até 10^{-4} parte em peso, com relação a 100 partes em peso do composto de dihidroxila aromática.

Após a etapa de mistura no método da presente invenção, a mistura resultante do composto de dihidroxila aromática e do carbonato
15 de diarila é sujeita a uma polimerização em estado fundido na presença de um catalisador. Para a reação de polimerização, podem ser usados quaisquer tipos de reatores convencionais para produção de um policarbonato. Exemplos de reatores incluem um recipiente de reator do tipo de agitação; um reator do tipo de película retirável; um reator do
20 tipo de evaporação de película retirável, centrífugo, um reator de amassamento com duplo fuso, do tipo de renovação de superfície; um reator do tipo de agitação horizontal, com duplo fuso; um reator de queda com umidificação de parede; um polimerizador de queda livre tendo uma placa perfurada; e um reator de queda de umidificação-fio de
25 metal tendo uma placa perfurada e pelo menos um fio de metal provido em associação com a placa perfurada (ver, por exemplo, GB 1.007.302, Patente US No. 3.888.826, Descrição do Pedido de patente Japonês não

examinado e Aberto à Inspeção Pública No. Hei 2-153923, Publicação de Pedido de Patente Japonês Examinado No. Sho 50-19600, Publicação de Pedido de Patente Japonês Examinado No. Sho 52-36159, Publicação de Pedido de Patente Japonês Examinado No. Sho 48-8355 e Patente US
5 No. 5.589.564). Não existe limitação particular com respeito ao material usado para produção do reator; todavia, um material tendo um teor de ferro de 20 % em peso ou mais alto é preferivelmente usado, e SUS304, SUS316 e SUS316L são especialmente preferivelmente usados. Por outro lado, para a finalidade de prevenir descoloração do policarbonato
10 aromático produzido, um material tendo um teor de ferro de 20 % em peso ou menor pode ser usado, ou materiais metálicos não ferrosos, tais como níquel e titânio, podem ser usados.

Após a etapa de mistura, a etapa de polimerização pode ser realizada em qualquer uma das maneiras, na maneira descontínua e na
15 maneira contínua.

A etapa de polimerização é geralmente realizada em uma temperatura de desde 100 to 350 °C, preferivelmente a partir de 150 até 290 °C. É especialmente preferido que a etapa de polimerização seja realizada em uma temperatura de desde 180 até 280 °C. À medida que a
20 reação prossegue, um composto de monohidroxila aromático é subproduzido. Por meio da remoção do composto de monohidroxila aromático a partir do sistema de reação, a taxa de reação pode ser elevada. Por conseguinte, no método da presente invenção, é preferido empregar um método em que um gás inerte, o qual não afeta
25 adversamente a reação, tal como nitrogênio gasoso, gás de argônio, gás de hélio, dióxido de carbono gasoso ou um gás de hidrocarboneto de menor peso molecular, é introduzido de modo a remover o composto de

monohidroxila aromático subproduzido em uma tal forma como entrou por meio do gás inerte; ou um método em que a reação é realizada sob pressão reduzida. Uma adequada pressão de reação é selecionada na dependência do peso molecular do policarbonato aromático no sistema de reação. No estágio inicial da polimerização, é preferido que a reação de polimerização seja realizada sob uma pressão na faixa de desde 10 Torr com relação à pressão atmosférica. No estágio final da polimerização, é preferido que a reação de polimerização seja realizada sob uma pressão de 20 Torr ou menor, especialmente 10 Torr ou menor, mais preferivelmente 2 Torr ou menor.

O peso molecular médio numérico do policarbonato aromático obtido por meio do método da presente invenção é geralmente na faixa de desde 5.000 até 100.000, preferivelmente desde 5.000 até 30.000.

Policarbonatos aromáticos tendo diferentes pesos moleculares podem ser produzidos por meio de alteração das condições de polimerização, tais como temperatura, pressão e tempo de residência. Também, o acima mencionado composto de dihidroxila aromática, um pré-polímero de policarbonato tendo um grupo hidroxil terminal (um policarbonato tendo um baixo grau de polimerização), o acima mencionado carbonato de diarila, um pré-polímero de policarbonato tendo um grupo de carbonato de arilo, ou um convencional modulador de terminal, tal como um composto fenólico monofuncional (por exemplo, t-butilfenol ou t-octilfenol), pode ser adicionado ao sistema de reação na etapa de polimerização, para, desta maneira, obter policarbonatos aromáticos tendo várias relações de grupos hidroxil terminais ou várias estruturas terminais.

