

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C08G 64/20

(11) 공개번호 특2001 - 0080456
(43) 공개일자 2001년08월22일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 7006088
(22) 출원일자 2001년05월14일
 번역문 제출일자 2001년05월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US1999/14328
(86) 국제출원출원일자 1999년06월24일

(87) 국제공개번호 WO 2000/29461
(87) 국제공개일자 2000년05월25일

(81) 지정국 국내특허 : 브라질, 중국, 일본, 대한민국, 싱가포르, 인도,
 EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아
 일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 09/192,350 1998년11월16일 미국(US)

(71) 출원인 제너럴 일렉트릭 캄파니
 제이 엘. 차스킨, 버나드 스나이더, 아더엠. 킹
 미합중국 뉴욕, 쉐넥테디, 원 리버 로우드

(72) 발명자 데이제임스
 미국뉴욕주12302스코티아스프링로드136
 바라다라잔고다바르티사티아나
 미국텍사스주75248달라스놀트레이#200817250

(74) 대리인 김창세

심사청구 : 없음

(54) 폴리카보네이트의 고상 중합 방법

요약

우선 올리고머와 같은 전구체 폴리카보네이트를 펠릿 형태로 비용매인 액상 또는 증기상 알칸올과 접촉시켜 결정도를 증강한 후, 질소와 같은 불활성 기체 스트림 중에서 고상 중합을 실시함으로써 폴리카보네이트의 중합을 수행하였다. 고상 중합 조작은 약 215 내지 225°C의 일정한 온도에서 가열하는 처리단계를 포함하며, 상기 단계는 임의적으로 약 180 내지 190°C의 일정한 온도에서 가열하는 제 1 가열 처리단계와 조합된다. 본 방법은 연속적인 조작에 적합하며 폴리스티렌 기준 겔 투과 크로마토그래피로 측정시 15,000 이상의 수평균 분자량을 갖는 폴리카보네이트를 생산한다.

명세서

기술분야

본 발명은 폴리카보네이트의 제조방법, 보다 구체적으로는 고상 중합에 의한 방향족 폴리카보네이트의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

폴리카보네이트의 제조방법으로는 계면중합 또는 용융중합에 의한 제조방법이 널리 알려져 있다. 계면 중합법에서는 디하이드록시방향족 화합물을 혼합 유기수용액중에서 촉매인 산 수용기 및 아민 존재하에 포스겐과 접촉시킨다. 상기 방법은 포스겐에 독성이 있고 가장 통상적으로 사용되는 유기 용매인 메틸렌 클로라이드가 환경에 유해하므로 바람직하지 않다. 올리고머계 클로로포메이트를 계면에서 생성하여 고분자량의 폴리카보네이트로 전환하는 유사한 방법에서도 마찬가지로의 단점이 있다.

용융 중합법에서는 비스페놀을 적합한 촉매 존재하에 용융 상태의 디아릴 카보네이트와 접촉시킨다. 올리고머계 폴리카보네이트가 처음에 생성되며 중합 온도를 높임으로써 고분자량 폴리카보네이트로 전환된다. 상기 방법 또한, 특히 분자량 증량 단계 도중 용융 중합 혼합물의 높은 점성으로 인해 취급이 곤란한 단점을 안고 있다.

폴리카보네이트 형성의 세 번째 대안으로서 고상 중합(이후부터 종종 "SSP" 로 나타냄)이 최근 수 년 전에 알려진 바 있다. 고상 방법의 제 1 중합 단계는 용융 중합에 의한 올리고머 형성이다. 이후에 올리고머를 처리하여 결정성을 유도시킨다. 결정성이 증강된 올리고머를 최종적으로 촉매 존재하에 유리 전이 온도(T_g) 내지 용점(T_m) 온도로 가열하면, 중합이 일어나서 고분자량 폴리카보네이트가 생성된다.

