

폴리카보네이트 중합공정

김 세 현 · 원 호 연

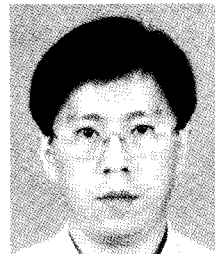
1. 서 론

1898년에 Einhorn에 의해 hydroquinone/phosgene, resorcinol/phosgene으로부터 폴리카보네이트가 생성될 수 있음이 알려진 후,¹ 1950년대에 독일의 Bayer A.G.와 미국의 GE Co.에 의해 bisphenol A type의 폴리카보네이트가 상업화되었다. 그 이후 눈부신 속도로 성장을 거듭하여 현재 전세계적인 생산량이 약 100만톤 규모이다.

폴리카보네이트는 고분자 주쇄중에 carbonate ([-ORO-CO-O-]) 연결기를 갖는 고분자의 총칭으로, R의 종류에 따라 aromatic, aliphatic, aromatic-aliphatic 폴리카보네이트로 구분되고, 여러 종류의 polyhydroxy 화합물로 다양한 형태의 폴리카보네이트를 제조할 수 있다.³ 특히 4,4-dihydroxy-diphenyl-2,2-propane (bisphenol A)를 기본으로 하는 폴리카보네이트(이하 bisphenol A-PC라고 칭함)는 열안정성, 충격강도, 치수안정성, 투명성, 광학적 특성 등에서 뛰어난 특성을 보이는 aromatic 폴리카보네이트로서, 그 용도가 다양하여 '폴리카보네이트'로 통상 지칭되고 있으며, 미국의 GE Co. (상품명:Lexan)와 독일의 Bayer A.G. (상품명:Makrolon)가 대표적인 제조사이다. 이들의외의 제조사로서는 미국의 Dow Chemical, 일본의 Teijin Chemical, Idemitsu Kosan, Mitsubishi Chemical, 이태리의 Enichem Chemical Co., 그리고 한국의 삼양화학 등이 있다.

Bisphenol A-PC는 축합중합 (condensation polymerization)의 반응 특성을 가지며, 용액축중합 (solution polycondensation), 계면축중합 (interfacial polycondensation), 용융축중합 (melt polycondensation)의 제조 공정에 의해 제조될 수 있다. 특히 용액축중합 공정은 pyr-

idine을 solvent로 하여 homogeneous 반응에 의하여 polymer를 생산하고, alcohol 등의 anti-solvent를 사용하여 polymer를 회수하며, solvent 및 anti-solvent를 회수 재사용하는 특징이 있으나,⁴⁻¹⁴ 반응계를 완전 비수계로 하여야 하고, 중합체를 회수하기 위해 non-solvent를 사용하여 하기 때문에, 이들을 회수하기 위한 공정과 생성 부산물 및 과잉의 pyridine을 중합체에서 완전하게 제거하기 위한 정제 공정이 필요한 것 등 반응장치 이외의 부대 설비가 많이 필요하게 되어, 경제성이 부족하게 되므로 그 사용이 중단되어 있다.¹⁵ 본고에서는 상업적으로 널리 사용되는 계면중합공정과 환경친화적 기술로 발전되고 있는 용융중합공정에 관하여 보고하고자 한다.



김세현

1984 고려대학교 화학공학과(학사)
1986 고려대학교 화학공학과(석사)
1986~ 한화그룹중합연구소
현재 선임연구원



원호연

1978 서울대학교 공과대학 공업화학과(학사)
1983 서울대학교 공과대학 공업화학과(석사)
1988 美 Michigan大 고분자 공학과(박사)
1988~ 한화그룹중합연구소 수석연구원
현재

Polycarbonates Polymerization Processes

한화그룹중합연구소(Sea-Heon Kim and Ho Youn Won, 1 group, Han Wha Group R & E Center, Shinseong-dong 6, Yuseong-Ku, Taejeon, Korea)

2. 계면축중합 (Interfacial Polycondensation) 공정

Methylene chloride 등의 유기용매 존재하에서 sodium salt가 용해된 알칼리 수용액에 bisphenol A를 첨가하면 bisphenol A가 methylene chloride phase에 용해된 2 phase 혼합물이 생긴다. 이 혼합물에 phosgene을 접촉시키면 계면에서 polycondensation 반응이 일어나 polycarbonate가 생성된다. 이러한 2 phase 혼합물은 유기용매와 여기에 용해된 phosgene 및 polymer로 구성된 organic phase, bisphenol A의 sodium salt와 NaOH로 구성된 aqueous phase로 이루어지고, 완전 혼합에 의해 dispersion 상태를 유지하여 aqueous phase가 organic phase에 분산되는 상태가 되어 2 phase의 계면에서 bisphenol A와 phosgene이 반응하게 된다.^{16,46}

한편 폴리카보네이트 계면 중합법은 원료인 phosgene이 공해 유발 물질로 선진국에선 사용 규제 움직임이 있고, 독극물질로서 in-site process에 의해 사용되어야 하는 공정상 제한점이 있으며, phosgene과 유기용매를 사용함으로써 환경친화성이 떨어지는 단점이 있으나, polymer의 분자량 조절이 용이하고, 불순물이 거의 없는 제품을 만들 수 있다는 장점이 있으므로 현재 세계에서 가장 널리 채택되고 있는 공정이다.

