



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월26일

(11) 등록번호 10-1912484

(24) 등록일자 2018년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 75/20 (2016.01) C08G 61/00 (2006.01)

C08G 65/38 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7034276

(22) 출원일자(국제) 2012년05월24일

심사청구일자 2017년04월21일

(85) 번역문제출일자 2013년12월24일

(65) 공개번호 10-2014-0034254

(43) 공개일자 2014년03월19일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/059775

(87) 국제공개번호 WO 2012/160172

국제공개일자 2012년11월29일

(30) 우선권주장

11182062.7 2011년09월20일

유럽특허청(EPO)(EP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

Journal of Polymer Science Part A Polymer
Chemistry. 1992, Vol. 30, No. 2, pp 221-226
(1990.02.)*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 윤종화

(54) 발명의 명칭 에스트로겐 활성이 감소된 중합체

(57) 요 약

일반 화학식(I): $Y_1-Z_1-Q-Z_2-Y_2$ (I)을 갖는 적어도 1종의 이상의 단량체(M)로부터 유도된 반복 단위들을 포함하는 중합체이며, 상기 화학식에서, 서로 동일하거나 상이한 Y_1 및 Y_2 는, 독립적으로, OH, SH, Cl, Br, NO₂ 및 I로 이루어진 군에서 선택되고, 서로 동일하거나 상이한 Z_1 및 Z_2 는, 독립적으로, 적어도 하나의 방향족 고리를 포함하며, Q는 셀론(SO₂), 케톤(CO), 산화포스핀(PO), 에테르, 티오에테르, 에스테르, 무수물, 카보네이트, 아미드, 이미드, 이민 및 우레탄 기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 친수성 모이어티(H)를 포함하고, Y_1 과 Y_2 사이의 원자간 거리는 10Å 이상이며, 단량체의 에스트로겐 수용체 α (ER α)에 대한 EC₅₀ 반응값은 26000 nM 이상이다.

(56) 선행기술조사문현

US07229580 B2*

US03419526 A1

US04873371 A

JP2008507614 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(30) 우선권주장

61/489,955 2011년05월25일 미국(US)

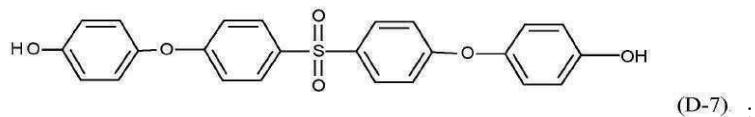
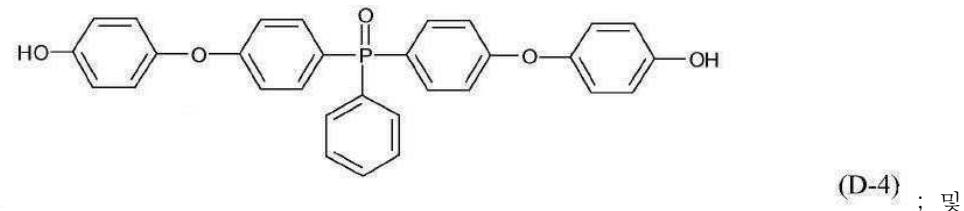
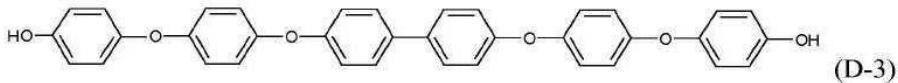
61/494,567 2011년06월08일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

중합체 또는 중합체 조성물 및 방향족 디올(D)을 함유하는 막으로서, 상기 중합체가 4,4'-디할로디페닐설폰으로부터 유도된 반복단위 및 방향족 디올(D)을 함유하는 폴리(아릴에테르설폰) 중합체이고; 상기 방향족 디올(D)은



로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 중합체 조성물이 상기 폴리(아릴에테르설폰) 중합체 및 적어도 1종의 다른 성분을 함유하는 막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 막이 등방성 또는 이방성 막, 다공성 또는 비-다공성 막, 복합 막, 및 대칭 또는 비-대칭 막으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 막이 평판 구조, 요철형 구조, 관형 구조 또는 중공형 섬유의 형태인 것을 특징으로 하는 막.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체 조성물이 도프 용액(dope solution)인 것을 특징으로 하는 막.

청구항 5

용액 캐스팅법 또는 용액 스피닝법으로부터 선택되는 제1항 또는 제2항의 막 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항의 막을 이용하는 것을 포함하는 수(水) 정제법.

청구항 7

제1항 또는 제2항의 막을 이용하는 것을 포함하는 폐수 처리법.

청구항 8

제1항 또는 제2항의 막을 이용하는 것을 포함하는 약제 생산법.

청구항 9

제1항 또는 제2항의 막을 이용하는 것을 포함하는 혈액 정제법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 방법이 혈액 투석법인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항의 막을 이용하는 것을 포함하는 산업 공정 분리법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 방법이 식품 및 음료수 처리법을 포함하는 산업 공정 분리법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 방법이 전해 도장용 도료 회수법을 포함하는 산업 공정 분리법.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 방법이 가스 분리법을 포함하는 산업 공정 분리법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본원은 2011년 5월 25일에 출원된 미국 특허출원 제61/489955호, 2011년 6월 8일에 출원된 미국 특허출원 제61/494567호, 및 2011년 9월 20일에 출원된 유럽특허출원 제11182062.7호의 우선권을 주장하며, 이들 출원의 각각의 전체 내용을 사실상 본원에 참조로써 통합한다.

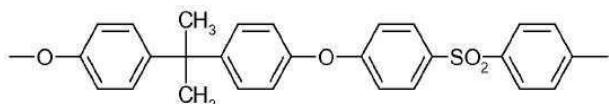
[0002] 본 발명은 에스트로겐 활성이 감소된 신규 중합체에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 중합체를 함유하는 조성물, 및 이러한 중합체로 만들어진 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 중합체 재료는 화학적 조성, 특성 및 적용분야 측면에서의 다양성으로 알려져 있으며, 사회 및 환경에 널리 분포되어 있다. 플라스틱은 인류 건강과 환경에 많은 이점을 제공하는데, 예를 들면, 플라스틱 포장재는 식품이 오염되지 않도록 막고, 자동차 및 항공기에서 (금속을 대체하고 있는) 경량 중합체 재료는 연료를 절감하며, 의학 적용분야에 사용되는 중합체 제품은 건강 개선에 기여하고(예컨대, 혈액 주머니, 퓨브, 일회성 주사기, 보철), 많은 다른 장점에도 기여한다.

[0004] 예를 들어, 폴리(아릴에테르설폰)은 탁월한 가수분해 안정성과 더불어 우수한 기계적, 열적 특성 덕분에, 다양한 적용분야, 가령 의료 시장에서의 제품(이를테면, 막(membrane))을 제조하는데 활용되어 왔다. 폴리(아릴에테르설폰)은 적어도 하나의 에테르기(-O-) 및 적어도 하나의 아릴렌기를 함유하는 모든 중합체를 나타내는데 사용되는 일반 용어이다.

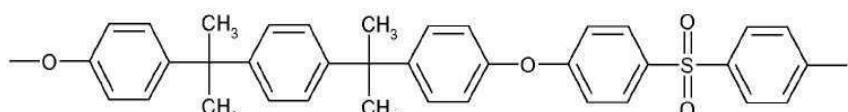
[0005] 상업적으로 중요한 폴리(아릴에테르설폰)의 기로, 본원에서 PSU로 식별된 폴리설폰 중합체가 있다. PSU는 디페닐 설폰 및 비스페놀 A(BPA)의 반응 단위들을 함유한다. 이러한 PSU는 Solvay Advanced Polymers사에서 (즉, 제품명 UDEL® 하에) 시판 중이다. 비스페놀 A(BPA)와 4,4'-디클로로디페닐 설폰(DCDPS)의 축합에 의해 생성되는 UDEL® 폴리설폰의 반복 단위의 구조를 아래에 나타내었다:



[0006]

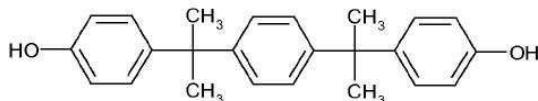
[0007] PSU는 높은 유리전이온도(예컨대, 약 185°C)를 가지며, 고강도와 고인성을 나타낸다.

[0008] 영국특허 제 1 306 464호에는 아래에 나타낸 반복 단위로 구성된 폴리(아릴에테르설忪) 수지가 기재되어 있다:



[0009]

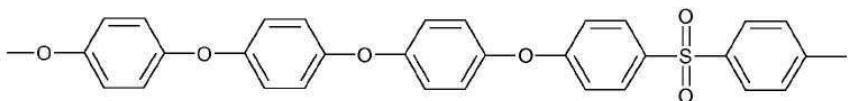
[0010] 상기 수지는, 아래에 나타낸 바와 같이, 4,4'-디클로로디페닐 설פון(DCDPS)으로부터의 염소를 α, α'-비스(4-하이드록시페닐)-p-디이소프로필벤젠의 디알칼리 금속염으로 친핵성 치환반응시켜 제조할 수 있다:



[0011]

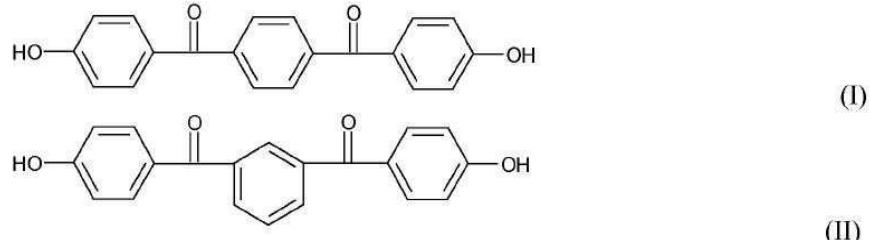
[0012] RADEL®(폴리페닐설פון(본원에서, PPSU로 표시됨))은 Solvay Advanced Polymers사가 시판 중인 또 다른 폴리설פון이며, 4,4'-디클로로디페닐 설פון(DCDPS) 및 4,4'-바이페놀(BP)의 반응단위들로 구성되어 있다.

[0013] 일본특허 제07037524호에는 1,4-비스(4-하이드록시페녹시) 벤젠과 4,4'-디클로로디페닐 설פון(DCDPS)의 축합에 의해 제조되는, 하기 화학식의 반복 단위를 포함한 폴리(아릴에테르설忪) 공중합체가 개시되어 있다:



[0014]

[0015] 4,4'-디클로로디페닐 설פון(DCDPS)과 케토기-함유 비스페놀, 특히 아래에 나타낸 것과 같은 화학식(I) 및 (II)를 갖는 비스페놀의 중축합에 의해 제조되는 케토기-함유 폴리(아릴에테르설忪) 중합체에 대해 EP 0038028에 기재되어 있다:



[0016]

[0017] 기타 폴리설忪으로는, 적어도 두 상이한 종류의 설忪 및/또는 디페놀 기를 포함하는 공중합체가 있다. Solvay Advanced Polymers에서 시판 중인 Veradel® 폴리에테르설忪은 화학식 -Ar-SO2-Ar-O-의 반복기들로 만들어진 폴리에테르설忪 부분을 함유하며, 화학식에서 Ar은 방향족 고리 또는 헤테로-방향족 고리를 함유한 치환 또는 비

치환 아릴기, 이를테면 페닐, 바이페닐, 비스페놀 또는 기타 다른 아릴 기이다.

[0018] 그렇지만, 물, 식품, 약제 및/또는 혈액과의 접촉이 요구되는 경우들을 비롯한 적용분야들에 대해서, 종합체 재료가 인간 및 환경 둘 다에 안전한 것이 중요하다. 식품 및 약제와 접촉되는 종합체 재료는 예를 들면 FDA, 유럽 식품 안전청 및 미국 환경 보호국(EPA)에 의해 규정된 특정 요구조건들을 충족시켜야 한다. EPA는 환경 시험이 요구되는 등 우려되는 화학물질들의 리스트에 BPA를 추가할 것을 언급하였다. 그러나, 현재 FDA는 플라스틱으로부터 추출되는 BPA의 요구조건과 관련하여 어떠한 규제사항도 제시하지 않고 있다.

[0019] 따라서, 에스트로겐 수용체에 대한 결합 친화력이 약한 단량체(M)로부터 제조되며, 특히 수분, 방사선, 산화반응 및 극한 온도에 내성을 띠고, 양호한 기계적 물성, 개선된 인성 및 높은 강도를 나타내는 신규 종합체 재료에 대한 지속적이 요구가 있다.

발명의 내용

[0020] 이제 본 출원인은 특정 종합체 재료가 위에 언급된 문제점들을 해결할 수 있고, 특히 수분, 방사선, 산화반응 및 극한 온도에 내성을 띠며, 양호한 기계적 물성, 개선된 인성 및 높은 강도를 나타낸다는 것을 발견하였다. 따라서, 이들 재료는 식품 및 약제 산업에 매우 유용하며, 유리하게는 인류 건강에 대한 위험성이 더 낮다. 구체적으로, 친수성 모이어티를 포함하는 이러한 신규 종합체는 감소된 에스트로겐 활성을 나타낸다.

[0021] 그러므로, 본 발명의 한 가지 목적은 일반 화학식(I)을 갖는 적어도 1종의 단량체(M)로부터 유도된 반복 단위들을 포함하는 종합체이다:



[0023] 화학식에서,

[0024] 서로 동일하거나 상이한 Y_1 및 Y_2 는, 독립적으로, OH, SH, Cl, Br, NO₂ 및 I로 이루어진 군에서 선택되고,

[0025] 서로 동일하거나 상이한 Z_1 및 Z_2 는, 독립적으로, 적어도 하나의 방향족 고리를 포함하고,

[0026] Q는 질소(SO₂), 케톤(CO), 산화포스핀(PO), 에테르, 티오에테르, 에스테르, 무수물, 카보네이트, 아미드, 아미드, 이민 및 우레탄 기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 친수성 모이어티(H)를 포함하고,

[0027] Y_1 과 Y_2 사이의 원자간 거리는 10Å 이상이고, 단량체의 에스트로겐 수용체 결합 친화도 핵(K_d)은 6 nM 이상이다.