본원에 참고로 인용된 미국 특허 제 4,948,871호 및 제 5,214,073호에는 용매(전형적으로 아세톤 또는 기타 케톤) 처리 또는 열처리에 의해 결정성이 증강된 고상 중합 방법이 개시되어 있다. 중합 단계는 하나 이상의 처리단계에서 180°C 이상의 온도에서 실시되며, 종종 특정 단계를 수행하는 도중에 급격한 온도 변화를 수반한다.

상기 방법의 한 단점은 공정의 연속적인 수행이 용이하지 않다는 점이다. 연속적인 공정 실시를 위해서는 각각의 온도 수준에 도달되는 여러 개의 반응 용기가 필요하다. 그러므로, 급격한 온도 변화를 수반하는 경우 사용될 수 없으며 필요한 용기가 많아지므로 장치 비용이 크게 증가한다. 또한, 당해 분야에 공지된 여러 SSP 방법의 개시 온도인 180°C 수준에서의 중합 속도가 매우 느리다. 게다가, 상기 방법으로는 대체로 약 15,000보다 큰 수평균 분자량(M_n)을 갖는 폴리카보네이트를 수득하지 못한다. 더 높은 M_n 값을 갖는 특정하게 개시된 생성물은 약 25,000(개시된 M_w 및 M_w/M_n 값으로부터 계산됨)의 M_n 값을 갖지만 190°C로부터 220°C로의 급격한 온도 변화를 요구하는 제 4,948,871호의 실시예 12의 생성물, 및 26,000 및 40,000에 점진적으로 도달하는 M_n 값을 가지며 230°C 또는 240°C의 높은 비경제적인 중합 온도를 요구하는 제 5,214,073호의 실시예 9의 생성물이다.

그러므로, 최소한의 가열 단계를 요구하면서 급격한 온도 변화 없이 일정한 온도에서 수행될 수 있고, 따라서 연속적인 폴리카보네이트 제조에 적합한 SSP 방법을 발전시키는 것이 여전히 관심의 대상이 되고 있다. 또한 신속한 중합이 가능하고 15,000 또는 그 이상의 M_n 을 갖는 중합체를 제조하는데 적합한 상기 유형의 방법을 발전시키는 것이 관심의 대상이 되고 있다.

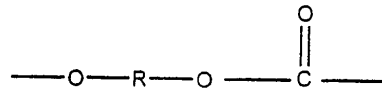
발명의 요약

본 발명은 상기 목적을 달성하는데 적합한 폴리카보네이트 제조방법에 관한 것이다. 상기 방법은 (A) 직경 1 내지 5 mm의 전구체 폴리카보네이트 펠릿(pellet)을 비용매가 액상 또는 증기상 C_{1-20} 알칸올을 포함하는 하나 이상의 비용매와 접촉시켜 증강된 결정성의 전구체 폴리카보네이트를 생성하는 단계; 및 (B) 상기 결정성이 증강된 전구체 폴리카보네이트를, 불활성 기체 스트림 중에서 약 215 내지 225°C의 일정한 온도에서 가열하는 단계를 포함하는 고상 중합 조건에 적용시켜, 폴리스티렌 기준의 겔 투과 크로마토그래피로 측정시 15,000 이상의 수평균 분자량을 갖는 폴리카보네이트 생성물을 생산하는 단계를 포함하는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 방법으로 제조될 수 있는 폴리카보네이트는 전형적으로는 하기 화학식 I의 구조 단위를 포함한다:

화학식 I



상기 식에서,

R기의 총 수의 약 60% 이상은 방향족 유기 라디칼이며 그 나머지는 지방족, 지환족, 또는 방향족 라디칼이다. 바람직하게는, 각 R은 방향족 유기 라디칼이며 더욱 바람직하게는 하기 화학식 II의 라디칼이다:

화학식 II



상기 식에서,

A^1 및 A^2 는 모노사이클릭 2가 아릴 라디칼이며 Y는 카보네이트 원자 한 개 또는 두 개가 A^1 및 A^2 를 분리시키는 가교 라디칼이다.