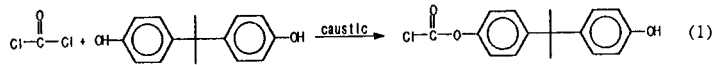
2.1 중합 반응 특성

폴리카보네이트 계면중합 반응기구는 phosgenation과 polycondensation의 2단계로 설명되며, 반응기구는 식 (1)~(4)와 같다.⁶ 중합반응은 낮은 온도에서 빠른 비가역 반응이다.¹⁷

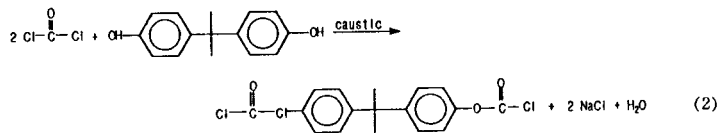
Phosgenation 단계 (식 (1), 식 (2))에서는, phenolate 이온과 phosgene이 2 phase의 계면에서 반응하여 chloroformates를 형성하고, polycondensation 단계 ((식 (3), 식 (4))에서는, tertiary amine 계통을 촉매로 사용하여¹⁸ chloroformates의 ammonium salts를 형성한 후, sodium bisphenolate와 결합하여 oligomeric carbonate, tertiary amine, 그리고 NaCl이 생성되고 amine은 다시 반응에 참여하여 polycarbonate를 형성하게 된다.^{16,47}

그런데 반응계의 pH가 낮을 경우 phosgene, chloroformates, 그리고 그의 ammonium salts는 가수분해하여, 분자량이 감소하고 phosgene이 과도히 소비되며 HCl의 생성에 따른 반응기 재질의 부식 등이 발생함으로 반응용액의 pH를 10.5~11.5,⁴⁸ 또는 12 이상을⁴⁹ 유지하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다. 한편 phosgenation과 hydrolysis는 물질전달 및 pH에 의해 지배되는 diffusion control step으로 다음의 식(5)~(7)으로 표현될 수 있다.⁴⁹;

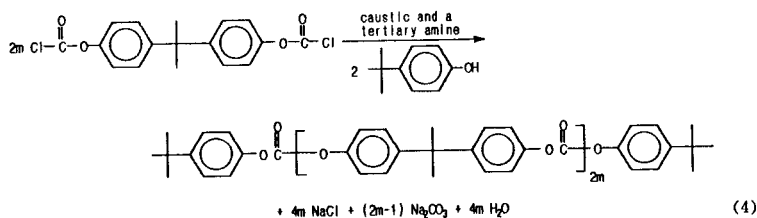
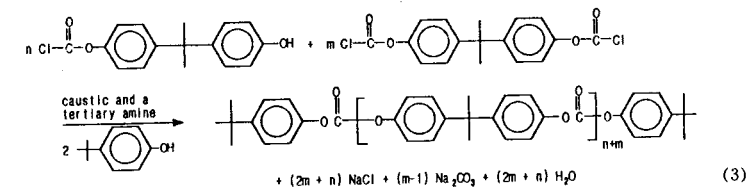
Stage 1. Phosgenation:



or



Stage 2. Polycondensation: (n & m = 20-40).



$$\text{Phosgenation rate}(R_p) = K_p * [\text{COCl}_2] * [\text{RONa}] \quad (5)$$

$$\text{Hydrolysis rate}(R_h) = K_h * [\text{COCl}_2] * [\text{NaOH}] \quad (6)$$

$$R_p/R_h = K_p/K_h * [\text{RONa}] * [\text{NaOH}] \quad (7)$$

만약 batch 및 semi-continuous process에 대한 phosgene의 hydrolysis가 5~8.6%이면, phosgene의 잉여량은 bisphenol A의 5~8 mol%여야 함을 알 수 있다.⁴⁹

2.2 중합 반응 공정

폴리카보네이트 계면 중합공정으로는 그림 1과 같은 batch type과⁵⁰ 그림 2와 같은 continuous type이¹⁶ 있으며, 크게 원료부, 중합/정제부, polymer/solvent 분리부, 제품화/compounding부 등으로 구성된다.