[0028] 본 발명의 또 다른 목적은 일반 화학식(I)을 갖는 적어도 1종의 단량체(M)로부터 유도된 반복 단위들을 포함하는 종합체이다:



[0030] 화학식에서,

[0031] 서로 동일하거나 상이한 Y_1 및 Y_2 는, 독립적으로, OH, SH, Cl, Br, NO₂ 및 I로 이루어진 군에서 선택되고,

[0032] 서로 동일하거나 상이한 Z_1 및 Z_2 는, 독립적으로, 적어도 하나의 방향족 고리를 포함하고,

[0033] Q는 질소(SO₂), 케톤(CO), 산화포스핀(PO), 에테르, 티오에테르, 에스테르, 무수물, 카보네이트, 아미드, 아미드, 이민 및 우레탄 기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 친수성 모이어티(H)를 포함하고,

[0034] Y_1 과 Y_2 사이의 원자간 거리는 10Å 이상이고, 에스트로겐 수용체 α (ER α)에 대한 상기 단량체의 EC₅₀ 반응값은 26000 nM 이상이다.

[0035] 본 발명의 목적을 위해, Y_1 과 Y_2 사이의 원자간 거리를 마이크로소프트 윈도우즈용 ACD/3D 뷰어 버전 5.0, 및 CS Chem3D 프로, 분자 모델링 및 분석, 버전 7.0과 같은 시판 중인 전산 프로그램들을 통해 이론적으로 측정하였다. 일반적으로, 모든 구조는 상기 소프트웨어 프로그램들 둘 다에 설치된 분자 기계적 방법을 이용한 에너지 최소화 기법을 거쳤다.

[0036] Y_1 및 Y_2 가 OH, SH 및 NO₂ 경우와 같이 2개 이상의 원자를 포함한다면, 원자간 거리는 일반적으로 O, S 또는 N

원자들로부터 측정되는 것으로 알려져 있다.

- [0037] 본 발명의 일 구현예에서, Y_1 과 Y_2 사이의 원자간 거리는 10Å 이상, 11Å 이상, 12Å 이상, 13Å 이상, 14Å 이상, 15Å 이상, 16Å 이상, 17Å 이상, 18Å 이상, 19Å 이상, 20Å 이상, 21Å 이상, 22Å 이상, 23Å 이상, 24Å 이상, 25Å 이상, 26Å 이상, 27Å 이상, 28Å 이상, 29Å 이상, 30Å 이상, 31Å 이상, 32Å 이상, 33Å 이상, 34Å 이상, 35Å 이상이다.
- [0038] 본 발명의 다른 구현예에서, Y_1 과 Y_2 사이의 원자간 거리는 10Å 내지 18Å 범위, 11Å 내지 17Å 범위, 12Å 내지 16Å 범위, 13Å 내지 15Å 범위이다.
- [0039] 본 발명의 또 다른 구현예에서, Y_1 과 Y_2 사이의 원자간 거리는 18Å 내지 26Å 범위, 19Å 내지 25Å 범위, 20Å 내지 24Å 범위, 21Å 내지 23Å 범위이다.
- [0040] 본 발명의 또 다른 구현예에서, Y_1 과 Y_2 사이의 원자간 거리는 26Å 내지 35Å 범위, 29Å 내지 34Å 범위, 30Å 내지 33Å 범위, 31Å 내지 33Å 범위이다.
- [0041] 본 발명의 목적상, "에스트로겐 수용체 결합 친화도(K_d)"란 용어는 에스트로겐 수용체를 갖는 본 발명의 단량체(M)의 평형해리상수를 가리키고자 함이다.
- [0042] 본 발명의 목적상, "에스트로겐 수용체"란 용어는 에스트로겐 수용체 α 및 β (ERR α 및 ERR β)와 에스트로겐 관련 수용체 α , β 및 γ (ERR α , ERR β 및 ERR γ)를 비롯한 모든 에스트로겐 수용체를 가리키고자 함이다.
- [0043] 본 발명의 목적상, 에스트로겐 수용체를 갖는 화학식(I)의 단량체의 K_d 값을 바람직하게는, 특히 본원에 그 전체를 참조로 통합한 학술논문들 Ratajczak et al., Steroids, 1981, 38 537 내지 555 페이지; Lovgren T et al., J. Steroids Biochem., 1978, 9, 803 내지 809 페이지에 기재된 바와 같이, 경쟁 스캣처드(Scatchard) 방법을 통해 구한다.
- [0044] 본 발명의 일 구현예에서, 화학식(I)의 상기 단량체의 K_d 값은 6 nM 이상, 7 nM 이상, 8 nM 이상, 9 nM 이상, 10 nM 이상, 11 nM 이상, 12 nM 이상, 13 nM 이상, 14 nM 이상, 15 nM 이상, 16 nM 이상, 17 nM 이상, 18 nM 이상, 19 nM 이상, 20 nM 이상, 100 nM 이상, 1000 nM 이상, 10000 nM 이상이다.
- [0045] 본 발명의 다른 구현예에서, 화학식(I)의 상기 단량체의 K_d 값은 6 nM 내지 10000 nM 범위, 6 nM 내지 1000 nM 범위, 6 nM 내지 100 nM 범위, 6 nM 내지 20 nM 범위, 6 nM 내지 10 nM 범위이다.
- [0046] 또 다른 구현예에서, 화학식(I)의 상기 단량체의 K_d 값은 6 nM 내지 20 nM 범위, 6 nM 내지 15 nM 범위, 6 nM 내지 10 nM 범위이다.
- [0047] 본 발명의 목적상, "EC₅₀" 반응값은 특히 InvitrogenTM 또는 Life TechnologiesTM가 시판 중인 GeneBLAzer[®] 세포-기반 핵 수용체 분석 기법을 이용하여 측정된다.
- [0048] GeneBLAzer[®] 세포-기반 핵 수용체 분석 기법은 GeneBLAzer[®] 베타락타마제 리포터 기법을 이용하며, 이러한 기법은 특히 미국특허 제5,955,604호에 기재되어 있으며, 그 전체 내용을 본원에 참조로써 통합하였다.
- [0049] 손상없는 온전한 세포의 신뢰할 만하고 민감한 검출법을 제공하기 위해 상기 GeneBLAzer[®] 기법은 형광공명 에너지 전이(FRET)-가능 기질과 더불어 포유동물-최적화 베타-락타마제 리포터 유전자(bla)를 사용한다. FRET-가능 기질의 비제한적 한 예는 CCF₄ 기질이다.
- [0050] FRET-가능 기질은 베타-락탐 고리를 통해 함께 연결된 쿠마린 및 플루오레세인 모이아티들을 가진다.
- [0051] GeneBLAzer[®] 기법은 베타-락타마제의 전사를 기반으로 한다. 예를 들어, GeneBLAzer[®] ER 알파 DA(분열 조절된) 세포 및 ER 알파-UAS-bla GripTiteTM 세포는 GeneBLAzer[®] UAS-bla GripTiteTM 세포라인에서 안정적으로 통합된 GAL4의 DNA-결합 도메인에 축합된 인간 에스트로겐 수용체 α (ER α)의 리간드-결합 도메인(LBD)을 함유한다. GeneBLAzer[®] UAS-bla GripTiteTM 세포들은 상류 활성화 서열(UAS)의 전사 제어 하에 베타-락타마제 리포터 유전자를 안정적으로 발현한다. 본 발명의 단량체(M)가 GAL4 (DBD)-ER α (LBD) 축합 단백질의 LBD에 결합되면, 단백

짙은 UAS에 결합되어, 베타-락타마제가 발현된다.

[0052] 상기 세포들에는 위에 언급한 FRET-가능 기질이 풍부하다. 베타-락타마제 활성이 부재한 경우, 미반응 FRET-가능 기질 분자는 손상없는 온전한 상태로 남아있게 된다. 쿠마린을 409 nm의 빛으로 여기시키면 플루오레세인 모이어티로 형광공명 에너지 전이(FRET)가 이루어지는데, 이는 녹색 530 nm 형광발광을 통해 검출가능하다. 베타-락타마제 발현의 존재 하에, FRET-가능 기질 분자는 베타-락탐 고리에서 절단되며, 이로써 형광단이 분리되며 결과적으로는 에너지 전이에 지장을 준다. 이를 조건 하에서, 쿠마린을 여기시키면 청색 460 nm 형광발광이 야기된다.

[0053] 녹색 기질(530 nm) 형광에 대한 청색 생성물(460 nm)의 비를 측정함으로써 베타-락타마제 발현을 수치화한다.

[0054] 다시 말해서, 녹색 기질(530 nm) 형광에 대한 청색 460 nm 형광의 비는 본 발명의 단량체(M)의 에스트로겐 활성에 대한 척도이다.

[0055] EC₅₀ 반응값은 일반적으로 GeneBLAzer® 세포-기반 핵 수용체 분석 기법에 따른 일련의 상기 발광비 측정치로부터 도출된다. 상기 EC₅₀ 반응값은 일반적으로 본 발명의 단량체(M)의 농도를 나타내며, 이는 위에 설명한 바와 같이 ER α의 결합 부위 및 DNA 결합 부위를 갖는 유전조작된 단백질에 대한 결합 내에서의 50% 최대 반응을 제공한다. 따라서, EC₅₀ 반응값은 일반적으로 본 발명의 단량체(M)의 에스트로겐 활성을 표현한다. 다시 말해서, 본 발명의 단량체(M)의 EC₅₀(nM) 값이 높을 수록, 단량체의 에스트로겐 활성이 더 낮아진다.

[0056] 본 발명의 일 구현예에서, 에스트로겐 수용체 α(ER α)에 대한, 화학식(I)의 상기 단량체(M)의 EC₅₀ 반응값은 30000 nM 이상, 35000 nM 이상, 70000 nM 이상, 100000 nM 이상, 150000 nM 이상, 200000 nM 이상, 250000 nM 이상, 500000 nM 이상, 1000000 nM 이상이다.

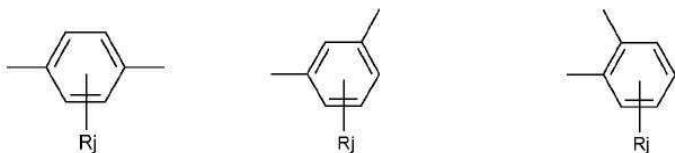
[0057] 본 발명의 다른 구현예에서, 에스트로겐 수용체 α(ER α)에 대한, 화학식(I)의 상기 단량체(M)의 EC₅₀ 반응값은 26000 nM 내지 1000000 nM 범위, 바람직하게는 26000 nM 내지 500000 nM 범위, 더 바람직하게는 26000 nM 내지 250000 nM 범위이다.

[0058] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 단량체(M)는 일반 화학식(II)을 가진다:



[0060] 화학식에서, Y₁ 및 Y₂는 상기와 동일한 의미를 가지며,

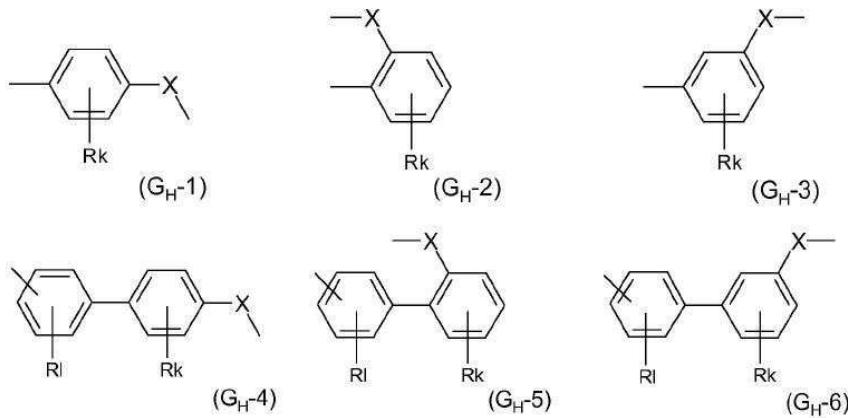
[0061] Ar¹ 및 Ar²는 서로 동일하거나 상이하며, 바람직하게는 하기 화학식을 따르는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 방향족 모이어티이고,



[0063] (화학식에서, R은 수소, 할로겐, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설휘네이트, 알킬 설휘네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고, j는 0, 1, 2, 3 또는 4임)

[0064] Q는 설휘(SO₂), 케톤(CO), 산화포스핀(PO), 에테르, 티오에테르, 에스테르, 무수물, 카보네이트, 아미드, 이미드, 아민 및 우레탄 기로 이루어진 군에서 선택된 친수성 모이어티(H)를 포함하는 G_H기를 하나 이상 포함한다.