상기 라디칼은 각각 화학식 HO-R-OH 및 $\text{HO-A}^1\text{-Y-A}^2\text{-OH}$ 의 디하이드록시 방향족 화합물로부터 유도된다. 예를 들어, A^1 및 A^2 는 일반적으로 치환되지 않은 페닐렌, 특히 바람직하게는 p-페닐렌이거나, 이들의 치환된 유도체이다.

가교 라디칼 Y는 대개 탄화수소기이며, 바람직하게는 지방족 또는 지환족 탄화수소기이고 더욱 바람직하게는 메틸렌, 사이클로헥실리덴 또는 이소프로필리덴과 같은 포화된 기이다. 그러므로, 바람직한 폴리카보네이트는 R이 화학식 II를 가지고 Y가 지방족 또는 지환족 탄화수소기인 화학식 I의 구조 단위(단지 하나의 구조이거나 여러개의 구조로 이루어질 수 있다)로 구성된 것이다. 특히 바람직한 것은 그 전체가 또는 일부가 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 일명 "비스페놀 A"로부터 유도된 폴리카보네이트이다.

본 발명의 방법에서 단계 A에 필수적인 출발 물질은 전구체 폴리카보네이트이다. 전구체 폴리카보네이트는 용융 폴리카보네이트 방법의 제 1 공정에 의해 생성된 유형의 폴리카보네이트 올리고머 또는 비스클로로포르메이트 올리고머를 제조한 후에 가수분해 및/또는 엔드캡핑(endcapping)한 후 분리하여 생성된 유형의 폴리카보네이트 올리고머일 수 있다. 상기 올리고머는 대개 약 2000 내지 10000의 중량평균 분자량(Mw)을 가지며, 약 0.06 내지 0.30 dl/g의 고유 점성을 가지는데, 본원에서 모든 분자량은 폴리스티렌 기준의 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정되고, 모든 고유 점성 값은 25°C에서 클로로포름중에서 측정된다.

단독중합체 및 공중합체 전구체 폴리카보네이트 둘 모두 사용될 수 있다. 코폴리카보네이트는 예를 들어 비스페놀 A 카보네이트 구조 단위를 다른 비스페놀 또는 폴리에틸렌 글리콜로부터 유도된 카보네이트 단위와 함께 함유하는 것을 포함한다. 예를 들어 비스페놀 도데칸디오에이트 단위를 카보네이트 단위와 함께 함유하는 코폴리에스테르카보네이트도 또한 포함된다.

일반적으로 약 10,000 내지 35,000 범위의 Mw값을 갖는 비교적 높은 분자량의 폴리카보네이트가 사용될 수 있으나, 분자량을 그보다 더, 예컨대 약 50,000 내지 80,000에 달하는 값으로 증가시키는 것이 요망된다. 예를 들어, 명세사항이 아닌 광학용 폴리카보네이트는 다른 용도에 사용될 수 있도록 분자량을 증가시키기 이전에 본 발명의 방법에 의해 결정화될 수 있다.

전구체 폴리카보네이트는 선형 폴리카보네이트 또는 그것의 전구체를 1,1,1 - 트리스(4 - 하이드록시 - 페닐)에탄과 같은 분지제(branching agent)와 반응시켜 형성된 분지형 호모 - 또는 코폴리카보네이트일 수 있다. 분지형 코폴리카보네이트는 내용매성을 최대화하도록 채택된 단위를 함유하는 올리고머 및 고분자량 코폴리카보네이트를 포함한다. 미국 특허 제 4,920,200호에 의하면 특히 하이드로퀴논 및 메틸하이드로퀴논 카보네이트 단위가 상기 목적에 적합하다. 상기 단위는 전형적으로 중합체중 총 카보네이트 단위의 약 25 내지 50%를 구성한다. 분지형 호모 - 또는 코폴리카보네이트로의 전환은 전구체 폴리카보네이트가 증강된 결정도의 중합체로 전환되는 것보다 먼저 일어나거나 동시에 일어난다.