2.2.1 원료부

Bisphenol A와 phosgene은 최적의 반응을 위하여 그 비율이 적절하여야 하며, 식 (5)~식 (7)을 참고로 하면 적용 공정에 적합한 bisphenol A/phosgene 비율을 설정할 수 있는 것으로 알려져 있다.⁴⁹ 또한 NaOH와 methylene chloride의 2 phase에 대한 bisphenol A의 용해특성을 아는 것이 중요하다. Gu 등은 그림 3과 같이 NaOH의 dilute 수용액에서의 용해도 특성을 고찰하였고,⁴⁹ Smirnova 등은 methylene chloride, n-heptane, chloroform 등의 여러 solvent system에서 최종 polymer의 분자량을 최대로 하는 bisphenol A/phosgene의 molar비율이 존재함을 주장하였다.⁵¹

2.2.2 중합/정제부

폴리카보네이트 계면 중합에서 중요한 것은 가수분해에 의한 부반응의 억제이다. 특히 phosgenation 단계에서는 phosgene의 가수분해를 억제하여 bisphenol A가 oligocarbonate로 최대한 전환되게 하고, polycondensation 단계에서는 oligocarbonate의 말단에 있는 chlorocarbonate group의 가수분해를 최대한 억제하여 carbonate반응이 최대한 지속되도록 하여야 한다. 고순도의 bisphenol A를 사용하고 tertiary amine을 촉매로 하여 적당한 조건으로 반응시키면 평균 분자량이 200,000 이상의 폴리카보네이트가 생성되나, 상염화된 폴리카보네이트의 평균분자량은 23,000~70,000정도이므로, phenol, p-tert-butylphenol, methanol 등의 chain transfer agent를 사용하여 분자량을 조절할 수 있다.^{52,53} Batch 중합인 경우 CSTR 반응기에서 반응을 하며, 반응온도가 30 °C, 전체 반응시간이 약 2.5 hr이고, continuous중합인 경우 CSTR 반응기 또는 2 stage tubular 반응기에서 연속 반응을 하며, 반응온도는 약 34 °C, 반응시간이 40 min 정도이다.^{16,54} 제1단계의 phosgenation 반응시 reaction mixture는 외부열교환기를 통과하여 대부분의

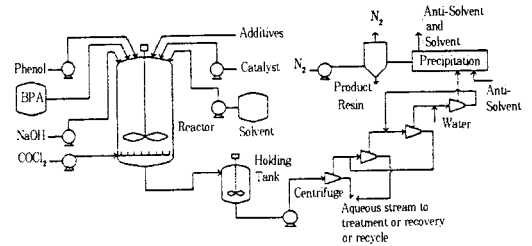


그림 1. Batch polycarbonate polymerization process.⁵⁰

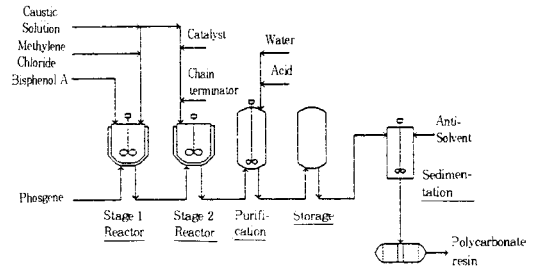


그림 2. Process flow chart for interfacial polycondensation process (Idemitsu Kosan Co.).¹⁶

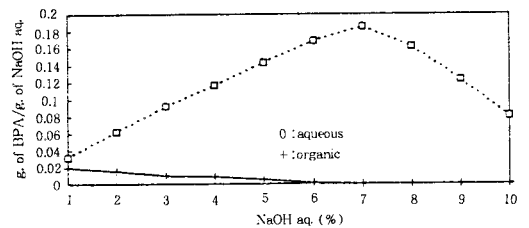


그림 3. Caustic/methylene chloride solution내의 BPA 용해도 특성.

반응열이 제거되고, 나머지는 반응기 외부 jacket에 의해 제거되며, 생성되는 prepolymer의 분자량은 약 3,000 정도로 추정된다. 제2단계의 polycondensation 반응에서는 반응기 내의 pH를 약 13정도에 유지하기 하기 위해 NaOH 수용액을 별도로 투입하고, 이때 chain transfer agent를 bisphenol A 사용량의 약 0.5 wt%를 넘지 않는 범위에서 투입한다.⁵⁴ 이 단계의 반응온도는 반응기 외부 jacket에 의해 조절된다. 반응에 참여하는 organic phase와 aqueous phase의 부피비율은 제1단계 반응에서는 1:2, 제2단계 반응에서는 1:0.33으로 추정된다.¹⁶