Em adição, os policarbonatos aromáticos tendo diferentes tipos ou relações de unidades de recorrência podem ser produzidos por meio de adição do acima mencionado composto de dihidroxila aromática ou um polímero do mesmo, ou um composto tendo grupos
5 hidroxil ou grupos carboxil em ambos terminais do mesmo, ao sistema de reação na etapa de polimerização.

Um desativador de catalisador pode ser adicionado ao policarbonato aromático obtido por meio do método da presente invenção.

10 Qualquer convencional desativador de catalisador pode ser usado efetivamente como um desativador de catalisador na presente invenção, mas sais de amônio de ácido sulfônico e sais de fosfônio de ácido sulfônico são preferidos. Mais preferidos são sais de amônio de ácido dodecilbenzenosulfônico e sais de fosfônio de ácido
15 dodecilbenzenosulfônico, tais como dodecilbenzenosulfonato de tetrabutilfosfônio; e sais de amônio de ácido p-toluenosulfônico e sais de fosfônio de ácido p-toluenosulfônico, tais como p-toluenosulfonato de tetrabutilamônio. Também, como um desativador de catalisador, podem ser preferivelmente usados ésteres de ácido sulfúrico, tais como
20 benzenosulfonato de metilo, benzenosulfonato de etilo, benzenosulfonato de butilo, benzenosulfonato de octilo, benzenosulfonato de fenilo, p-toluenosulfonato de metilo, p-toluenosulfonato de etilo, p-toluenosulfonato de butilo, p-toluenosulfonato de octilo e p-toluenosulfonato de fenilo. Dentre os
25 acima mencionados compostos, o dodecilbenzenosulfonato de tetrabutilfosfônio é o mais preferido na presente invenção.

O desativador de catalisador pode ser usado em uma

quantidade de 0.5 a 50 moles, preferivelmente 0.5 a 10 moles, e mais preferivelmente 0,8 até 5 moles por mol do catalisador de polimerização.

Na presente invenção, outras resinas, tais como ABS ou PET, e qualquer um de vários aditivos, tais como um estabilizador, um
5 antioxidante, um absorvedor de raios ultravioletas, um agente de desprendimento de molde, um corante e um retardador de chama, podem ser adicionadas ao polycarbonato aromático para, desta maneira, obter uma composição de polycarbonato adequada para vários usos.

Também, vários polycarbonatos aromáticos podem ser
10 produzidos por meio do uso dos acima mencionados aditivos e resinas, em combinação.

Exemplos de estabilizadores térmicos ou antioxidantes incluem compostos contendo fósforo, compostos fenólicos, compostos do tipo de tioéter orgânico e compostos do tipo de amina impedida.
15 Exemplos de estabilizadores de luz ou absorvedores de raios ultravioletas incluem composto do tipo de ácido salicílico, um composto do tipo de benzofenona, um composto do tipo de benzotriazol um composto do tipo de cianoacrilato.

Como um agente de desprendimento de molde, qualquer
20 agente de desprendimento convencional de moldes pode ser usado na presente invenção. Por exemplo, podem ser mencionados hidrocarbonetos, tais como parafina; ácidos gordos, tais como ácido esteárico; amidas de ácido gordo, tais como amida de ácido esteárico; álcoois, tais como álcool estearílico e pentaeritritol; ésteres de ácido
25 gordo, tais como monoestearato de glicerol; e compostos de silicone, tais como óleo de silicone.

Pigmentos orgânicos e inorgânicos e tintas podem ser

usados como corantes.

Em adição aos acima mencionados aditivos, qualquer um de um desativador de metal, um agente antiestático, a lubrificante e um agente de nucleação pode ser usado na dependência das propriedades
5 desejadas do polycarbonato aromático.

Estes aditivos podem ser usados em combinação.