[0065] G_H기는 바람직하게 화학식(G_H-1), (G_H-2), (G_H-3), (G_H-4), (G_H-5), (G_H-6), (G_H-7), (G_H-8) 및 (G_H-9)을 따르는 화합물로 이루어진 군에서 선택된다:



[0066]

[0067] (화학식에서, 각 경우에서 서로 동일하거나 상이한 각각의 R은 수소, 할로겐, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고, 서로 동일하거나 상이한 k 및 l은 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4임)

[0068] $-O-(CR_1R_2-CR_3R_4-O)-$ (G_H-7)

[0069] (화학식에서, 서로 동일하거나 상이한 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 H, 적어도 1개의 할로겐 원자에 의해 임의로 치환되는
1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 아랄킬기 및 아릴기 중에서 독립적으로 선택됨)

[0070] - Ar³-X- (C_H-8)

[0071] (화학식에서, Ar³은 축합 벤젠 고리, 이를테면 나프틸렌(및 구체적으로, 2,6-나프틸렌), 안트릴렌(및 구체적으로, 2,6-안트릴렌), 폐난트릴렌(및, 구체적으로, 2,7-폐난트릴렌), 나프타세닐렌 및 피레닐렌 기; 및 5 내지 24개의 원자를 포함하며, 그 중 적어도 1개는 흔히 B, N, O, Si, P 및 S 중에서, 더 흔히는 N, O 및 S 중에서 선택되는 혼테로원자인 방향족 카보사이클릭계, 이를테면 피리딘, 벤지이미다졸, 퀴놀린 등으로 이루어진 군에서 선택됨). 및

[0072] -A₁-X- (G_H-9)

[0073] (화학식에서, A₁은 3 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 포화 카보사이클릭계, 이를테면 사이클로헥실 및 사이클로헵틸; 및 3 내지 10개의 탄소 원자를 포함하며, 그 중 적어도 1개는 혼히 B, N, O, Si, P 및 S 중에서, 더 혼히는 N, O 및 S 중에서 선택되는 헤테로원자인 포화 카보사이클릭계, 이를테면 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린, 페하이드로퀴놀린, 페하이드로이소퀴놀린, 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로티오펜, 디옥산 등으로 이루어진 군에서 선택되고,

[0074] X는 SO_2 , $\text{C}=\text{O}$, $-\text{P}=\text{O}(=\text{O})\text{O}$, S , $(\text{C}=\text{O})\text{O}(\text{C}=\text{O})$, $(\text{C}=\text{O})\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}$, $(\text{C}=\text{O})\text{NR}_5$, $(\text{C}=\text{O})\text{NR}_6(\text{C}=\text{O})$, $\text{NR}_7(\text{C}=\text{NR}_8)\text{NR}_9$, 및 $\text{NR}_{10}(\text{C}=\text{O})\text{O}$ (서로 동일하거나 상이한 R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 H , 적어도 1개의 할로겐 원자에 의해 임의로 치환되는 알킬기, 사이클로알킬기, 헤테로알킬기, 아랄킬기 및 아릴기 중에서 선택됨)로 이루어진 군에서 선택됨).

[0075] "알킬기"란 용어는, 특히, 1 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 치환기를 가리키고자 한다. 이러한 치환기의 특정 예는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, n-헥실, 2-헥실, n-헵틸, n-옥틸 및 베닐이다.

[0076] "사이클로알킬기"란 용어는, 특히, 3 내지 10개의 탄소 원자, 바람직하게는 5, 6 또는 7개의 탄소 원자를 함유하는 적어도 하나의 포화 카보사이클을 포함하는 치환기를 가리키고자 한다. 이러한 치환기의 특정 예는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사이클로헵틸이다.

[0077] "아릴기"란 용어는, 특히, 6 내지 18개의 탄소 원자를 합유하는 방향족 고리 기를 가리키고자 한다. 아릴 라디

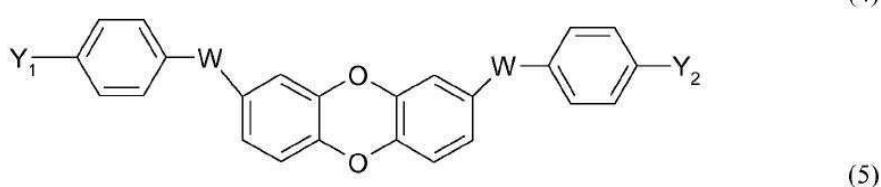
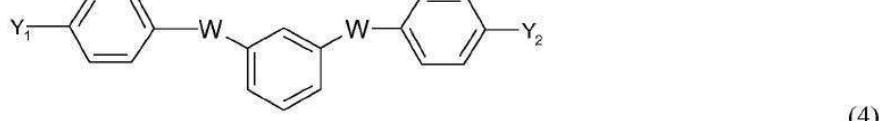
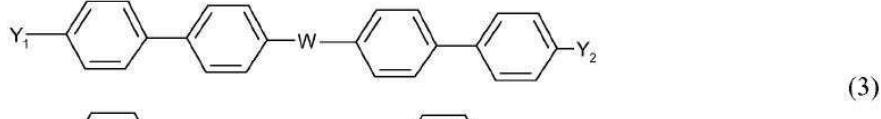
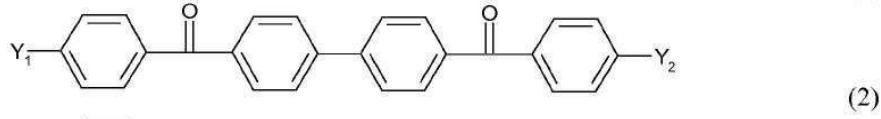
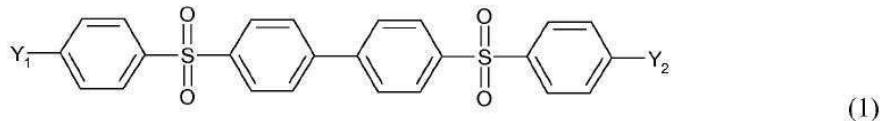
칼의 일부 특정 예로, 치환 또는 비치환 폐닐, 바이페닐, 툴루일 및 나프틸이 있다.

[0078] "아랄킬기"란 용어는, 특히, 알킬기로 치환되는 방향족 고리기, 이를테면 툴릴, 바이페닐릴 등을 가리키고자 한다.

[0079] 화학식(H-1) 내지 (H-6)에서, R'는 바람직하게 수소 및 할로겐으로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되며, 더 바람직하게 모든 R'는 수소이다.

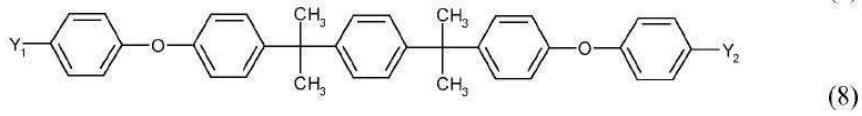
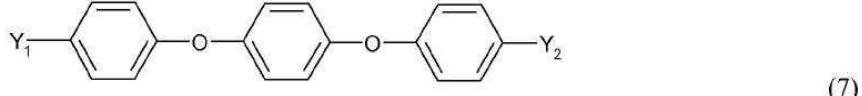
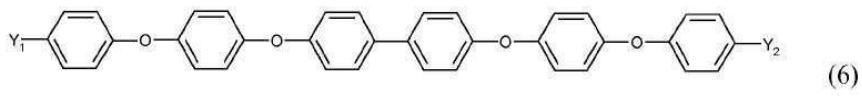
[0080] 분자(II)에서, R은 바람직하게 수소 및 할로겐으로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되며, 더 바람직하게 모든 R'는 수소이다.

[0081] 친수성 모이어티(H)를 함유하는 이러한 단량체(M)의 비제한적 예로,

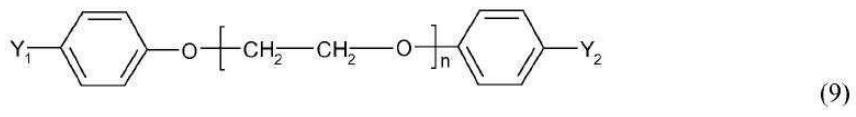


[0082]

(화학식에서, W는 O, CO, SO₂임)

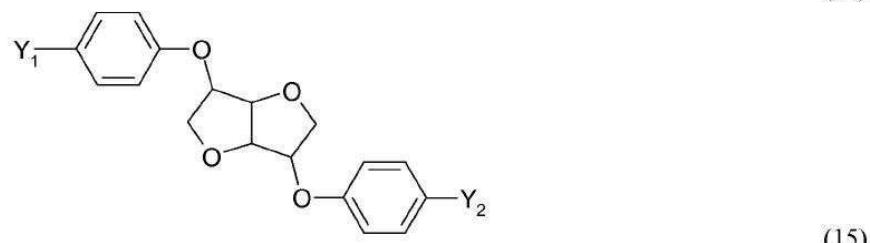
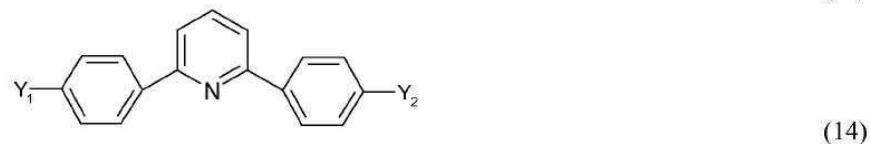
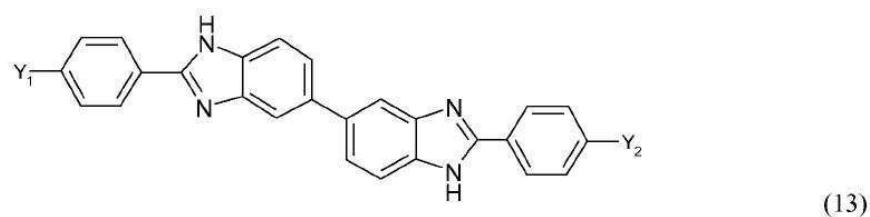
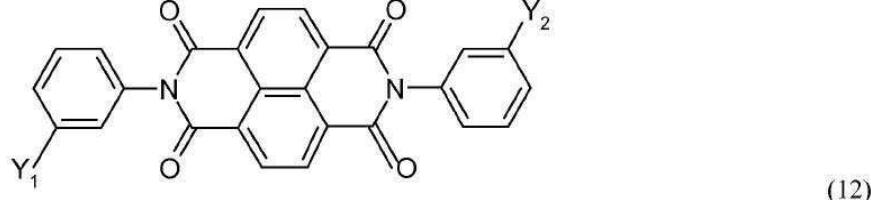
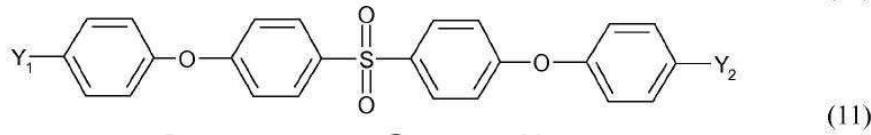
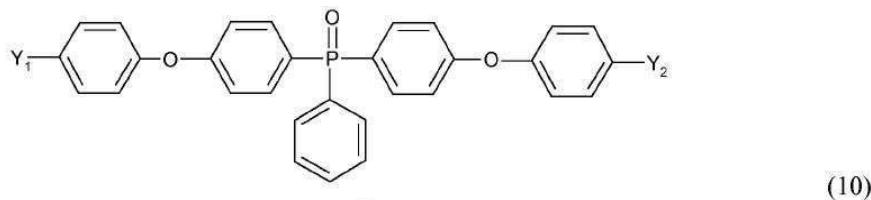


[0084]



[0085]

[0086] (화학식에서, n 은 0, 1, 2, 3, 4, 5 또는 6임)



[0087]

[0088]

[0089] (화학식에서, 서로 동일하거나 상이한 Y_1 및 Y_2 는 OH, SH, Cl, Br, NO₂, F 및 I로 이루어진 군에서 독립적으로 선택됨)

[0090]

가 있다.

[0091]

전술된 모든 구현예에서, 서로 동일하거나 상이한 Y_1 및 Y_2 는 바람직하게 OH 및 Cl로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다.

[0092]

친수성 모이어티(H)는 본 발명에 따른 중합체의 주쇄 또는 사슬 말단에 존재할 수 있다. 친수성 모이어티(H)는 바람직하게 중합체의 반복 단위에 포함된다.

[0093]

일 구현예에서, 본 발명의 중합체는 위에 상술한 바와 같은 적어도 1종의 단량체(M-1)(Y_1 은 OH, Y_2 는 Cl이거나; 또는 Y_1 은 Cl, Y_2 는 OH임)의 자체축합 반응에 의해 수득될 수 있는 반복 단위(R1)를 포함한다.

[0094]

본 발명의 중합체는 10 중량% 초과, 바람직하게는 30 중량% 초과하는 반복 단위(R1)를 포함한다.

[0095]

이러한 제1 구현예의 다른 양태에서, 본 발명의 중합체는 반복 단위(R1)로 필수적으로 구성된다. 말단 사슬, 결함(defect) 및 부성분(minor constituent)이 상기 중합체의 특성을 실질적으로 변화시키지 않으면서 상기 중합체의 미세구조에 도입될 수 있다.

- [0096] 제2 구현예에서, 본 발명의 중합체는 위에 상술한 바와 같은 적어도 1종의 단량체(M-1)(Y₁은 OH, Y₂는 Cl이거나; 또는 Y₁은 Cl, Y₂는 OH임)와; 방향족 할로하이드록시 단량체, 방향족 디할로 단량체, 방향족 디하이드록시 단량체, 방향족 디카복실산 단량체, 방향족 하이드록시카복실산 단량체, 위에 상술한 바와 같은 다른 단량체(M-2)(Y₁은 OH, Y₂는 Cl이거나; 또는 Y₁은 Cl, Y₂는 OH임), 위에 상술한 바와 같은 단량체(M-3)(Y₁ 및 Y₂는 OH임), 위에 상술한 바와 같은 단량체(M-4)(Y₁ 및 Y₂는 Cl임) 및 카보네이트 단량체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 방향족 단량체의 중축합 반응에 의해 수득될 수 있는 반복 단위(R2)를 포함한다.

- [0097] 본 발명의 종합체는 10 중량% 초과, 바람직하게는 30 중량% 초과하는 반복 단위(R2)를 포함한다.

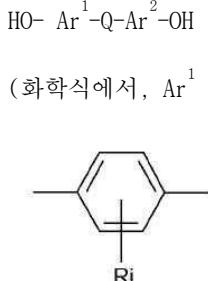
- [0098] 이러한 제2 구현예의 다른 양태에서, 본 발명의 중합체는 반복 단위(R2)로 필수적으로 구성된다. 말단 사슬, 결합 및 부성분이 상기 중합체의 특성을 실질적으로 변화시키지 않으면서 상기 중합체의 미세구조에 도입될 수 있다.