따라서 폴리카보네이트 중합에서는 phosgene의 사용량/첨가속도, 반응온도, NaOH 양, solvent 양/종류, 교반상태, 촉매의 종류와 사용량 등이 주요 공정 변수이며, 최종 제품 물성에 영향을 주는 인자들이다. 제2단계 반응이 종료되면 reaction mixture는 원심분리기를 통과하여 NaCl과 sodium carbonate salts가 일차 제거되고, 남은 용액은 decanter에서 organic polymer solution과

aqueous solution(NaCl과 sodium carbonate salts로 포화된 상태)로 분리되고 후자의 일부는 폐수 처리조에서 처리가 된다. 또한 전자는 dilute NaOH 수용액과 deionized water에 의해 세척되는데, 수용액의 역할은 미반응 bisphenol A와 미반응 chain transfer agent를 제거하고 남은 organic solution의 pH를 맞추는 것이며, water의 역할은 solution에 남아 있는 전해질 물질을 제거하는데 있다. 세척시 turbine mixer를 이용하여 emulsion이 형성될 정도로 격렬한 교반 효과를 제공하여 세척 효과를 향상시키는 경우도 있다. 세척이 완료된 용액은 nylon fiber(직경 20 microns)가 충전된 층분리조에서 층분리가 진척되면서, 산세척 및 수세척을 갖게 된다.^{55,56}

2.2.3 Polymer/Solvent 분리부

세척 작업이 완료된 용액, 즉 methylene chloride solution에 n-heptane 등의 non-solvent를 사용하여 polymer를 침전시키고, 원심분리기를 이용하여 폴리카보네이트를 분리한다. 이 경우 폴리카보네이트내에는 methylene chloride가 약 20 wt%정도 남게 되고, 이 solid는 유동층 건조기 내에서 충분히 건조되어 제품화 단계로 넘어 가고, 분리되는 용액은 steam에 의해 증류탑 내에서 분리 정제 된다.^{57,58}

2.2.4 제품화/Compounding부

충분히 건조된 폴리카보네이트에 glass fiber, 난연제, UV안정화제, 염료 등을 첨가하여 폴리카보네이트 시장에서 요구되는 다양한 물성의 제품을 pellet상으로 제조한다. 제조되는 pellet은 virgin resin과 compound 및 alloy로 특화되며, 흐름성을 나타내는 용융점도를 기준으로 하여 사출용 저점도 grade, 중점도 grade, 그리고 압출용 고점도 grade로 분류되기도 한다.

3. 용융축중합(Melt Polycondensation) 공정

용융 축중합물은 bisphenol A와 diphenyl carbonate(DPC)를 기본으로 하여 고온 고진공 하에서 진행되고, phenol이 반응 부산물로 생성된다.⁵⁹⁻⁶⁸ 중합은 condensation 반응으로 가역 반응이며, 반응 부산물인 phenol을 제거함으로써 반응이 계속 진행되면서 분자량이 증가되지만, 분자량이 최대 60,000정도로 제한적이다. 또한, 높은 온도에서 반응이 진행되기 때문에 branching, cross-linking 등의 부반응이 생길 수 있고, polymer내에 측매 등이 잔존하여 고순도의 제품을 얻기가 용이하지 않는 특성이 있다.

이러한 이유로 인하여 최근까지 용융 축중합 공정은 상업적으로 거의 관심을 받지 못하였다. 그러나 최근에 들어 공해 방지에 대한 관심이 고조되고 용융중합 공정이 안전하고 경제적인 공법이란 장점이 있으며, 기술된 계면

중합의 단점을 보완할 수 있기 때문에 현재 활발한 연구가 진행 중에 있으며, 일본의 GEPJ(General Electric Plastic Japan) Co.는 non-phosgene 공법이란 명칭으로 용융 축중합법에 의한 폴리카보네이트 제조 공정을 최초로 상업화시켰다.⁶⁸

3.1 중합 반응 특성

폴리카보네이트 용융중합은 transesterification, polycondensation의 2단계로 구분되고, 이론적으로는 DPC와 bisphenol A는 1:1 반응을 함으로 반응 부산물로서 사용되는 bisphenol A 1 mole당 2-mole의 phenol이 발생하게 된다. Bisphenol A와 DPC의 transesterification 반응(식 (8))은 bisphenol A의 hydroxyl(-OH) group과 DPC의 phenyl carbonate(-OCOO-Ph) group들 사이의 가역 반응으로, carbonate(-O-CO-O-)를 형성하고, phenol을 반응 부산물로 남게 한다.¹⁶ Polycondensation 반응은 가역 반응의 반응 혼합물에 존재하는 여러 종류의 반응 생성물을 고려하면 표 1과 같은 연속 반응으로 표현할 수 있다.