Os aditivos podem ser adicionados ao polycarbonato aromático fundido ou diretamente em uma forma sólida ou na forma de uma solução ou dispersão em um apropriado solvente ou um polímero
10 fundido. Alternativamente, os aditivos podem ser usados na forma de um granulado principal, em que o granulado principal é adicionado ao polycarbonato aromático fundido, seguido por amassamento. Não existe limitação particular com respeito ao aparelho usado para realização das acima mencionadas operações, mas, por exemplo, uma extrusora com
15 duplo fuso é preferida. Quando os aditivos são adicionados na forma de uma solução, pode ser usada uma bomba de dispensa, tal como uma bomba de pistões de passagem direta. Quando os aditivos são adicionados na forma de um granulado principal, a alimentador lateral é geralmente usado. Quando os aditivos são usados depois de dissolvidos
20 em um solvente ou depois de dispersos em um meio de dispersão, é especialmente preferido usar uma extrusora com duplo fuso tendo uma saída de ar.

Exemplos

Daqui por diante, a presente invenção será explanada em
25 maior detalhe com referência ao seguinte Exemplo e Exemplos Comparativos.

O peso molecular médio numérico (doravante, abreviado

como “Mn”) de um policarbonato aromático é medido por meio de cromatografia por penetração de gel (GPC) (solvente: tetrahidrofurano, coluna: gel de poliestireno), que utiliza uma curva de calibração de conversão de peso molecular, obtida com respeito às amostras-padrão de poliestireno mono-dispersas, em que a curva de calibração de conversão de peso molecular é representada por meio da seguinte fórmula:

$$M_{PC} = 0,3591M_{PS}^{1,0388}$$

onde M_{PC} representa o peso molecular do policarbonato aromático e M_{PS} representa o peso molecular poliestireno-padrão.

A relação de grupos de hidroxila terminais de um policarbonato aromático é medida como segue. 0,3 g de um policarbonato aromático é dissolvida em 5 ml de clorofórmio de deutério para obter uma amostra. A amostra obtida é sujeita a $^1\text{H-NMR}$ a 23 °C por meio do uso do aparelho de NMR EX-400 (fabricado e comercializado por JEOL Ltd., Japão) para determinar a quantidade de grupos de hidroxila terminais do policarbonato aromático. A relação de grupos de hidroxila terminais (% em mol) é calculada como a quantidade de grupos de hidroxila terminais, com relação à quantidade de todos grupos terminais.

Um diagrama esquemático de um sistema usado no Exemplo e nos Exemplos Comparativos é mostrado na Figura 1.

No sistema mostrado na Figura 1, matérias-primas 1 (isto é, um composto de dihidroxila aromático e um carbonato de diarila) e um catalisador são alimentados ao interior do recipiente de mistura 2 e misturados no mesmo para, por meio disso, obter uma mistura. A

mistura das matérias-primas e do catalisador é realizada em uma maneira descontínua. A mistura obtida é introduzida em um primeiro polimerizador do tipo de agitação 3 e, então, um segundo polimerizador do tipo de agitação 4 para realizar uma reação de polimerização.

5 Subseqüentemente, a resultante mistura de reação é introduzida no primeiro polimerizador de queda de umidificação-fio de metal 5 e, então, no segundo polimerizador de queda de umidificação-fio de metal 6, para efetuar ainda mais a reação de polimerização até que o peso molecular do policarbonato aromático produzido atinja um desejado

10 nível. O policarbonato aromático resultante tendo um desejado peso molecular é removido do segundo polimerizador de queda de umidificação-fio de metal 6. As reações de polimerização, realizadas no primeiro polimerizador do tipo de agitação 3 e nos polimerizadores posicionados a jusante do polimerizador 3, são em uma maneira

15 contínua.

O primeiro polimerizador do tipo de agitação 3 e segundo polimerizador do tipo de agitação 4 são usados para realizar polimerização por agitação. O primeiro polimerizador do tipo de agitação 3 é operado de modo a manter o volume da mistura de reação

20 contida no mesmo em 40 litros, e o segundo polimerizador do tipo de agitação 4 é operado de modo a manter o volume da mistura de reação contida no mesmo em 20 litros. O primeiro polimerizador de queda de umidificação-fio de metal 5 é um polimerizador equipado com uma placa perfurada e um fio de metal como uma guia, sendo que a

25 placa perfurada tem 20 perfurações (diâmetro: 5 mm), cada perfuração tendo um fio de metal SUS (diâmetro: 2 mm) estendendo-se para baixo através do centro da perfuração até o fundo do polimerizador, onde a

mistura de reação é coletada. Neste polimerizador, é permitido que a mistura de reação caia por 8 m. o segundo polimerizador de queda de umidificação-fio de metal 6 é substancialmente igual ao primeiro polimerizador de queda de umidificação-fio de metal 5, exceto que a
5 placa perfurada tem 50 perfurações.