- [0099] 제3 구현예에서, 본 발명의 중합체는 위에 상술한 바와 같은 적어도 1종의 단량체(M-3)(Y_1 및 Y_2 는 OH임)와; 방향족 할로하이드록시 단량체, 방향족 디할로 단량체, 방향족 디카복실산 단량체, 방향족 하이드록시카복실산 단량체, 위에 상술한 바와 같은 단량체(M-1)(Y_1 은 OH, Y_2 는 Cl이거나; 또는 Y_1 은 Cl, Y_2 는 OH임) 및 위에 상술한 바와 같은 단량체(M-4)(Y_1 및 Y_2 는 Cl임) 및 카보네이트 단량체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 방향족 단량체의 중축합 반응에 의해 수득될 수 있는 반복 단위(R3)를 포함한다.

- [0100] 본 발명의 중합체는 10 중량% 초과, 바람직하게는 30 중량% 초과하는 반복 단위(R3)를 포함한다.

- [0101] 이러한 제3 구현예의 다른 양태에서, 본 발명의 중합체는 반복 단위(R3)로 필수적으로 구성된다. 말단 사슬, 결합 및 부성분이 상기 중합체의 특성을 실질적으로 변화시키지 않으면서 상기 중합체의 미세구조에 도입될 수 있다.

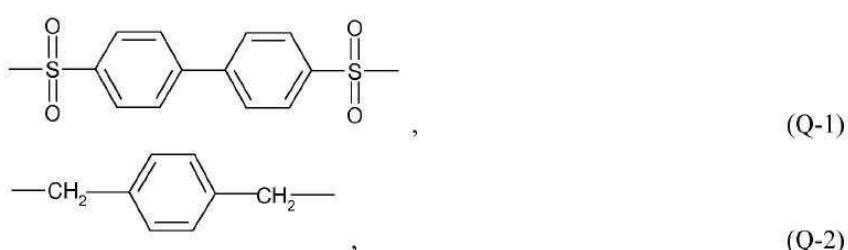
- [0102] 이러한 제3 구현예의 특정 양태에서, 본 발명의 중합체는 적어도 1개의 $-S(=O)_{2-}$ 기를 포함하는 적어도 1종의 방향족 디할로화합물로부터 유도된 반복단위; 및 일반 화학식(III)



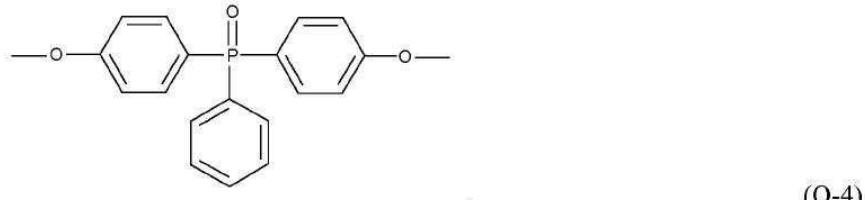
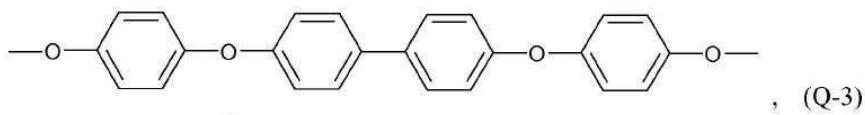
- [0105]

- [0106] (화학식에서, R은 수소, 할로겐, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고 i는 0, 1, 2, 3 또는 4임)

- [0107] 0 는 학기 구조식 (0-1) (0-2) (0-3) (0-4) (0-5) (0-6) 및 (0-7)



- [0108]

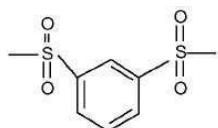


[0109] $-\text{O}-(\text{CR}_1\text{R}_2-\text{CR}_3\text{R}_4-\text{O})_n-$,

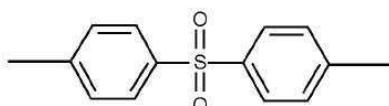
(Q-5)

[0110]

(화학식에서, 서로 동일하거나 상이한 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 H, 적어도 1개의 할로겐 원자에 의해 임의로 치환되는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 아릴킬기 및 아릴기 중에서 독립적으로 선택되고; n은 0, 1, 2, 3, 4, 5 또는 6임)



(Q-6)



(Q-7)

[0111]

중에서 선택되는 기임)

[0112]

을 갖는 방향족 디올(D)로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 폴리(아릴에테르설폰) 중합체이다.

[0113]

바람직하게, 서로 동일하거나 상이한 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는, 흔히, H, 적어도 1개의 할로겐 원자에 의해 임의로 치환되는 C1-C4 알킬기, 아릴기, 예를 들면 폐닐 중에서 독립적으로 선택된다. 더 바람직하게, 서로 동일하거나 상이한 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 H이거나, 또는 적어도 1개의 할로겐 원자에 의해 임의로 치환되는 선형 또는 분지형 C1-C4 알킬기이다. 특히 바람직하게, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 H이거나, 또는 각각 적어도 1개의 원자에 의해 임의로 치환되는 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소프로필이다. 가장 바람직하게, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 H이다.

[0114]

분자(III)에서, R은 바람직하게 수소 및 할로겐으로 이루어진 군에서 선택되며, 더 바람직하게 R은 수소이다.

[0115]

폴리(아릴에테르설폰) 중합체는, 위에 상술한 바와 같이, 적어도 1개의 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 기를 포함한 적어도 1종의 방향족 디할로화합물로부터 유도된 반복 단위와, 일반 화학식(III)의 방향족 디올(D)로부터 유도된 반복 단위를 10 중량% 초과, 바람직하게는 30 중량% 초과로 포함한다.

[0116]

본 발명의 다른 구현예에서, 폴리(아릴에테르설폰) 중합체는, 위에 상술한 바와 같이, 적어도 1개의 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 기를 포함한 적어도 1종의 방향족 디할로화합물로부터 유도된 반복 단위와, 일반 화학식(III)의 방향족 디올(D)로부터 유도된 반복 단위로 필수적으로 구성된다. 말단 사슬, 결함(defect) 및 부성분(minor constituent)이 상기 중합체의 특성을 실질적으로 변화시키지 않으면서 상기 중합체의 미세구조에 도입될 수 있다.

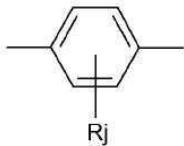
[0117]

이러한 제3 구현예의 또 다른 특정 양태에서, 본 발명의 중합체는 카보닐 할라이드, 카보네이트 에스테르 및 할로포메이트로 이루어진 군에서 선택된 카보네이트 화합물로부터 유도된 반복 단위; 및 일반 화학식(III)

[0118]

$\text{HO}-\text{Ar}^1-\text{Q}-\text{Ar}^2-\text{OH}$ (III)

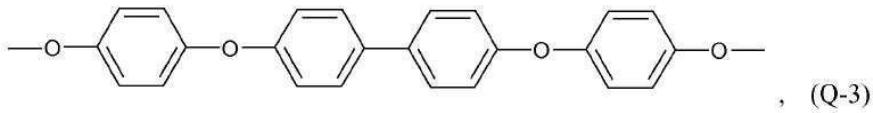
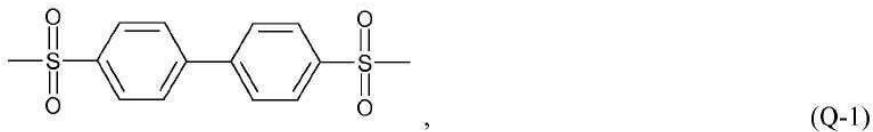
[0120] (화학식에서, Ar¹ 및 Ar²는 서로 동일하거나 상이하며, 하기 화학식의 방향족 모이어티이고,



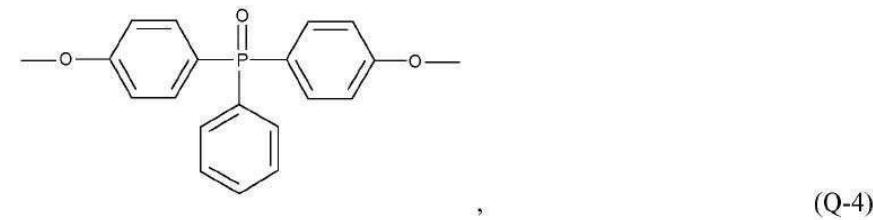
[0121]

[0122] (화학식에서, R은 수소, 할로겐, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고, j는 0, 1, 2, 3 또는 4임)

[0123] Q는 하기 구조식 (Q-1), (Q-2), (Q-3), (Q-4), (Q-5), (Q-6) 및 (Q-7)



[0124]



[0125]

[0126] (화학식에서, 서로 동일하거나 상이한 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 H, 적어도 1개의 할로겐 원자에 의해 임의로 치환되는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 아랄킬기 및 아릴기 중에서 독립적으로 선택되고; n은 0, 1, 2, 3, 4, 5 또는 6임)



[0127]

[0128] 중에서 선택되는 기임)

[0129] 을 갖는 방향족 디올(D)로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 폴리카보네이트 중합체이다.

[0130]

바람직하게, 서로 동일하거나 상이한 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는, 흔히, H, 적어도 1개의 할로겐 원자에 의해 임의로 치환되는 C1-C4 알킬기, 아릴기, 예를 들면 페닐 중에서 독립적으로 선택된다. 더 바람직하게, 서로 동일하거나 상이한 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 H이거나, 또는 적어도 1개의 할로겐 원자에 의해 임의로 치환되는 선형 또는 분지형 C1-C4 알킬기이다. 특히 바람직하게, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 H이거나, 또는 각각

적어도 1개의 원자에 의해 임의로 치환되는 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소프로필이다. 가장 바람직하게, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 H이다.

[0131] 분자(III)에서, R은 바람직하게 수소 및 할로겐으로 이루어진 군에서 선택되며, 더 바람직하게 R은 수소이다.

[0132] 폴리카보네이트 중합체는, 위에 상술한 바와 같이, 카보닐 할라이드, 카보네이트 에스테르 및 할로포메이트로 이루어진 군에서 선택된 카보네이트 화합물로부터 유도된 반복 단위와, 일반 화학식(III)을 갖는 방향족 디올(D)로부터 유도된 반복 단위를 10 중량% 초과, 바람직하게는 30 중량% 초과로 포함한다.

[0133] 본 발명의 다른 구현예에서, 폴리카보네이트 중합체는, 위에 상술한 바와 같이, 카보닐 할라이드, 카보네이트 에스테르 및 할로포메이트로 이루어진 군에서 선택된 카보네이트 화합물로부터 유도된 반복 단위와, 일반 화학식(III)의 방향족 디올(D)로부터 유도된 반복 단위로 필수적으로 구성된다. 말단 사슬, 결함(defect) 및 부성분(minor constituent)이 상기 중합체의 특성을 실질적으로 변화시키지 않으면서 상기 중합체의 미세구조에 도입될 수 있다.

[0134] 제4 구현예에서, 본 발명의 중합체는 위에 상술한 바와 같은 적어도 1종의 단량체(M-4)(Y₁ 및 Y₂는 C1임)와; 방향족 할로하이드록시 단량체, 방향족 디하이드록시 단량체, 방향족 하이드록시카복실산 단량체, 위에 상술한 바와 같은 단량체(M-1)(Y₁은 OH, Y₂는 C1이거나; 또는 Y₁은 C1, Y₂는 OH임), 및 위에 상술한 바와 같은 단량체(M-3)(Y₁ 및 Y₂는 OH임)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 방향족 단량체의 중축합 반응에 의해 수득될 수 있는 반복 단위(R4)를 포함한다.

본 발명의 중합체는 10 중량% 초과, 바람직하게는 30 중량% 초과하는 반복 단위(R4)를 포함한다.

[0135] 이러한 제4 구현예의 다른 양태에서, 본 발명의 중합체는 반복 단위(R4)로 필수적으로 구성된다. 말단 사슬, 결함 및 부성분이 상기 중합체의 특성을 실질적으로 변화시키지 않으면서 상기 중합체의 미세구조에 도입될 수 있다. 위에 언급한 바와 같은 중축합 반응은 공지된 방법, 즉 카보네이트 방법, 알칼리금속 수산화물 방법, 또는 상전이 촉매화 방법에 따라 수행될 수 있다. 카보네이트 방법은 특히 그 전체 내용이 본원에 참조로 통합된 중국 특허 제847,963호; 미국 특허들 제6,593,445호, 제4,113,699호, 제4,176,222호, 제4,200,728호 및 제6,593,445호에 개시되어 있다.

[0136] 알칼리금속 수산화물 방법은 특히 그 전체 내용이 본원에 참조로 통합된 Johnson et al.의 미국 특허 제4,108,837호 및 제4,175,175호에 기재되어 있다.

[0137] 상전이 촉매화 방법은 종래 기술에 공지되어 있고, 특히 그 전체 내용이 본원에 참조로 통합된 미국 특허 제5,239,043호, 제4,108,837호 및 제4,175,175호에 기재되고 제시된 바와 같이 수행될 수 있다.

[0138] 특정의 일 구현예에서, 본 발명의 폴리(아릴에테르설폰) 중합체는 카보네이트 방법에 따라 수행되는 중축합 반응에 의해 제조된다. 상기 카보네이트 방법은, 중축합 반응시, 실질적으로 등몰량의, 위에 상술한 바와 같은 화학식(III)의 방향족 디올(D)과 위에 상술한 바와 같은 적어도 1개의 -S(=O)₂-기를 포함하는 적어도 1종의 방향족 디할로화합물을, 극성 비양성자성 용매를 포함하는 용매의 존재 하에서, 알칼리금속 카보네이트와 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0139] 카보네이트 방법에서, 일반적으로 설명된 상기 과정은 실질적으로 등몰량의 방향족 비스하이드록시 단량체(예컨대, 본 발명의 화학식(III)의 방향족 디올(D)) 및 적어도 1종의 디할로디아릴설폰(예컨대, 4,4'-디클로로디페닐설폰 또는 4,4'-디플루오로디페닐설폰)을, 하이드록실기 1몰 당 약 0.5 내지 약 1.1몰, 바람직하게는 약 1.01 내지 약 1.1몰, 더 바람직하게는 약 1.05 내지 약 1.1몰의 알칼리금속 카보네이트와 접촉시켜 수행된다.