그리고 고온(250 °C 이상)에서 diphenyl carbonate monomer를 부산물로 발생시키는 diphenyl carbonate group들 사이의 polycondensation 반응과³ phenyl carbonate group들 사이의 polycondensation 반응⁷¹ 등도 발생한다고 한다. 한편 불안정한 hydroxy group에 의해 Kolbe-Schmitt type의 반응이 일어날 수 있으며, 이는 알칼리 촉매를 사용하고 반응온도가 150 °C 이상일 때 bisphenol A는 식 (9)와 같은 반응을 나타내기 때문이다. 생성되는 isopropenyl phenol은 반응성이 매우 높으며, 반응의 진공에 의해 휘발되지 않고 중합 또는 부가 반응을 하여 붉은 색의 제품 변색을 일으키는 원인을 제공할 수 있다고 한다.^{16,76}

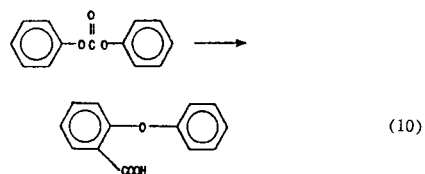
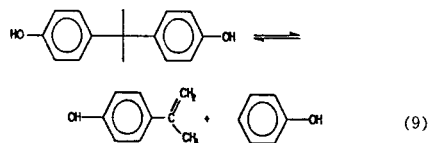
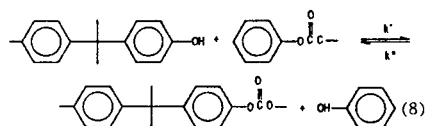
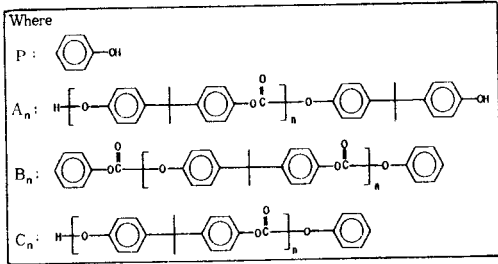
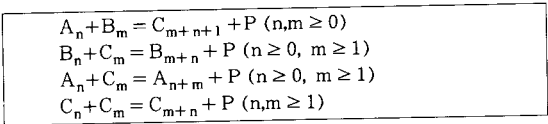


표 1. Melt Transesterification 에서의 Reaction Schemes⁷⁰



또한 또 다른 Kolbe-Schmitt type 반응의 예로써 DPC는 carboxyl group을 갖게 되어 식 (10)과 같이 branching 또는 crosslinking을 유발할 수 있다고 한다.³

3.2 중합 반응 공정

폴리카보네이트 용융 중합 공정을 나타내는 대표적인 공정 흐름도는 그림 4와 같으며,¹⁶ 크게 원료부, DPC 제조부, transesterification/polycondensation부, 제품화/compounding부 등으로 구성된다.

3.2.1 원료부

앞에서 언급된 식 (9)와 같은 반응을 억제하면서 transesterification 및 polycondensation 반응은 고온 고진공하에서 이루어져서, DPC(비등점: 302 °C @ 760 mmHg, 168 °C @ 15 mmHg)가 반응 중에 휘발할 수 있기 때문에, 적정량의 DPC 잉여분이 필요하다. 최종 polymer가 충분한 분자량을 갖게 하기 위해서는 DPC/bisphenol A의 mole비율을 대략 1.03~1.2 정도로 유지하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다.^{61,72-75} 그리고 bisphenol A는 상온에서 solid이므로 충분히 용융 또는 용해시켜야 한다.

3.2.2 DPC 제조부

폴리카보네이트 용융중합의 주요 특징 중 하나가 phosgene을 원료로 사용하지 않고, DPC라는 non-phosgene 물질을 사용하는 것으로, 이러한 이유 때문에 폴리카보네이트 용융중합 공정 자체를 환경친화적 공정으로 분류할 수 있는 것이다. 그러나, 종래에는 DPC 자체가 phosgene을 원료로 하여 제조되는 점 때문에 DPC를 process-in-site로 공급하여야 하였고, 따라서 환경친화적 장점이 크지 않았다. 즉 phenol과 phosgene의 반응⁷⁷⁻⁷⁹ phenol과 CCl₄의 반응⁸⁰ 등의 방법 중에서 phosgene에 의한 DPC 제조법이 주로 채택되어 왔다. 그런데 현재에는 palladium 또는 cupric dibromide 등 촉매하에서 phenol/carbon monoxide (CO)/O₂(air)를 원료로 반응

시켜 DPC를 제조하는 phosgene-free 또는 chloride-free법이 GE Co.에 의해 개발되었다.^{81,82}

따라서 phosgene-free의 DPC로 용융중합을 실시하면 완전한 non-phosgene의 폴리카보네이트를 제조할 수 있고, 명실공히 환경친화적 공정으로 분류될 수 있다.