또한, 전구체 폴리카보네이트는 재생 폴리카보네이트일 수 있다. 예를 들어, 콤팩트 디스크로부터 재생된 중합체를 사용할 수 있다. 최초의 제조방법은 상관없다; 즉, 최초에 계면 중합에 의해, 용융 중합에 의해 또는 비스클로로포르메이트로부터 제조된 재생 폴리카보네이트를 사용할 수 있다.

상기 재생 물질은 약 0.25 내지 1.0 dl/g의 고유 점성으로 알 수 있는 바와 같이 전형적으로 최초에 중합된 물질보다 낮은 분자량을 갖는다. 재생 물질은 파기된 폴리카보네이트를 클로로포름, 메틸렌 클로라이드 또는 1,2 - 디클로로에탄과 같은 염소화된 유기 용매중에 용해시킨 후 불용성 물질을 여과하거나 기타 당해 분야에 알려진 공정에 의해 비 - 폴리카보네이트 성분을 분리함에 의해 수득될 수 있다. 다른 유형의 폴리카보네이트, 예컨대 계면에서 제조된 폴리카보네이트 및 폴리카보네이트 압출 폐기물들이 또한 전구체로 사용될 수 있다.

본 발명의 방법의 단계 A를 실행하기 전에, 특히 전구체 폴리카보네이트가 재생 물질일 때, 전구체 폴리카보네이트를 용매인 염소화된 탄화수소에 용해시키는 것이 본 발명의 범위 내에 포함된다. 적합한 염소화된 탄화수소는 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 1,2 - 디클로로에탄, 클로로벤젠 및 o - 디클로로벤젠을 포함하나 이에 한정되지는 않는다. 염소화된 지방족 탄화수소가 바람직하며, 그중에서도 메틸렌 클로라이드 및 1,2 - 디클로로에탄이 가장 바람직하다.

임의의 온도에서 전구체 폴리카보네이트를 용매중에 용해시킬 수 있다. 전형적인 온도는 약 0°C 내지 용매의 비점이며, 약 20 내지 100°C가 일반적으로 바람직하다. 폴리카보네이트를 용해시키기에 효과적인 용매량이 사용되는 한, 그 비율은 중요하지 않다.

상기 용해는 일반적으로 예를 들어 전구체 폴리카보네이트가 광학 디스크로부터 나온 것일 때 금속성 코팅물로 예시되는 여러 불용성 물질을 남긴다. 본 발명은 상기 불용성 물질을 폴리카보네이트 용액으로부터 제거하는 방법에 대하여도 고려한다. 이는 상청액 따라내기, 여과 및 원심분리와 같은 통상적인 조작으로 달성될 수 있다.

재생 폴리카보네이트에는 종종 폴리카보네이트 자체에서 나타나거나 염소화된 용매중 용액에서 나타나는 유색 불순물이 섞여있다. 그러므로 본 발명의 여러 실시 양태에서는 다른 제거 단계 후에 비정질 폴리카보네이트 용액으로부터 색을 제거하는 단계를 포함한다. 탈색 방법 중 하나는 용액중에서 무기산, 바람직하게는 염산으로 처리하는 것이며, 상기

산은 전형적으로 메탄올과 같은 알칸올중 용액 속에 있다. 다른 하나의 방법은 상기 용액을 발색체를 흡수하는 고체, 예컨대 활성탄, 또는 중성이거나 이온결합 수지일 수 있는 가교결합된 수지와 접촉시키는 것이다. 또다른 방법은 나트륨 글루코네이트 용액으로 세척하는 것이다. 또 하나의 방법은 이후 기술되는 대로 수지를 침전시킨 후에 발색체를 용해시키기에 충분한 양의 비용매로 수지를 세척하는 것이다.

대개, 결정도를 증강시키기 전에 전구체 폴리카보네이트 용액으로부터 용매를 제거한다. 전구체 폴리카보네이트를 반응매(anti-solvent) 침전 또는 증기 침전과 같은 당해 분야에 알려진 방법으로 침전시키는 것이 보통 유리하다.