[0140] 알칼리금속 카보네이트는 바람직하게 소듐 카보네이트, 포테슘 카보네이트, 루비듐 카보네이트 및 세슘 카보네이트이다. 소듐 카보네이트와 포테슘 카보네이트가 특히 바람직하다. 특히 미국 특허 제4,176,222호에 기재된 바와 같이, 2종 이상의 카보네이트의 혼합물, 예를 들면, 소듐 카보네이트 또는 소듐 바이카보네이트와 소듐의 원자수보다 높은 원자수를 갖는 제2 알칼리금속 카보네이트 또는 바이카보네이트의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0141] 평균 입도가 약 100 μm 미만인 알칼리금속 카보네이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 더 바람직하게는, 평균 입도가 약 50 μm 미만인 알칼리금속 카보네이트를 사용한다. 더욱더 바람직하게는, 평균 입도가 약 30 μm 미만인 알칼리금속 카보네이트를 사용한다. 이러한 입도를 가진 알칼리금속 카보네이트를 사용하면 상대적으로 더 낮은 반응 온도에서 더 빠른 반응 속도로 중합체 합성을 수행할 수 있게 된다. 유사한 방법들이 특히 미국 특허

제6,593,445호에 개시되어 있으며, 그 전체 내용을 본원에 참조로 통합하였다. 소듐 카보네이트염 및 포테슘 카보네이트염을 단독 또는 조합으로 사용하여, 바람직한 분자량 특성을 갖는 중합체를 제공할 수 있다. 분자량이 더 높은 중합체는 포테슘염을 사용할 때 수득가능하다.

[0143] 이들 구성성분은 극성 비양성자성 용매를 포함한 용매 혼합물에 용해되거나 분산된다. 원한다면, 극성 비양성자성 용매와 더불어, 물과 함께 공비 혼합물을 형성하는 추가 용매를 사용할 수 있으며, 이로써 중합반응 동안에 부산물로 형성되는 물을 중합반응 내내 계속 공비성 중류법에 의해 제거할 수 있다. 일반적으로, 반응 질량체로부터 계속 물을 제거됨에 따라, 중합반응 동안에 반응 매질은 실질적으로 무수 조건에 유지된다. 전술된 바와 같이, 물을 중류법에 의해 제거하거나 또는 공비 혼합물로서 공비 혼합물-형성 용매를 사용하여 제거할 수 있다.

[0144] 본 발명의 목적상, "추가 용매"란 용어는 반응물질들과 상기 반응의 생성물들과는 상이한 용매를 가리키는 것으로 이해하면 된다.

[0145] 이용되는 극성 비양성자성 용매는 당해 기술분야에 일반적으로 알려져 있으며, 폴리(아릴에테르설폰)의 제조용으로 널리 사용된다. 예를 들어, 알킬기에 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유할 수 있는 디알킬 설포사이드 및 디알킬설폰(이의 환형 알킬리덴 유사체를 포함)으로 당해 기술분야에 알려져 있고 총칭적으로 표현되는 황-함유 용매는 폴리(아릴에테르설폰)의 제조에 사용되는 것으로 당해 기술분야에 개시되어 있다. 특히, 본 발명의 목적에 적합할 수 있는 황-함유 용매 중에, 디메틸설포사이드, 디메틸설폰, 디페닐설폰, 디에틸설포사이드, 디에틸설폰, 디이소프로필설폰, 테트라하이드로티오펜-1,1-디옥사이드(흔히, 테트라메틸렌 설폰 또는 설플란으로 불림), 테트라하이드로티오펜-1-모녹사이드, 및 이들의 혼합물이 있다. 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드 및 N-메틸 피롤리디논(즉, NMP) 등을 비롯한 질소-함유 극성 비양성자성 용매가 이를 방법에 사용되는 것으로 당해 기술분야에 개시되었으며, 본 발명을 시행하는 데 있어서 유용한 것으로 밝혀질 수도 있다.

[0146] 물과 함께 공비 혼합물을 형성하는 추가 용매는 일반적으로 단량체 구성성분들 및 극성 비양성자성 용매에 대해 비활성인 것으로 선택될 수 있다. 이러한 중합 과정에 사용하기에 적합한 공비 혼합물-형성 용매로, 방향족 탄화수소, 이를테면 벤젠, 톨루엔, 크릴렌, 에틸벤젠, 클로로벤젠 등이 있다.

[0147] 공비 혼합물-형성 용매 및 극성 비양성자성 용매는 통상 약 1:10 내지 약 1:1, 바람직하게는 약 1:5 내지 약 1:3의 중량비로 사용된다.

[0148] 일반적으로, 초기 가열 기간이 지나면, 반응 혼합물의 온도는, 약 0.5 내지 3시간 동안, 유리하게 80 내지 240 °C, 바람직하게는 150 내지 230°C, 더 바람직하게는 190 내지 230°C, 가장 바람직하게는 200 내지 225°C에 유지된다.

[0149] 통상, 반응이 대기압에서 수행된다면, 선택된 용매의 비점은 보통 반응 온도에 의해 제한받는다. 반응은 편리하게 비활성 분위기(예컨대, 질소), 대기압에서 수행될 수 있지만, 더 높거나 더 낮은 압력을 이용할 수도 있다. 중축합 반응 동안에 반응 매질을 실질적으로 무수 상태로 유지하는 것이 일반적으로 바람직하다. 불소화 디 할로 벤제노이드 화합물을 사용하는 경우에는 최대 약 1 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 이하 양의 물이 있어도 되고 이렇게 하는 것이 어느 정도 이롭기는 하지만, 이보다 대체로 더 많은 양의 물은 피하는 것이 바람직한데, 그 이유는 물과 할로 화합물의 반응으로 폐놀 화학종이 형성되고, 결과적으로 저분자량 생성물이 얻어지기 때문이다.

[0150] 바람직하게는, 원하는 분자량이 달성된 후, 중합체를 활성화된 방향족 할라이드 또는 지방족 할라이드, 이를테면 염화메틸 또는 염화벤질 등으로 처리한다. 이러한 중합체 처리는 말단 하이드록시기를 에테르기로 전환시켜, 중합체를 안정화시킨다. 이렇게 처리된 중합체는 양호한 용용 안정성과 양호한 산화 안정성을 가진다.

[0151] 또 다른 특정의 일 구현예에서, 본 발명의 폴리(아릴에테르설폰) 중합체는 알칼리 금속 수산화물 방법에 따라 수행되는 중축합 반응에 의해 제조된다. 본 발명의 중합체 제조용으로 카보네이트 방법이 간단하고 편리하지만, 일부 경우, 상기 알칼리 금속 수산화물 방법에 의해 더 높은 분자량의 생성물들이 제조될 수 있다. 알칼리 금속 수산화물 방법에서는, 특히 Johnson et al.의 미국 특허 제4,108,837호 및 제4,175,175호에 기재된 바와 같이, 극성 비양성자성 용매, 예컨대 황-함유 용매, 이를테면, 디메틸설포사이드, 디메틸설폰, 디페닐설폰, 디에틸설포사이드, 디에틸설폰, 디이소프로필설폰, 테트라하이드로티오펜-1,1-디옥사이드(흔히, 테트라메틸렌 설폰 또는 설플란으로 불림), 테트라하이드로티오펜-1-모녹사이드, 및 이들의 혼합물의 존재 하에, 이가 폐놀의 이중 알칼리 금속염을 디 할로 벤제노이드 화합물과 실질적으로 무수 조건 하에서 접촉시킨다.

[0152] 또 다른 특정의 일 구현예에서, 본 발명의 폴리(아릴에테르설폰) 중합체는 상전이 촉매화 방법에 따라 수행되는

중축합 반응에 의해 제조된다. 카보네이트 방법과 알칼리 금속 수산화물 방법은 보통 극성 비양성자성 용매의 존재 하에 수행되는 한편, 상전이 촉매화 방법은 방향족 비스하이드록시 단량체(예컨대, 화학식(III)의 방향족 디올(D))의 염을 유기상에 혼입시키는 조작을 용이하게 하는 상전이 촉매를 이용하기 때문에 비극성 용매에서 수행된다.

[0153] 특히 미국 특허 제4,273,712호에 개시된 것과 같은 4차 암모늄염 및 4차 포스포늄염; 특히 미국 특허 제4,554,357호에 개시된 것과 같은 다양한 비스-4차 암모늄염 또는 비스-4차 포스포늄염; 특히 미국 특허 제4,460,778호에 개시된 것과 같은 아미노페리디늄염; 특히 미국 특허 제5,235,020호에 개시된 것과 같은 알콕실화 3차 아민 화합물 또는 특히 미국 특허 제3,966,766호 및 제4,156,683호에 개시된 것과 같은 거대 2환식 화합물을 비롯한, 많은 종류의 상전이 촉매가 알려져 있다.

[0154] 상전이 촉매화 방법은 종래 기술에 공지되어 있으며, 특히 미국 특허 제5,239,043호, 제4,108,837호 및 제4,175,175호에 기재되고 제시된 바와 같이, 즉 이가 폐놀의 이중 알칼리 금속염을 디할로벤제노이드 화합물과 실질적으로 등몰량 반응시켜 수행될 수 되, 단, 상기 반응을 위해서는 상전이 촉매가 사용되며, 실질적으로 무수 조건 하에서의 액체 유기 설폰 또는 설폭사이드 용매 및 공용매의 존재가 요구되지 않는다.

[0155] 폴리(아릴에테르설폰)은 당해 기술분야에서 널리 이용되며 잘 알려져 있는, 이를테면, 가령, 응고, 용매 증발법 등에 의해 회수될 수 있다.

[0156] 모든 중합체가 완전히 용해되고 금속 할라이드가 침전되도록, 먼저 추가 용매, 이를테면 세폴란 또는 세폴란과 다른 용매(선택적으로는 공비 용매)의 혼합물을 첨가하거나 첨가하지 않고 염을 분리한 후 반응 혼합물을 액화(devolatilization)시킴으로써, 생성된 폴리(아릴에테르설폰) 중합체를 단리할 수 있다. 대안으로는, 반응 혼합물을 중합체에 대한 비-용매(non-solvent), 이를테면 알코올 또는 물 또는 이들의 혼합물과 접촉시켜 침전 및/또는 응고시킴으로써, 상기 중합체를 단리할 수 있다. 높은 온도에서 감압 하에 건조시키기 전에, 침전물/응고물을 탈염수로 세정 및/또는 세척할 수 있다. 생성된 침전물을 압출 및 펠렛화 조작을 통해 추가로 처리할 수 있다. 후속으로는 펠렛화된 생성물을 사출 몰딩 및/또는 시트 압출과 같이 추가로 용융 가공할 수 있다. 생성된 폴리(아릴에테르설폰)의 몰딩, 압출 및 열성형을 위한 조건들인 당해 기술분야에 잘 알려져 있다.

[0157] 또 다른 특정의 일 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 중합체는 종래 기술에 알려져 있고, 특히 미국 특허 제4,123,436호에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0158] 제5 구현예에서, 본 발명의 중합체는 위에 상술한 바와 같은 적어도 1종의 단량체(M-4)(Y₁ 및 Y₂는 C1임)의 자체 환원성 커플링 반응에 의해 수득될 수 있는 반복 단위(R5)를 포함한다.

[0159] 본 발명의 중합체는 10 중량% 초과, 바람직하게는 30 중량% 초과하는 반복 단위(R5)를 포함한다.

[0160] 이러한 제5 구현예의 다른 양태에서, 본 발명의 중합체는 반복 단위(R5)로 필수적으로 구성된다. 말단 사슬, 결합 및 부성분이 상기 중합체의 특성을 실질적으로 변화시키지 않으면서 상기 중합체의 미세구조에 도입될 수 있다.

[0161] 제6 구현예에서, 본 발명의 중합체는 위에 상술한 바와 같은 적어도 1종의 단량체(M-4)(Y₁ 및 Y₂는 C1임); 및 방향족 디할로 단량체 및 위에 상술한 바와 같은 다른 단량체(M-5)(Y₁ 및 Y₂는 C1임)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 방향족 단량체의 환원성 커플링 반응에 의해 수득될 수 있는 반복 단위(R6)를 포함한다.

[0162] 본 발명의 중합체는 10 중량% 초과, 바람직하게는 30 중량% 초과하는 반복 단위(R6)를 포함한다.

[0163] 이러한 제6 구현예의 다른 양태에서, 본 발명의 중합체는 반복 단위(R6)로 필수적으로 구성된다. 말단 사슬, 결합 및 부성분이 상기 중합체의 특성을 실질적으로 변화시키지 않으면서 상기 중합체의 미세구조에 도입될 수 있다.

[0164] 환원성 커플링 반응은 특히 미국 특허 제7,365,146호 및 제4,263,466호에 개시되어 있으며, 그 전체 내용을 본 원에 참조로써 통합하였다.

[0165] 본 발명의 목적상, 방향족 할로하이드록시 단량체는 단량체 (M-1), (M-3) 및 (M-4)와 중합하기에 적합한 모든 방향족 할로하이드록시 단량체를 가리키고자 한다.