3.2.3 Transesterification/Polycondensation부

상기 3.1절에서 언급된 바와 같이 DPC/bisphenol A는 이론적으로 동일 mole비율로 반응을 하며, 부산물로 phenol이 발생됨에 따라 고분자량의 중합체를 얻기 위해서는 반응 혼합물에서 phenol을 완전히 제거해야 함으로, 원활한 mixing과 진공도의 유지가 필요하게 된다. 또한, 적당량의 촉매(sodium methylate, benzoic acid의 alkali metal salts, sodium bisphenolate 등)와 chain terminator(phenol 또는 p-tert-butylphenol)를 함께 투입하며, 제품의 분자량, 분자량 분포, 말단기 조성 등을 고려하여 반응 온도 및 압력을 조절한다. 반응 온도는 150 °C 정도부터 300 °C 정도까지 승온되고, 반응 압력은 760 mmHg 정도부터 1 mmHg 이하까지 낮게 유지한다.^{16,83,84}

그림 4와 같은 continuous 공정인 경우, CSTR type의 반응기에서는 oligo carbonate와 prepolymer가 형성된다. 즉 분자량이 대략 1,600(2,300의 phenoxy group이 있는 oligomer)가 초기 단계에 생기고, bisphenol A는 oligomer가 생성될수록 감소되어 대략 bisphenol A와 oligomer의 molar비율이 1:1 정도가 된다. 이 단계에서는 phenol의 발생량이 많기 때문에 reflux condenser가 반응기에 설치되어 phenol의 회수를 완전하게 한다. Polycondensation 반응이 계속 진행되면 분자량이 대략 10,000~18,000 정도의 phenoxy 또는 p-tert-butylphenoxy 말단기와 alkoxy 말단기를 갖는 prepolymer가 생기게 된다. 이때 p-tert-butylphenol은 생성 폴리머에 가수분해 내성을 부여하고, alkylchloroformate는 polycondensation을 촉진시키는 역할을 한다.¹⁶

이 단계까지의 반응에서 생성되는 부산물, 특히 phenol은 약 90% 정도가 제거되며, 생성된 prepolymer는 thin-film evaporator, vented twin-screw extruder 등을 통과하며 반응을 계속 진행하는데, 별도의 bisphenol A의 투입없이 진공으로 phenol 등 부산물이 제거되면서 분자량이 증대되어 원하는 polymer가 생성된다. 이 단계의 반응기 특성은 prepolymer의 분자량이 증대됨에 따라서 발생하는 phenol류의 vapor가 고점도의 melt로부터 용이하게 빠져 나올 수 있도록 접촉 면적을 최대화시키는 것이다.

그런데, 이 단계의 반응 온도는 약 300 °C가 되어 다소 yellowish한 색상을 가질 수 있고, branching 또는 crosslinking 반응이 생길 수도 있다. 또한 phenol류를