본 발명의 방법의 단계 A에서는 전구체 폴리카보네이트의 펠릿의 결정도를 증강시키는 처리를 한다. 상기 펠릿의 직경은 약 1 내지 5 mm, 바람직하게는 약 2 내지 3 mm이다. 펠릿은 압출 및 펠릿화와 같은 당해 분야에 공지된 조작으로 제조될 수 있다.

본 발명에 따른 전구체 폴리카보네이트의 결정도는 C_{1-20} 알칸올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 비용매와 접촉시킴에 의해 증강된다. 바람직한 알칸올은 $C_1 - C_5$ 1차 알칸올로서, 메탄올, 에탄올 및 1-부탄올을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 일부 2차 알칸올, 예컨대 2-부탄올 및 3-펜탄올도 또한 최선의 선택이다. 비용매의 혼합물도 또한 사용될 수 있다. 입수 용이성 및 낮은 단가로 인해 가장 바람직한 비용매는 메탄올이다.

본 발명의 목적을 위해서는, 동시계류중인 동출원인의 출원 일련번호 제 08/986,448호에서 요구되는 디알킬 카보네이트가 일반적으로 필요하지도 않고 고려되지도 않는다. 본 발명의 방법의 특징 중 하나는 상기와 같이 비교적 비싼 화합물을 비용매의 일부를 형성하는데 사용하지 않아도 된다는 것이다. 알칸올을 사용하는 것으로 충분하다.

전구체 폴리카보네이트를 비용매와 접촉시키는 것은 75°C 이상의 접촉 온도에서 가장 많이 일어나며 이 온도는 하기 수학적 1의 관계에 의해 정의된다:

수학적 1

$$T_c \geq T_b - z$$

상기 식에서,

T_c 는 접촉 온도(°C)이고,

T_b 는 사용되는 접촉 압력에서의 비용매의 비점(°C)이며,

z 는 상수이다.

z 의 최대값은 60이다. 바람직하게는, z 는 20이다.

비용매는 전구체 폴리카보네이트와 접촉하는 시점에서 액상 또는 증기상일 수 있으며, 증기상에서 접촉하는 것이 대개 바람직하다. 액상 접촉은 대개 전구체 폴리카보네이트를 비용매 욕에 침지시킴에 의해 이루어지고, 증기 접촉은 비용매의 증기를 전구체 폴리카보네이트 베드(bed)를 거쳐 위쪽으로 통과시킴에 의해 이루어진다. 특히 증기 접촉이 이용될 때 T_b 보다 높은 접촉 온도가 본 발명의 범위 내에 있으며, 이때 접촉 반응기의 압력이 대기압 이상으로 유지되어야 한다. 약 10 atm에 달하는 고압이 전형적이며, 약 5 atm에 달하는 압력이 바람직하다. 접촉 온도는 또한 전구체 폴리카보네이트의 유리 전이 온도보다 높을 수 있다.

비용매와 접촉시키는데 필요한 시간은 결정도 증강 속도에 좌우되며, 사용되는 비용매 및 접촉 조건에 따라 변한다. 최적 시간은 간단한 실험으로 결정할 수 있다. 대개 약 15 내지 60 분의 시간이면 충분하다.

본 발명에 따라 알칸올을 결정도 증강제로 사용하는 것의 주된 이점은 높은 개시 온도에서 특히 SSP에 적합한 결정 특성의 폴리카보네이트를 생산한다는 것이다. 상술한 바와 같이, 당해 분야에 공지된 SSP 방법은 전형적으로 180°C 정도의 개시 온도를 요구한다. 한편, 본 방법에 의하면, 225°C에 달하는 높은 온도에서 SSP를 시작할 수 있으며, 이는 신속한 중합을 용이하게 해준다.

펠릿의 표면 강화만이 필요하므로, 본 발명에 따른 결정도 증강은 실질적으로 상기 동시계류중인 출원 일련번호 제 08/986,448호에서 기술된 바와 마찬가지로이다. 그러나, 비용매가 상기 펠릿을 팽윤시키고 표면 안쪽으로 침투한다는 것이 종종 발견되고 있다. 통상 5 중량% 이상의 결정도 수준이 달성되며, 약 15 내지 35 중량% 수준이 바람직하다.