Quando a quantidade da mistura de reação (polímero fundido) coletada no fundo do primeiro polimerizador de queda de umidificação-fio de metal 5 atingir 20 litros, uma parte da mistura de reação é continuamente transferida para o segundo polimerizador de
10 queda de umidificação-fio de metal 6, de modo que a quantidade da mistura de reação no fundo do primeiro polimerizador de queda de umidificação-fio de metal 5 é mantida em 20 litros. Quando a quantidade do polímero fundido, coletada no fundo do segundo polimerizador de queda de umidificação-fio de metal 6 atinge 20 litros,
15 uma parte do polímero fundido coletado é continuamente removida do segundo polimerizador de queda de umidificação-fio de metal 6, de modo que a quantidade do polímero fundido no fundo do polimerizador 6 é mantida em 20 litros.

As reações de polimerização são realizadas sob as seguintes
20 condições.

O primeiro polimerizador do tipo de agitação 3 é operado em uma temperatura de reação de 235 °C e sob uma pressão de reação de 98 Torr.

O segundo polimerizador do tipo de agitação 4 é operado
25 em uma temperatura de reação de 252 °C e sob uma pressão de reação de 6 Torr.

O primeiro polimerizador de queda de umidificação-fio de

metal 5 é operado em uma temperatura de reação de 270 °C e sob uma pressão de reação de 3 Torr.

O segundo polimerizador de queda de umidificação-fio de metal 6 é operado em uma temperatura de reação de 272 °C e sob uma
5 pressão de reação de 0,8 Torr.

Bisfenol A e carbonato de difenila são usados como um composto de dihidroxila aromático e um carbonato de diarila, respectivamente. Ambos destes compostos são individualmente sujeitos a desgaseificação a vácuo sob 50 Torr, seguido por um tratamento com
10 gás inerte, no qual o composto é sujeito à purga com nitrogênio gasoso tendo um teor de oxigênio de 0,5 ppm. Um ciclo da desgaseificação a vácuo e do tratamento com gás inerte foi realizado 5 vezes. Carbonato de difenila foi aproximadamente pesado usando o Medidor de Fluxo em massa com Micro Movimento ('Micro Motion Massflow meter')
15 (fabricado e comercializado por Emerson Japan, Ltd., Japão) e, então, precisamente pesado usando um indicador de peso com células de carga (escala de panela do tipo de piso inferior), fabricado e comercializado por Kubota Corporation, Japão. A precisão de pesagem do Medidor de Fluxo em massa com Micro Movimento ('Micro Motion Massflow
20 meter') foi de $\pm 0,2$ % ou menor e aquela do indicador de peso com células de carga foi $\pm 0,05$ % ou menor. O peso de bisfenol A foi medido conjuntamente com uma tremonha e o bisfenol A medido A foi alimentado no recipiente de mistura.

Exemplo 1

25 Em um recipiente de mistura tendo sua temperatura previamente ajustada em 140 °C foi introduzido nitrogênio gasoso tendo uma concentração de oxigênio de 0,5 ppm, deste modo elevando

ligeiramente a pressão interna do recipiente para um nível de 50 Torr mais elevado do que a pressão atmosférica. 40,81 kg de pó de carbonato de difenila foram carregados no recipiente de mistura e fundidos. Também, 7 mg de pó de hidróxido de sódio e 39,19 kg de bisfenol A foram pó foram adicionados ao recipiente de mistura, nesta ordem. A relação molar do carbonato de difenila para com o bisfenol A foi 1,11. A acima mencionada adição de bisfenol A ao recipiente de mistura contendo uma mistura do carbonato de difenila fundido e hidróxido de sódio foi realizada ao longo de aproximadamente 1,5 hora, e foi seguida por agitação da mistura resultante no recipiente por 5,5 horas, para, por meio disso, dissolver completamente o bisfenol A.