[0166] 단량체 (M-1), (M-3) 및 (M-4)와 중합하기에 적합한 방향족 할로하이드록시 단량체의 비제한적 예는 4-클로로-4'-하이드록시디페닐 설폰, 4-플루오로-4'-하이드록시디페닐 설פון, 4-브로모-4'-하이드록시디페닐 설폰, 4-하이-

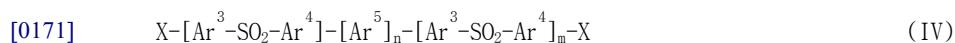
드록시-4'-요오드디페닐 설폰, 클로로하이드록시디페닐 에테르, 클로로하이드록시디페닐 메틸렌, 클로로하이드록시디페닐 바이페닐, p-클로로하이드록시벤젠, 4-클로로-4'-하이드록시바이페닐, 2-클로로-5-하이드록시벤조페논, 5-클로로-2-하이드록시벤조페논, 4-클로로-4'-하이드록시벤조페논, 2-플루오로-5-하이드록시벤조페논, 플루오로-클로로-2-하이드록시벤조페논, 4-플루오로-4'-하이드록시벤조페논이다.

[0167] 본 발명의 목적상, 방향족 디할로 단량체는 단량체 (M-1), (M-3) 및 (M-4)와 중합하기에 적합한 임의의 방향족 디할로 단량체를 가리키고자 한다.

[0168] 단량체 (M-1), (M-3) 및 (M-4)와 중합하기에 적합한 방향족 디할로 단량체의 비제한적 예는, 4,4'-디클로로디페닐 설폰, 4,4'-디플루오로디페닐 설폰, 4,4'-디브로모디페닐 설폰, 4,4'-디요오드디페닐 설폰, 4,4'-비스[(4-클로로페닐)설포닐]-1,1'-바이페닐, 디크롤로디페닐 케톤, 디클로로디페닐 에테르, 디클로로디페닐 메틸렌, 디클로로디페닐 바이페닐, p-디클로로벤젠, p-디클로로바이페닐, 2,5-디클로로-4'-페녹시벤조페논(p-디클로로벤조페논), 4,4'-디플루오로벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 4-클로로-4'-플루오로벤조페논이다.

[0169] 본 발명의 목적상, 방향족 디올(D)과 중합할 수 있는, 적어도 1개의 $-S(=O)_2-$ 기를 포함한 임의의 방향족 디할로화합물이 적합하다.

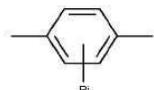
[0170] 본 발명의 목적에 적합한 방향족 디할로화합물의 비제한적 예는 일반 화학식(IV)의 화합물이다:



[0172] 화학식에서, n 및 m은 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고;

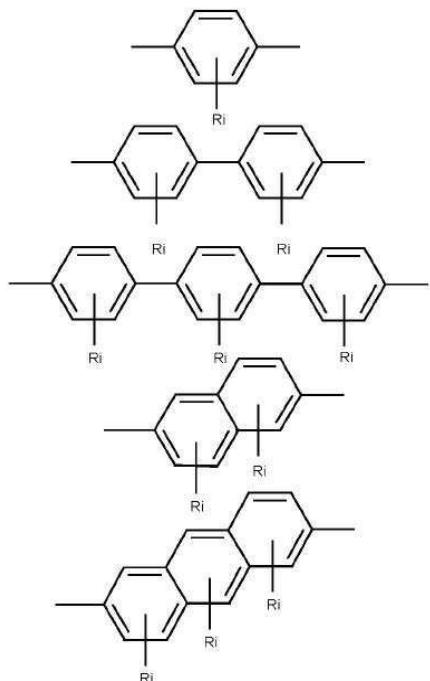
[0173] X는 염소, 불소, 브롬 및 요오드 중에서 선택된 할로겐이고;

[0174] Ar^3 및 Ar^4 는 서로 동일하거나 상이하며, 하기 화학식의 방향족 모이어티이고:



[0175]

[0176] Ar^5 는 하기로 이루어진 군에서 선택된다:



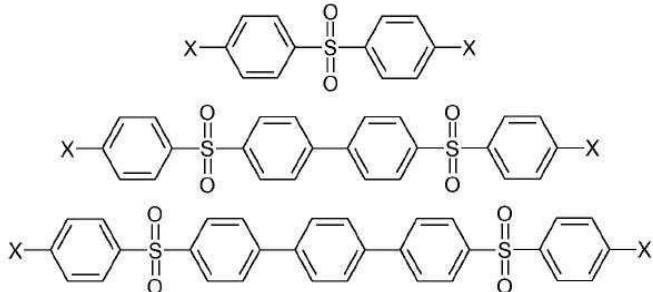
[0177]

[0178] (R은 수소, 할로겐, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스

포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, i는 0, 1, 2, 3 또는 4임).

[0179] 분자(IV)에서, 바람직하게 n 및 m은 독립적으로 0, 1 또는 2이고, 더 바람직하게 n 및 m은 0 또는 1이다. 또한, X는 바람직하게 F 및 Cl 중에서 선택된다. 또한, 바람직하게 R은 독립적으로 수소 및 할로겐으로 이루어진 군에서 선택되며, 더 바람직하게 모든 R'는 수소이다.

[0180] 본 발명에 따르면, 위에 언급한 "분자(IV)"는 특히 하기 분자들 중의 하나일 수 있다:



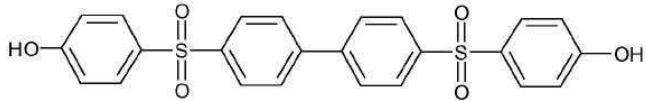
[0181] [0182] 분자들에서, X는 동일하거나 상이할 수 있으며, 염소, 불소, 브롬 및 요오드 중에서 선택되는 임의의 할로겐 원자이다. 위의 구조는 전술한 Ri와 유사한 기에 의해 치환될 수도 있다.

[0183] 다시 말해서, 분자(IV)는 디할로디페닐 살폰, 이를테면 4,4'-디클로로디페닐 살忪, 4,4'-디플루오로디페닐 살忪, 4,4'-디브로모디페닐 살忪 및 4,4'-디요오드디페닐 살忪, 또는 혼합 유도체일 수 있다. 가장 바람직한 방향족 디할로화합물은 4,4'-디클로로디페닐 살忪 및 4,4'-디플루오로디페닐 살忪이다.

[0184] 본 발명의 목적상, 방향족 디하이드록시 단량체는 단량체(M-1) 및 (M-4)와 중합하기에 적합한 임의의 방향족 디하이드록시 단량체를 가리키고자 한다.

[0185] 방향족 디하이드록시 단량체는 단량체(M-1) 및 (M-4)와 중합하기에 적합한 방향족 디하이드록시 단량체의 비제한적 예는 4,4'-바이페놀, 하이드로퀴논, 레조시놀, 3,3'-바이페놀, 2,4'-바이페놀, 2,3'-바이페놀, 3,4'-바이페놀, 2,6 디하이드록시나프탈렌, 2,7-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 1,4-디하이드록시나프탈렌, 4,4'-(사이클로펜틸리덴)디페놀; 4,4'-(3,3,5-트리메틸사이클로펜틸리덴)디페놀; 4,4'-(사이클로헥실리덴)디페놀; 4,4'-(3,3-디메틸사이클로헥실리덴)디페놀; 4,4'-(3,3,5-트리메틸사이클로헥실리덴)디페놀; 4,4'-(메틸사이클로헥실리덴)디페놀; 4,4'-비스(3,5-디메틸)디페놀, 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥산; 4,4-비스(4-하이드록시페닐)헵탄; 2,4'-디하이드록시디페닐메탄; 비스(2-하이드록시페닐)메탄; 비스(4-하이드록시페닐)메탄; 비스(4-하이드록시-5-니트로페닐)메탄; 비스(4-하이드록시-2,6-디메틸-3-메톡시페닐)메탄; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄; 1,2-비스(4-하이드록시페닐)에탄; 1,1-비스(4-하이드록시-2-클로로페닐)에탄; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(흔히, 비스페놀 A로 알려져 있음); 2,2-비스(3-페닐-4-하이드록시페닐)프로판; 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판; 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판; 3,5,3',5'-테트라클로로-4,4'-디하이드록시페닐프로판; 2,4'-디하이드록시페닐 살忪; 디하이드록시 나프탈렌, 2,6-디하이드록시 나프탈렌; C 1-3 알킬-치환된 레조시놀; 2,2-비스-4-하이드록시페닐)부탄; 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)-2-메틸부탄; 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)사이클로헥산; 비스-(4-하이드록시페닐); 비스-(4-하이드록시페닐)설파이드; 2-(3-메틸-4-하이드록시페닐)-2-(4-하이드록시페닐)프로판; 2-(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)-2-(4-하이드록시페닐)프로판; 2-(3-메틸-4-하이드록시페닐)-2-3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)프로판; 비스-(3,5-디메틸페닐-4-하이드록시페닐)메탄; 1,1-비스-(3,5-디메틸페닐-4-하이드록시페닐)에탄; 2,2-비스-(3,5-디메틸페닐-4-하이드록시페닐)프로판; 2,4-비스-(3,5-디메틸페닐-4-하이드록시페닐)-2-메틸부탄; 3,3-비스-(3,5-디메틸페닐-4-하이드록시페닐)헵탄; 1,1-비스-(3,5-디메틸페닐-4-하이드록시페닐)사이클로펜탄; 1,1-비스-(3,54-디메틸페닐-4-하이드록시페닐)사이클로헥산, 비스-(3,5-디메틸페닐-4-하이드록시페닐)설파이드, 3-(4-하이드록시페닐)-1,1,3-트리메틸린단-5-올, 1-(4-하이드록시페닐)-1,3,3-트리메틸린단-5-올, 및 이들의 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시 또는 할로겐 치환된 유도체이다.

[0186] (Q-1) 유형 구조를 갖는 폴리(아릴에테르살忪) 중합체의 한 바람직한 방향족 디올(D)은 화학식(D-1)을 따른다:



(D-1)

[0187]

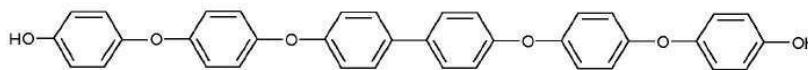
(Q-2) 유형 구조를 갖는 폴리(아릴에테르설폰) 중합체의 한 바람직한 방향족 디올(D)은 화학식(D-2)을 따른다:



(D-2)

[0189]

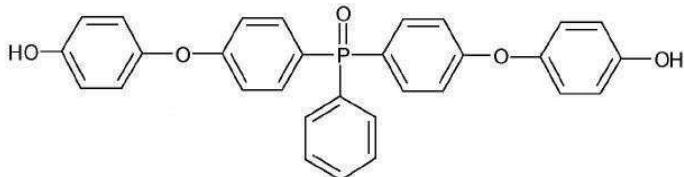
(Q-3) 유형 구조를 갖는 폴리(아릴에테르설폰) 중합체의 한 바람직한 방향족 디올(D)은 화학식(D-3)을 따른다:



(D-3)

[0191]

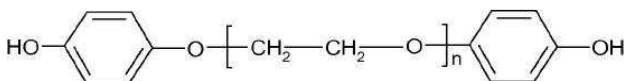
(Q-4) 유형 구조를 갖는 폴리(아릴에테르설폰) 중합체의 한 바람직한 방향족 디올(D)은 화학식(D-4)을 따른다:



(D-4)

[0193]

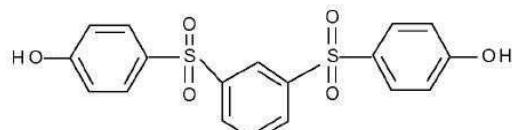
(Q-5) 유형 구조를 갖는 폴리(아릴에테르설폰) 중합체의 한 바람직한 방향족 디올(D)은 화학식(D-5)을 따른다:



(D-5)

[0195]

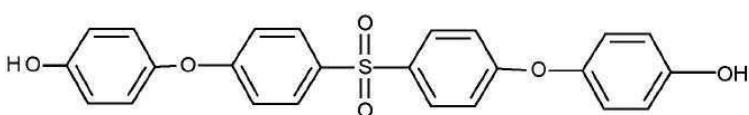
(Q-6) 유형 구조를 갖는 폴리(아릴에테르설폰) 중합체의 한 바람직한 방향족 디올(D)은 화학식(D-6)을 따른다:



(D-6)

[0197]

(Q-6) 유형 구조를 갖는 폴리(아릴에테르설폰) 중합체의 한 바람직한 방향족 디올(D)은 화학식(D-7)을 따른다:



(D-7)

[0199]

본 발명의 또 다른 구현예에서, 상이한 구현예들 내에서 폴리(아릴에테르설폰) 중합체는 방향족 디올(D)과 상이한 방향족 디올(D1)로부터 유도된 반복 단위를 더 포함할 수 있다. 방향족 디 할로화합물(IV)과 중합할 수 있는 모든 방향족 디올은 방향족 디올(D1)로 사용하기에 적합하다. 이러한 방향족 디올(D1)의 비제한적 예는 4,4'-바이페놀 (즉, 4,4'-디하이드록시바이페닐), 비스페놀 A, 4,4'-디하이드록시-디페닐설폰(비스페놀 S로도 알려져 있음), 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시-디페닐에테르, α, α'-비스-(4-하이드록시페닐)-p-디이소프로필벤젠, 1,4-비스(4-하이드록시페녹시)벤젠이다.

[0201]

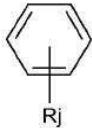
4,4'-디 할로디페닐설폰(특히, 4,4'-디클로로디페닐설폰)으로부터 유도된 반복 단위와, 위에 상술한 바와 같은 화학식(D-1), (D-2), (D-3), (D-4), (D-5), (D-6) 및 (D-7)을 따르는 분자들로 이루어진 군에서 선택된 방향족 디올(D)로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 폴리(아릴에테르설폰) 중합체가 특히 바람직하다.

[0202] 4,4'-디할로디페닐설폰(특히, 4,4'-디클로로디페닐설폰)으로부터 유도된 반복 단위와, 위에 상술한 바와 같은 화학식(D-6)을 따르는 방향족 디올(D)로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 폴리(아릴에테르설폰) 중합체가 가장 바람직하다.