또한 폴리카보네이트 올리고머는 깨지기 쉬워서, 물과 같은 액상 매질속으로 압출되어 들어가지 않는 한 용이하게 압출되고 펠릿화될 수 없다는 것이 밝혀졌다. 본 발명은 실온 및 대기압 하에서 결정도를 증강시킬 수 있는 비용매, 예를 들어 메탄올로의 압출에 의해 펠릿화 및 결정도 증강이 동시에 이루어질 수 있게 하는 것을 고려한다.

단계 B에서는 결정도가 증강된 전구체 폴리카보네이트를 SSP 조건에 놓는다. 본 단계의 중요한 특징은 하나 또는, 때때로, 두 가열 처리단계에서 일정한 온도 수준을 사용하는 것이며, 이렇게 하면 각각의 물리적 SSP 처리단계가 일정한 조건으로 유지될 수 있으므로 조작을 연속적으로 실시할 수 있게 된다. 다시 말하면, 급격한 온도 변화가 가열 처리단계에 사용되지 않는다.

약 215 내지 225°C 온도 범위에서는 단일한 가열 처리단계만이 필요하며 보통은 하나의 가열 처리단계만이 바람직하다. 그러나, 추가적으로 제 1 가열 처리단계를 약 180 내지 190°C 온도에서 운용하는 것이 본 발명의 범위 내에 있다. 운용되는 모든 처리단계들은 처리단계의 조건하에서 휘발성인 페놀과 같은 SSP 반응의 생성물을 운반하기 위해 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체 스트림을 사용하는 것을 포함한다.

하나 또는 두 가열 처리단계에서 이용되는 체류 시간은, 적합하다면, 원하는 결정도 수준 및 15,000 이상의 원하는 Mn값을 갖는 폴리카보네이트 생성물을 얻는데 요구되는 시간으로 결정된다. 대개의 경우, 약 8 내지 12 시간의 총 체류 시간이 충분하고, 총 가열 시간의 약 10 내지 30%가 2-처리단계 시스템중 제 1 처리단계에서 소요된다. SSP 반응이 연속적으로 실시되면, 모든 처리단계를 거친 증강된 결정도의 전구체 폴리카보네이트의 유속은 원하는 체류 시간을 제공하기 위해 조정될 것이다.

본 발명의 방법을 하기 실시예에 의하여 설명하겠다.

실시예

실시예 1

결정화 장치는 액체 저장기의 역할을 하는 가압가능 용기 및 저장기내의 액체중에 침지되거나 액체 위의 공간에 위치하도록 높이를 조정할 수 있는 표본 보유 스크린으로 이루어졌다. 상기 용기에 메탄올을 충전하고, 비스페놀 A를 디페닐 카보네이트와 트랜스에스테르화 반응시켜 생성된 약 8,000의 Mw의 비정질 비스페놀 A 폴리카보네이트 올리고머의 펠릿을 액체 위의 공간에 위치한 스크린상에 위치시켰다. 용기를 밀봉하고 3.7 atm의 자생적 압력하에서 100°C로 60 분 동안 가열하여, 결정도 22.7%의 올리고머계 전구체 폴리카보네이트를 생성하였다.

상기 증강된 결정도의 올리고머의 표본 50g을 직경 약 7.6 cm, 길이 10.2 cm의 원통형 반응기에 충전시켰다. 표본에 질소류를 2.5 l/min으로 통과시키면서 대기압하 및 220°C 온도에서 반응기를 10 시간동안 흔들었다(tumbled). Mw 40,900, Mn 19,800, Tg 145°C 및 결정도 57%의 폴리카보네이트를 수득하였다.