Como um resultado, uma reação de polimerização foi continuada, e foi obtido um pré-polímero fundido na qualidade de uma mistura de reação. Foi verificado que a conversão de bisfenol A foi de aproximadamente 30 %.

O pré-polímero fundido, assim preparado, foi transferido para um primeiro recipiente de reação do tipo de agitação em uma taxa de 20 kg/hr e sujeito a outra reação de polimerização.

O acima descrito procedimento usando o recipiente de mistura e o primeiro recipiente de reação do tipo de agitação foi realizado cinco vezes no total, sendo que a etapa de mistura foi realizada, na qual a relação molar de carbonato de difenila para com bisfenol A tinha uma variação tolerável na faixa de $\pm 0,005$, desta maneira obtendo cinco policarbonatos aromáticos. Então, uma comparação foi feita entre os policarbonatos aromáticos assim obtidos com respeito à variação tanto na relação de peso molecular quanto na relação de grupos de hidroxila terminais de polímero e ao grau de

descoloração de polímero.

Como um resultado, foi verificado que cada um dos policarbonatos aromáticos tinha um peso molecular na faixa de 12.400 ± 400 e uma relação de grupos de hidroxila terminais na faixa de $17 \% \pm 1$ 5 %. Também, os policarbonatos aromáticos não exibiram descoloração. Desta maneira, os policarbonatos aromáticos tendo excelentes propriedades foram obtidos estavelmente.

Exemplo comparativo 1

Policarbonatos aromáticos foram produzidos 10 substancialmente da mesma maneira que no Exemplo 1, exceto que a etapa de mistura foi realizada como segue. Primeiramente, pó de bisfenol A foi carregado ao interior do Recipiente de mistura. Então, hidróxido de sódio foi adicionado no recipiente de mistura, seguido pela adição de carbonato de difenila em um estado fundido.

15 Como um resultado, foi verificado que cada um dos policarbonatos aromáticos produzidos tinha uma relação de grupos de hidroxila terminais na faixa de $17 \% \pm 2 \%$. Também, os policarbonatos aromáticos foram visualmente observados para verificar se eles foram descolorados para assumirem uma cor ligeiramente marrom.

Exemplo comparativo 2

20 Policarbonatos aromáticos foram produzidos substancialmente da mesma maneira que no Exemplo Comparativo 1, exceto que, na etapa de mistura, a relação molar de carbonato de difenila para com bisfenol A foi alterada para exibir uma variação na faixa de $\pm$ 25 0,02, desta maneira obtendo cinco policarbonatos aromáticos. Como um resultado, foi verificado que cada um dos policarbonatos aromáticos tinha um peso molecular na faixa de 12.600 ± 900 e uma relação de

grupos de hidroxila terminais na faixa de $16 \% \pm 5 \%$. Os policarbonatos aromáticos não exibiram descoloração.

Exemplo comparativo 3

- Policarbonatos aromáticos foram produzidos
- 5 substancialmente da mesma maneira que no Exemplo comparativo 1, exceto que nitrogênio gasoso tendo uma concentração de oxigênio de 100 ppm foi usado para o tratamento de bísfenol A e carbonato de difenila e para a purga do recipiente de mistura antes da realização da etapa de mistura. Como um resultado, foi verificado que os
- 10 policarbonatos aromáticos produzidos foram descolorados para assumirem uma cor marrom-avermelhada.

APLICABILIDADE INDUSTRIAL

- Por meio do método da presente invenção, um policarbonato aromático de alta qualidade pode ser eficientemente produzido, em que
- 15 o policarbonato aromático não exhibe descoloração e tem apenas uma pequena variação tanto da relação de grupos de hidroxila terminais quanto de peso molecular.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produção de um policarbonato aromático de alta qualidade, **caracterizado** pelo fato de que compreende sujeitar à polimerização em estado fundido uma mistura de um composto de dihidroxila aromática e um carbonato de diarila na presença de um catalisador,

referida mistura do composto de dihidroxila aromática e de carbonato de diarila sendo obtida por uma etapa de mistura, na qual um composto de dihidroxila aromática e um catalisador, cada um estando em pelo menos um estado selecionado dentre o grupo consistindo em um estado sólido e um estado líquido são adicionados, na ordem do catalisador e do composto de dihidroxila aromática, a um carbonato de diarila em um estado fundido na presença de um gás inerte, desta maneira, dissolvendo referido composto de dihidroxila aromática e referido catalisador no referido carbonato de diarila fundido.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que referida etapa de mistura é realizada, na qual a relação molar do carbonato de diarila para com o composto de dihidroxila aromática é na faixa de desde 1,05 até 1,20, em que a relação molar tem uma variação tolerável na faixa de $\pm 0,005$.