[0203] 본 발명은 또한 일반 화학식(III)을 갖는 방향족 디올(D)에 관한 것이다:



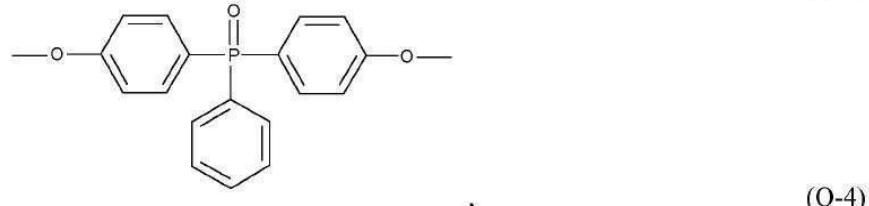
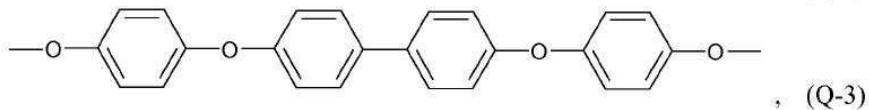
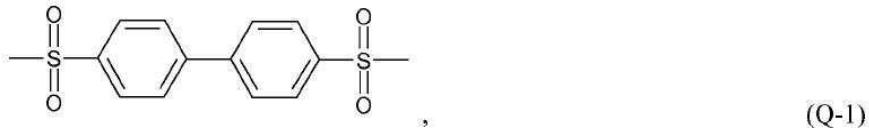
[0205] 화학식에서, Ar¹ 및 Ar²는 서로 동일하거나 상이하며, 하기 화학식의 방향족 모이어티이고,



[0206]

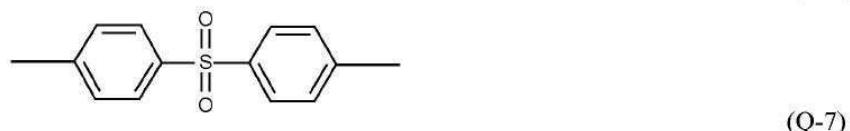
[0207] (화학식에서, R은 수소, 할로겐, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 에테르, 티오에테르, 카복실산, 에스테르, 아미드, 이미드, 알칼리 또는 알칼리토 금속 설포네이트, 알킬 설포네이트, 알칼리 또는 알칼리토 금속 포스포네이트, 알킬 포스포네이트, 아민 및 4차 암모늄으로 이루어진 군에서 선택되고, j는 0, 1, 2, 3 또는 4임)

[0208] Q는 하기 구조식 (Q-1), (Q-2), (Q-3), (Q-4), (Q-5), (Q-6) 및 (Q-7)



[0209]

[0210] (화학식에서, 서로 동일하거나 상이한 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 H, 적어도 1개의 할로겐 원자에 의해 임의로 치환되는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 아랄킬기 및 아릴기 중에서 독립적으로 선택되고; n은 0, 1, 2, 3, 4, 5 또는 6임)



[0211]

[0212] 중에서 선택되는 기이다.

[0213] 분자(III)에서, 바람직하게 R은 수소 및 할로겐으로 이루어진 군에서 선택되며, 더 바람직하게 모든 R은 수소이

다.

[0214] 본 발명의 바람직한 방향족 디올(D)은 위에 상술한 바와 같은 화학식(D-3) 및 (D-6)을 따르는 방향족 디올이다.

[0215] 본 발명의 목적상, 방향족 디카복실산 단량체는 단량체(M-1) 및 (M-3)와 중합할 수 있는 임의의 방향족 디카복실산 단량체를 가리키고자 한다.

[0216] 단량체(M-1) 및 (M-3)와 중합할 수 있는 임의의 방향족 디카복실산 단량체의 비제한적 예는 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈 디카복실산, 3,6-나프탈 디카복실산, 1,5-나프탈 디카복실산, 2,5-나프탈 디카복실산, 2,7-나프탈 디카복실산, 1,4-나프탈 디카복실산, 4,4'-디카복시바이페닐, 및 이들의 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시 또는 할로겐 치환된 유도체이다.

[0217] 본 발명의 목적상, 방향족 하이드록시카복실 단량체는 단량체(M-1), (M-3) 및 (M-4)와 중합할 수 있는 임의의 하이드록시카복실산 단량체를 가리키고자 한다.

[0218] 단량체(M-1), (M-3) 및 (M-4)와 중합할 수 있는 임의의 하이드록시카복실산 단량체의 비제한적 예는 p-하이드록시벤조산, 5-하이드록시이소프탈산, m-하이드록시벤조산, o-하이드록시벤조산, 4'하이드록시페닐-4-벤조산, 3'-하이드록시페닐-4-벤조산, 4'하이드록시페닐-3-벤조산, 2,6-하이드록시나프탈산, 3,6-하이드록시나프탈산, 3,2-하이드록시나프탈산, 1,6-하이드록시나프탈산, 2,5-하이드록시나프탈산, 및 이들의 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시 또는 할로겐 치환된 유도체이다.

[0219] 본 발명의 목적상, 카보네이트 단량체는 단량체(M-1) 및 (M-3)와 중합할 수 있는 임의의 카보네이트 단량체를 가리키고자 한다.

[0220] 카보네이트 단량체는 카보닐 할라이드, 카보네이트 에스테르 또는 할로포메이트일 수 있다. 본원에서 사용될 수 있는 카보닐 할라이드는 카보닐 브로마이드, 카보닐 클로라이드(포스겐으로도 알려져 있음), 및 이들의 혼합물이다. 본원에서 사용될 수 있는 카보네이트 에스테르의 비제한적 예는 특히 디페닐 카보네이트, 디-(할로페닐) 카보네이트, 이를테면 디-(클로로페닐) 카보네이트, 디-(브로모페닐) 카보네이트, 디-(트리클로로페닐) 카보네이트, 디-(트리브로모페닐) 카보네이트 등; 디-(알킬페닐) 카보네이트, 이를테면 디(톨릴) 카보네이트 등; 디-(나프틸) 카보네이트, 디-(클로로나프틸) 카보네이트, 폐닐 톨릴 카보네이트, 클로로페닐 클로로나프틸 카보네이트 등, 또는 이들의 혼합물이다. 적합한 할로포메이트로는, 특히 이가 폐놀의 비스-할로포메이트(하이드로퀴논의 비스클로로포메이트 등) 또는 글리콜(에틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 등의 비스할로포메이트)이 있다.

[0221] 본 발명에 따른 수 있는 단량체(M)로부터 제조되는 중합체의 비제한적 예는: 폴리(아릴에테르설폰), 이를테면 폴리(바이페닐 에테르 설폰), 폴리페닐설폰, 폴리(아릴에테르케톤), 이를테면 폴리(에테르에테르케톤), 폴리아릴렌 중합체, 이를테면 폴리(페닐렌), 폴리(나프틸렌), 폴리(안트릴렌), 폴리(페난트릴렌), 폴리(테트라세닐렌), 폴리(트리페닐릴렌), 폴리(페닐렌), 및 폐릴레닐렌, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리아미드, 에폭시 수지이다.

[0222] 본 발명의 중합체의 수평균 분자량은 유리하게 500 이상, 바람직하게는 5,000 이상, 더 바람직하게는 10,000 이상이다. 또한, 본 발명의 중합체의 수평균 분자량은 유리하게 40,000 이하, 바람직하게는 35,000 이하, 더 바람직하게는 30,000 이하이다.

[0223] 본 발명은 또한 본 발명의 중합체 중 적어도 1종, 및 적어도 1종의 다른 성분을 함유하는 중합체 조성물에 관한 것이다. 특히 상기 선택적 성분은 동일한 종류의 중합체이거나, 또는 다른 중합체, 이를테면 폴리비닐피롤리돈 및 폴리에틸렌 글리콜일 수 있다. 상기 선택적 성분은 또한 비중합체성 성분, 이를테면 용매, 충전재, 윤활제, 몰드 이형제, 대전방지제, 난연제, 방담제(anti-fogging agent), 매트화제, 안료, 염료 및 형광 증백제일 수 있다.

[0224] 이러한 중합체 조성물의 한 예는 막(membrane) 제조에 적합한 도프 용액이다.

[0225] 본 발명에 따른 조성물에 존재하는 중합체는 위에 상술한 바와 같은 그의 모든 구현예에서 본 발명에 따른 중합체와 동일한 특성들을 가진다.

[0226] 중합체 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로, 중합체를 유리하게는 1 중량% 초과, 더욱더 바람직하게는 50 중량% 초과, 가장 바람직하게는 90 중량% 초과로 포함한다.

[0227] 본 발명의 중합체 또는 중합체 조성물을 예컨대 몰딩(사출 성형, 압출 성형), 칼렌더링, 또는 압출법을 통해 원

하는 형상의 물품으로 제조할 수 있다.

[0228] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 본 발명의 종합체 또는 종합체 조성물은 막, 구체적으로는 미세여과, 한외여과에서 역 삼투압(RO)에 이르는 전체 범위의 여과 스펙트럼을 위한 등방성 및 이방성의 다공성 중공 섬유 및 플랫 시트 막을 제조하는데 사용된다.

[0229] 본 발명에 따른 막은 통상 알려져 있는 막 제조 방법들 중 임의의 방법을 이용하여, 예를 들면, 용액 캐스팅법 또는 용액 스피닝법을 통해 제조가능하다.

[0230] 본 구현예의 일 특정 양태에서, 조성물에 존재하는 종합체는 폴리(아릴에테르설폰) 종합체이며, 다른 성분은 또 다른 폴리(아릴에테르설폰) 종합체일 수 있다. 상기 다른 성분은 또한 폴리(아릴에테르설폰) 종합체 외의 종합체, 이를테면 폴리비닐피롤리돈 및 폴리에틸렌 글리콜일 수 있다. 상기 다른 성분은 또한 비중합체성 성분, 이를테면 용매, 충전재, 윤활제, 몰드 이형제, 대전방지제, 난연제, 방답제, 매트화제, 안료, 염료 및 형광 증백제일 수 있다.

[0231] 종합체 조성물에 대해 일반적으로 제공된 모든 정의 및 선호 사항들은 적어도 1종의 폴리(아릴에테르설폰) 종합체를 포함하는 폴리(아릴에테르설폰) 종합체에도 적용된다.

[0232] 본 발명은 또한 전술한 바와 같은 종합체 또는 전술한 바와 같은 종합체 조성물을 포함하는 물품에 관한 것이다.

[0233] 본 발명에 따른 물품에 포함되는 종합체 및 종합체 조성물은 위에 상술한 바와 같은 그의 모든 구현예에서 본 발명에 따른 종합체 및 종합체 조성물과 각각 동일한 특성들을 가진다.

[0234] 본 발명에 따른 물품의 비제한적 예는: 물 또는 다른 유체를 압력 하에 이송하는데 사용되는 일련의 파이프, 부속품(fitting), 다기관 및 밸브를 비롯한 배관 시스템; 의료 기기 또는 기기의 부품(핸들, 관찰용 안경), 의료 과정(이를테면, 마취)에서 사용되는 화학물질을 다루거나 분주시키는 의료 장비의 구성부재, 스텁, 방사선, 효소 세정제 및/또는 화학물질 세정제를 사용하여 세정 및 살균시켜야 하는 모든 이러한 기기를 유지하는데 사용되는 케이스 및 트레이; 뜨거운 음료수 저장 용기 및 아기 우유병을 비롯한, 식품 및 음료 용기; 우유 및 다른 유제품을 수거 또는 이송시키는데 사용되는 배관계의 구성부재; 깔때기; 여과 장치 및 다른 실험실 장비; 멤버레인이 있다.

[0235] 물품은 바람직하게 막이다. 본 발명의 목적상 적합한 막으로는, 비제한적으로, 등방성 또는 이방성 막, 다공성 또는 비-다공성 막, 복합 막, 또는 대칭 또는 비-대칭 막이 있다. 이를 막은 평판 구조, 요철형 구조(이를테면, 요철형 시트), 관형 구조 또는 중공형 섬유 형태일 수 있다.

[0236] 막의 응용분야에 대한 비제한적 예로, 수(水) 정제, 폐수 처리, 약제 생산, 혈액 정제(특히, 혈액 투석) 및 다양한 산업 공정 분리, 이를테면 식품 및 음료수 처리, 전해 도장용 도료 회수 및 가스 분리가 있다.

[0237] 본 발명의 특정의 일 구현예에서, 물품은 전술된 바와 같은 폴리(아릴에테르설폰) 종합체 또는 전술된 바와 같은 폴리(아릴에테르설폰) 종합체 조성물을 포함한다.

[0238] 본 발명에 따른 물품에 포함되는 폴리(아릴에테르설폰) 종합체 및 폴리(아릴에테르설폰) 종합체 조성물은 위에 상술한 바와 같은 그의 모든 구현예에서 본 발명에 따른 폴리(아릴에테르설폰) 종합체 및 폴리(아릴에테르설폰) 종합체 조성물과 각각 동일한 특성들을 가진다.

[0239] 본원에 참조로 통합된 모든 특허, 특허출원 및 공개문헌의 개시물이 용어를 불명확하게 만들 수 있는 범위까지 본 출원의 명세서와 대립하면, 본 명세서가 우선한다.

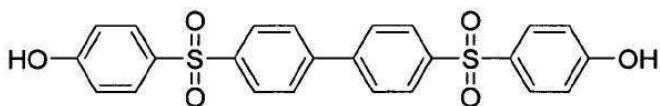
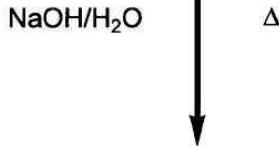
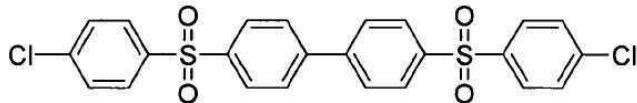
도면의 간단한 설명

[0240] 도 1은 비스페놀 S 화합물에 대한 구불선량반응곡선(sigmoid dose response curve)을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0241] 이제 본 발명을 하기 실시예들을 참조로 더 상세히 설명하기로 하되, 실시예들의 목적은 예시적인 것일 뿐, 본 발명의 범주를 제한하고자 함이 아니다.