실시예 2

실시에 1의 증강된 결정도의 올리고머를 원통형 반응기에서 180°C에서 2시간동안 가열하고 220°C에서 12시간동안 가열하였다. 생성물은 56,000의 Mw, 27,000의 Mn, 154°C의 Tg 및 73%의 결정도를 가졌다.

당해 분야에 숙련된 자에게는 본 발명의 범위 또는 의의를 벗어나지 않고서 본 발명의 여러 변형 및 변경이 이루어질 수 있음이 명백할 것이다. 당해 분야에 숙련된 자에게는 명세서 및 그에 개시된 본 발명의 실시예를 참작하여 다른 실시양태가 이루어질 수 있음이 명백할 것이다. 명세서 및 실시예들은 예를 들기 위한 것일 뿐, 본 발명의 진정한 범위 및 의의는 하기 청구의 범위에 의해 정해진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(A) 약 1 내지 5 mm 직경의 전구체 폴리카보네이트 펠릿을 액상 또는 증기상의 C₁₋₂₀ 알칸올을 포함하는 하나 이상의 비용매와 접촉시켜 증강된 결정도의 전구체 폴리카보네이트를 생성하는 단계; 및

(B) 상기 결정성이 증강된 전구체 폴리카보네이트를, 불활성 기체 스트림 중에서 약 215 내지 225°C의 일정 온도에서 가열하는 단계를 포함하는 고상 중합 조건에 적용시켜, 폴리스티렌 기준 겔 투과 크로마토그래피로 측정시 15,000 이상의 수평균 분자량을 갖는 폴리카보네이트 생성물을 생성하는 단계를 포함하는, 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

전구체 폴리카보네이트가 호모폴리카보네이트인 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

전구체 폴리카보네이트가 코폴리카보네이트인 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

전구체 폴리카보네이트가 코폴리에스테르카보네이트인 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

전구체 폴리카보네이트가 비스페놀 A 호모 - 또는 코폴리카보네이트인 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

전구체 폴리카보네이트가 겔 투과 크로마토그래피로 측정시 약 2,000 내지 10,000의 중량평균 분자량을 가진 올리고머인 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

전구체 폴리카보네이트가 겔 투과 크로마토그래피로 측정시 약 10,000 내지 35,000의 중량평균 분자량을 갖는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

전구체 폴리카보네이트가 분지형 폴리카보네이트인 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

전구체 폴리카보네이트가 재순환 폴리카보네이트인 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

단계 A에서 사용되는 비용매가 메탄올인 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서,

단계 A에서, 액상에서 접촉시키는 것을 포함하는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 12.

제 10 항에 있어서,

단계 A에서, 증기상에서 접촉시키는 것을 포함하는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 13.

제 1 항에 있어서,

단계 A에서, 75℃ 이상이며 추가로 하기 수학식 1의 관계를 만족시키는 접촉 온도에서 접촉시키는 것을 포함하는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법:

수학식 1

$$T_c \geq T_b - z$$

상기 식에서,

Tc는 접촉 온도(°C)이고,

Tb는 이용되는 접촉 압력에서의 비용매의 비점(°C)이며,

z는 상수 60이다.

청구항 14.

제 1 항에 있어서,

단계 B에서 단일 가열 처리단계가 이용되는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 15.

제 14 항에 있어서,

단일 가열 처리단계의 온도가 220°C인 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 16.

제 1 항에 있어서,

단계 B에서, 약 180 내지 190°C의 온도에서 수행되는 제 1 가열 처리단계 및 약 215 내지 225°C의 온도에서 수행되는 제 2 가열 처리단계로 이루어진 2회의 가열 처리단계가 이용되는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 17.

제 16 항에 있어서,

제 1 가열 처리단계의 온도가 180°C이고 제 2 가열 처리단계의 온도가 220°C인 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 18.

제 1 항에 있어서,

불활성 기체가 질소인 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 19.

제 1 항에 있어서,

단계 B의 가열 처리단계에서의 총 체류 시간이 약 8 내지 12 시간인 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 20.

제 1 항의 방법에 따라 제조된 방향족 폴리카보네이트.