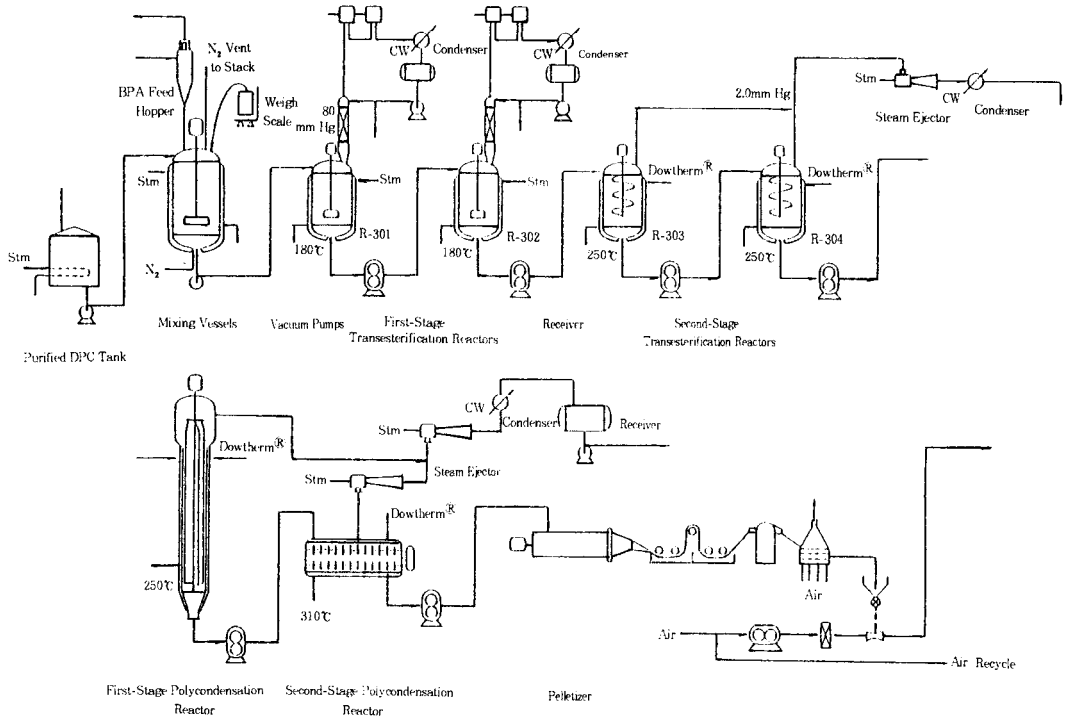


그림 4. Transesterification and polycondensation for polycarbonates.

신속히 제거하기 위해 전술한 형태의 extruder reactor,⁸⁵ dry steam에 의한 purge⁸⁶ 등의 방법을 사용할 수 있고, 최종적인 polymer의 분자량은 대략 30,000~60,000의 수준을 보인다.^{83,84}

4. 결 론

본 고에서는 현재 엔지니어링 플라스틱 중 각광받고 있는 폴리카보네이트에 대한 제조 공정에 관하여 살펴 보았다. 계면중합법은 상업화된지 오래된 공법으로, 상압과 낮은 온도에서 중합반응이 진행되며, 분자량을 용이하게 조절할 수 있으며, 제품내 오염 물질이 거의 없는 등의 장점이 있으나, 유기 용매(예로서 methylene chloride 등)와 phosgene을 사용하는 단점이 있고, 제조 공정상 세척/분리/정제 공정에 의한 시설 투자비가 높은 단점이 있다. 한편 용융중합법은 계면중합법과는 달리 중합 공정상 유기 용매와 phosgene을 사용하지 않는 환경 친화적인 장점이 있고, 제조 공정이 간단하게 되어 투자비가 상대적으로 낮은 장점이 있으나, 반응 온도가 매우 높고 고진공이 요구되어, 반응기 설계와 운전이 까다롭고, 유기 용매가 없는 고점도의 반응 물질을 취급하는 관계로 분자량을 증대시키기가 쉽지 않으며, 제품 내의 촉매 등을 완전히 제거하기가 어려워 제품내 오염 물질이 존재할 가능

성이 높다는 단점이 있다.

그러나, 최근 선진국에서는 환경 친화 기술의 보호 육성에 따라 phosgene 등에 관한 사용 규제 움직임이 있으며, 용융 중합법의 주원료인 DPC를 phosgene-free법으로 제조 가능한 기술이 개발되는 등 활발한 연구들이 진행 중에 있으므로, 용융중합법이 환경친화적 청정 기술로 주목받게 되었다. 그 결과, 용융중합법에 의한 폴리카보네이트 제조 기술에 관한 연구가 선진국에서 활발히 진행되고 있으며, 향후 계면중합법에 필적할 폴리카보네이트 제조기술의 하나로 정립되어가고 있다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. A. Einhorn, *Ann. Chem.*, 300, 135 (1898).
2. Belg. Patent 532,543 (Bayer Co., (1954).
3. H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience, New York, 1964.
4. U.S. Patent 3,028,365 (Bayer), (1962).
5. German Patent 971,790 (Bayer), (1959).
6. British Patent 808,488 (Bayer), (1959).
7. German Patent 1,100,952 (Bayer), (1961).
8. U.S. Patent 3,144,432 (GE Co.), (1964).
9. French Patent 1,361,276 (UCC Co.), (1964).
10. JP 37-8750 (Idemitsu Industry Co.), (1962).
11. German Patent 1,247,652 (Bayer), (1967).