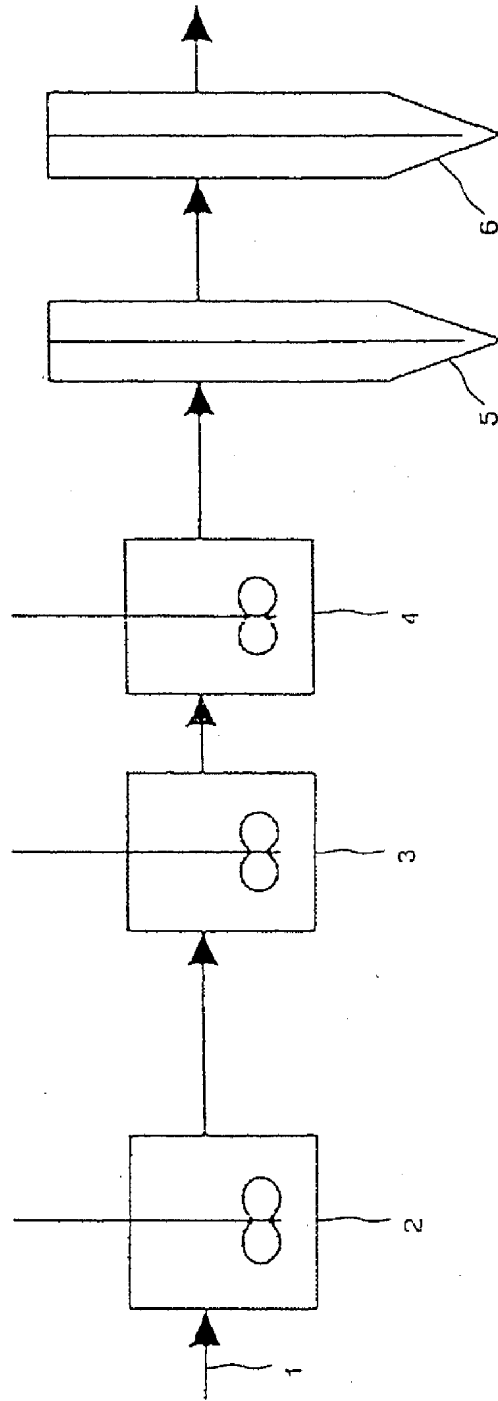
3. Método, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que a mistura na referida etapa de mistura é acompanhada por uma reação de esterificação entre referido composto de dihidroxila aromática e referido carbonato de diarila, sendo que a conversão do composto de dihidroxila aromática é de 10 até 80%.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que referida etapa de mistura é realizada em uma temperatura de desde 80 até 250°C.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que, antes da referida etapa de mistura, referido composto de dihidroxila aromática é tratado com um gás inerte tendo uma concentração de oxigênio que não é maior do que 10 ppm.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que referido gás inerte, na presença do qual referida etapa de mistura é realizada, tem uma concentração de oxigênio que não é maior do que 10 ppm.

Fig. 1



RESUMO

“MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM POLICARBONATO AROMÁTICO DE ALTA QUALIDADE”

A presente invenção refere-se a um método para produção

5 de um polycarbonato aromático de alta qualidade, o qual compreende sujeitar à polimerização em estado fundido uma mistura de um composto de dihidroxila aromático e um carbonato de diarila na presença de um catalisador, a mistura do composto de dihidroxila aromático e do carbonato de diarila sendo obtida por meio de um estágio

10 de mistura no qual um composto de dihidroxila aromática e um catalisador, cada um estando em um estado sólido e/ou em um estado líquido, são adicionados a um carbonato de diarila em um estado fundido na presença de um gás inerte, desta maneira dissolvendo o composto de dihidroxila aromática e o catalisador no carbonato de

15 diarila fundido.