12. German Patent 1,213,610(Bayer), (1966).
13. U. S. Patent 3,264,264 (Mobay), (1966).
14. U. S. Patent 3,264,262 (Mobay), (1966).
15. SRI Report, "Polycarbonates", (1969).
16. SRI Report, "Polycarbonates", (1982).
17. U. S. Patent 4,262,113(GE Co.), (1981).
18. German Patent 2,928,444(Bayer), (1981).
19. U. S. Patent 4,258,174(GE Co.), (1981).
20. U. S. Patent 4,277,597(GE Co.), (1981).
21. U. S. Patent 4,277,598(GE Co.), (1981).
22. U. S. Patent 4,277,599(GE Co.), (1981).
23. U. S. Patent 3,943,101(GE Co.), (1976).
24. U. S. Patent 4,182,850(Dow Chemical Co.), (1980).
25. U. S. Patent 4,153,780(Idemitsu Kosan), (1979).
26. U. S. Patent 4,122,112(Mitsubishi Gas Chemical Co.), (1978).
27. U. S. Patent 4,089,888(Idemitsu Petrochemical Co.), (1978).
28. U. S. Patent 4,059,566(Dow Chemical Co.), (1977).
29. U. S. Patent 4,055,544(Dow Chemical Co.), (1977).
30. U. S. Patent 3,974,126(Idemitsu Kosan), (1976).
31. U. S. Patent 3,939,118(Bayer), (1976).
32. U. S. Patent 4,020,045(Dow Chemical Co.), (1977).
33. U. S. Patent 4,038,252(Bayer), (1977).
34. U. S. Patent 4,188,475(Bayer), (1980).
35. U. S. Patent 4,268,658(GE Co.), (1981).
36. U. S. Patent 4,083,814(GE Co.), (1978).
37. U. S. Patent 4,286,085(GE Co.), (1981).
38. U. S. Patent 4,286,084(GE Co.), (1981).
39. British Patent 1,544,788(Bayer), (1979).
40. German Patent 2,735,775(Bayer), (1979).
41. JP 52-50078(Mitsubishi Gas Chemical Co.), (1977).
42. JP 54-97698(Teijin Chemicals), (1979).
43. JP 52-151391(Idemitsu Petrochemical Co.), (1977).
44. JP 51-20993(Mitsubishi Gas Chemical Co.), (1976).
45. JP 54-101771(Teijin chemicals), (1979).
46. U. S. Patent 4,212,967(Montedison), (1980).
47. 박승국, "폴리카보네이트수지", 대관서림 (1975).
48. U. S. Patent 2,970,131(UCC Co.), (1961).
49. J. T. Gu and C. S. Wang, "The Interfacial Polycarbonate Reactions. I. Defining the Critical Process parameters", J. Appl. Polym. Sci., 44, 849-857(1992).
50. S. K. Sikdar, Chemtech, 112, Feb.(1987).
51. O. V. Smirnova et al., Vysokomol. Soyedin., 6, 463 (1964).
52. Z. Wielgosz et al., Eur. Polym. J, 8, 113(1972).
53. U.S. Patent 3,399,172(GE Co.), (1968).
54. German Patent 2,938,109(Bayer), (1981).
55. German Patent 2,928,444(Bayer), (1981).
56. Eur. Patent 14,462(Montedison), (1980).
57. U. S. Patent 4,182,850(Mitsubishi Gas Chemical and Hitachi Shipbuilding & Engineering), (1980).
58. U. S. Patent 4,098,754(Bayer), (1978).
59. U. S. Patent 3,153,008(GE Co.), (1964).
60. U. S. Patent 3,282,893(UCC Co.), (1966).
61. U. S. Patent 3,335,111(Pittsburg Plate Glass Co.), (1967).
62. U. S. Patent 3,888,826(Mitsubishi Gas Chemical Co.), (1975).
63. Eur. Patent 0,000,880(Bayer), (1978).
64. JP 49-85192(Teijin Chemicals), (1974).
65. JP 52-36159(Mitsubishi Gas Chemical Co.), (1977).
66. Y. S. Kim, "Modeling of Melt Polymerization Process for the Synthesis of Bisphenol A Polycarbonate", Ph. D. Dissertation, 1992, University of Maryland, College Park, MD USA.
67. E. Turaska and A. M. Wroble, Polymer, 11, 409(1970).
68. S. N. Hersh and K. Y. Choi, J. Apply. Polym. Sci., 41, 1033(1990).
69. 日本石油化学新報, 7, pp. 1993. 4.9.
70. Y. S. Kim et al, Ind. & Eng. Chem., Research, 31(9), 2118(1992).
71. A. Ya. Yakubovich et al., J. Polym. Sci., 55, 251(1961).
72. German Patent 2,439,552(Bayer), (1976).
73. JP 55-142025(Mitsubishi Gas Chemical Co.), (1975).
74. JP 52-107099(Mitsubishi Gas Chemical Co.), (1977).
75. JP 49-85192(Teijin Chemicals), (1974).
76. G. Heublein et al., Polymer Bulletin, 20, 109(1988).
77. U. S. Patent 2,362,865(GE Co.), (1944).
78. U.S. Patent 2,837,555(Dow Chemical Co.), (1958).
79. British Patent 841,054(Bayer), (1960).
80. M. Gomberg and H. R. snow, J. Am. Chem. Soc., 47, 201 (1925).
81. U. S. Patent 4,201,721(GE Co.), (1980).
82. British Patent 1,572,294(GE Co.), (1980).
83. German Patent 3,017,419(Bayer), (1981).
84. JP 55-160024(Mitsubishi Chemical Industry Co.), (1980).
85. Belg. Patent 688,203(Bayer), (1967).
86. U. S. Patent 3,282,893(UCC Co.), (1966).