[0242] 실시예 1: 디올(D-1)의 제조: 하이드록시설폰바이페닐(HSB)

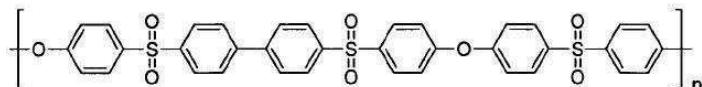
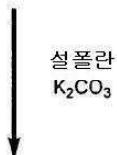
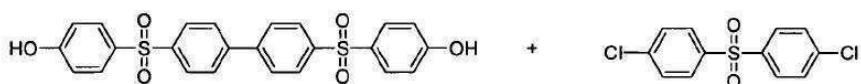


[0243]

[0244] 1L용 압력-반응기에, 125.85g의 클로로설폰바이페닐을 넣은 후, 503.4g의 물에 용해된 수산화나트륨(43.29) 수용액을 넣었다. 반응기를 175 rpm으로 교반하면서 250 내지 285°C까지 가열하였다. 반응기에 900 내지 1000 psi의 압력이 발생하였다. 반응 혼합물을 같은 온도에서 1시간 동안 유지한 후, 실온까지 급랭시켰다. 반응 혼합물을 500g의 물로 희석시킨 후, 여과시켰다. 여과된 용액을 조심스럽게 고농도 HCl을 사용하여 pH가 2 미만이 될 때까지 교반하면서 산성화하였다. 산이 첨가되자 중질 백색 침전물이 형성되었으며, 교반 조작을 15분 동안 지속하였다. 조 생성물을 여과시키고, 중성이 될 때까지 탈이온수를 사용하여 반복적으로 세척하였다. 120°C 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 조 생성물의 수율은 98%를 초과하였다. 수율 80%로 메탄올로부터 결정화시킴으로써 정제(LC에 의해 99% 초과)시켰다. ¹H NMR(mp - 254°C, DSC)로 구조를 확인하였다.

[0245]

실시예 2: 하이드록시설폰바이페닐 및 4,4'-디클로로디페닐설폰(DDPS)의 중축합



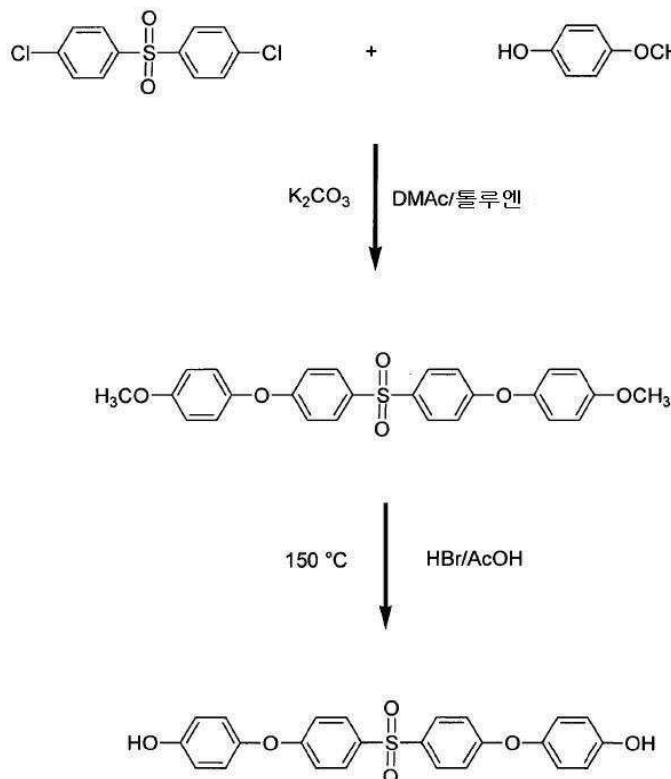
[0246]

[0247] 250ml용 4구 환서 플라스크에, 25.0g의 HSB, 15.62g의 4,4'-디클로로디페닐설폰, 7.62g의 포테슘 카보네이트(평균 입도 32 μm), 85.12g의 무수 셀폴란, 및 28g의 클로로벤젠을 넣었다. 반응기에는 오버헤드 기계식 교반기, 질소 딥-튜브, 열전대, 및 개조형(modified) 바렛 트랩/응축기가 구비되어 있다. 반응기 내용물들을 질소로 30분 동안 퍼지하였다. 온도가 215 내지 220°C까지 올랐으며, 물과 클로로벤젠을 트랩에 모았다. 반응 혼합물이 눈에 띄게 점성 상태로 될 때까지 해당 온도에 두었다. 27g의 염화메틸을 30분이 넘게 반응 혼합물에 버블 처리하였다. 중합체 반응 혼합물을 셀폴란 및 NMP로 희석시킨 후 여과시켜 반응 염들을 제거하였다. 여과된 중합체 용액을 10x 메탄올로 응고시키고 나서, 뜨거운 물로 재슬러리화하고, 120°C 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. Mw(GPC): ASTM D5296을 이용하여 겔-투과 크로마토그래피(GPC)를 통해 측정하고, 폴리스티렌 표준에 맞추

어 눈금을 매겼을 때 중량 평균분자량(M_w)이 39,000 달톤이었다. - Tg(DSC) : ASTM D3418에 따라, DSC를 통해 측정한 결과 유리전이온도(Tg)는 271°C였다.

[0248]

실시예 3: 디올(D-7)의 제조: 비스-4-하이드록시디페닐설폰(HPS)



[0249]

A. 비스(4-메톡시페녹시)디페닐설폰(MPS)의 제조

[0250]

오버헤드 기계식 교반기, 질소 입구, Dean-Stark 트랩/응축시가 구비된 2L용 4구 환저 플라스크에, 4,4'디클로로디페닐설폰(132.18g), 4-메톡시페놀(115.62g), 무수 포세슘 카보네이트(160.00g)를 넣었다. 플라스크에 DMAc(500g) 및 툴루엔(460g)을 넣었다. 교반을 시작하고, 반응 혼합물을 21시간 동안 가열하여 환류(150°C)시키고, 물을 트랩에 모았다. 반응 온도를 160°C까지 높이고, 반응이 완료될 때까지 15시간 동안 이 온도에 유지하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 생성물을 탈이온수로 침전시켰다. 점성을 띠는 침전 고형물을 염화메틸렌에 용해시키고, 탈이온수로 2회 추출하였다. 염화메틸렌 용액을 무수 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과한 후, 활성 탄소를 사용하여 처리하였다. 증류법으로 용매를 제거하고, 생성물을 진공 오븐에서 건조시켰다. 조 생성물의 수율은 85%(mp - 107°C, DSC)인 것으로 산출되었다. GC-MS로 구조를 확인하였다. HPLC를 통해 정해진 순도는 95%였다.

[0252]

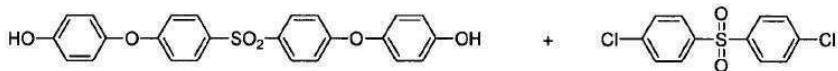
B. MPS의 탈메틸화

[0253]

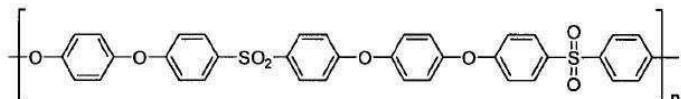
48% HBr(149.0g) 및 빙초간(63g)을 사용하여 MPS(40.0g)을 16시간 동안 가열하여 환류시켜 탈메틸화에 영향을 미치도록 하였다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 밤새 방치하여 침전물이 생기도록 하였다. 침전물을 여과시키고, 중성 pH로 될 때까지 탈이온수를 사용하여 반복적으로 세척하였다. 90°C 진공 오븐에서 건조시키고, 아세톤 및 활성 탄소로부터 재결정화/탈색시켰다. HPLC를 통해 정해진 순도는 98.2%였다. NMR 및 LC-MS로 단량체 구조를 확인하였다. DSC mp - 195°C.

[0254]

실시예 4: 비스-4-하이드록시페녹시디페닐설�onium(HPS) 및 4,4'-디클로로디페닐설�onium(DCDPS)의 중축합



K_2CO_3
설플란

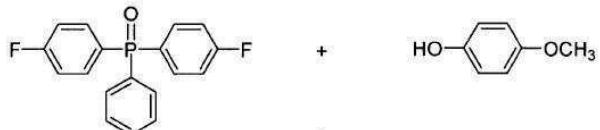


[0255]

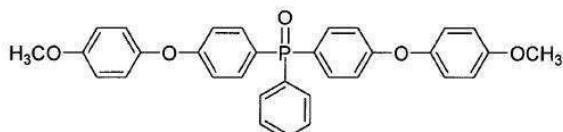
[0256] 질소 딥-튜브, 열전대, 오버헤드 기계식 교반기, Dean-Stark 트랩 겸 응축기가 구비된 250ml용 4구 환저 플라스크에, HPS 단량체(19.81g), DCDPS(13.07g), 무수 포세슘 카보네이트(6.64g) 및 설플란 (87.6g)을, 질소 하에, 넣었다. 온도를 210°C까지 높이고, 반응 혼합물이 점성 상태로 될 때까지 동일 온도에 12시간 동안 두었다. 물이 트랩에 모아졌다. 염화메틸을 사용하여 대략 1 g/min의 유량으로 30분 동안 버블 처리하였다. 반응 혼합물을 설플란/NMP로 희석시킨 후 여과시켜 반응 염들을 제거하였다. 고속 교반되는 메탄올로 응고시킨 후 130°C 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 중합체를 회수하였다. $M_w(GPC)$: ASTM D5296을 이용하여 겔-투과 크로마토그래피 (GPS)를 통해 측정하고, 폴리스티렌 표준에 맞추어 눈금을 매겼을 때 중량 평균분자량(M_w)이 64,000 달톤이었다. - $T_g(DSC)$: ASTM D3418에 따라, DSC를 통해 측정한 결과 유리전이온도(T_g)는 203°C였다.

[0257]

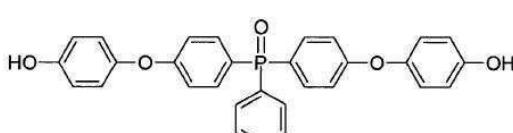
실시예 5: 디올(D-4)의 제조: 비스-4-하이드록시페녹시페닐포스핀 옥사이드(HPPPO)의 제조



K_2CO_3
 Δ
DMAc/톨루엔



$HBr/AcOH$
 $150\text{ }^\circ C$



[0258]

A. 비스-(메톡시페녹시)페닐포스핀 옥사이드(MPPPO)의 제조

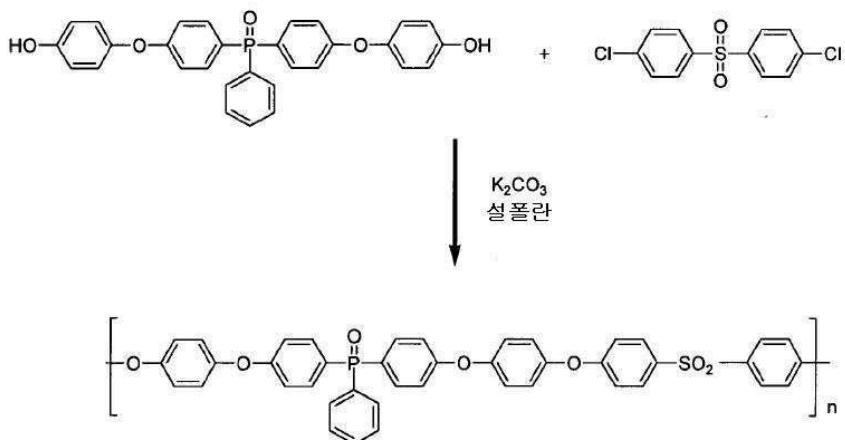
[0259] 질소 딥-튜브, 열전대, 오버헤드 기계식 교반기, Dean/Stark 트랩/응축기가 구비된 1L용 4구 환저 플라스크에, 비스(4-플루오로페닐)페닐 포스핀 옥사이드(72.05g), *p*-메톡시페놀(57.88g), 무수 포테슘 카보네이트(80.00g),

DMAc(140.55g) 및 툴루엔(225g)을 넣었다. 반응 혼합물을 교반하고, 가열하여 환류시켰다. 물이 트랩에 모아졌다. 반응이 완료될 때까지 온도를 서서히 160°C까지 높였다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 여기에 400g의 탈이온수를 첨가한 후, 여과시켜, "점성을 띠는" 조 생성물을 회수하였다. 조 생성물을 염화메틸렌에 용해시키고, 탈이온수로 추출하였다. 유기층을 무수 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 활성 탄소로 처리한 후, 여과시키고, 용매를 중류시켜, 호박색의 고형물을 85%의 수율로 수득하였다(순도(HPLC) - 88%, mp - 60°C, DSC).

[0261] B. 비스-(하이드록시페녹시)페닐포스핀 옥사이드(HPPPO)의 제조

디메틸화가 완료될 때까지, MPPPO(100.0g)를 환류 조건에서 48% HBr와 빙조산(210g)의 혼합물로 처리하였다. 실온까지 냉각시키자, "점성을 띠는" 조 생성물이 침전되었다. 산성층을 기울여 따라 버리고, 조 생성물을 아세톤으로 용해시켰다. 아세톤 용액을 100g의 탈이온수와 함께 교반시키자, 회백색 고형물이 산출되었다. 상기 고형물을 여과시키고, 중성 상태로 될 때까지 탈이온수로 반복적으로 세척시켰다. 고형물을 아세톤에 재용해시키고, 무수 황산마그네슘 상에서 건조하고, 활성 탄소로 처리하였다. 아세톤 부피를 감소시키고, 용액이 약간 탁하게 되면서 결정화될 수 있을 때까지 따뜻한 탈이온수를 첨가하였다. 백색 침전물을 여과시키고, DMSO/메탄올 혼합물로 79% 수율까지 더 정제시켰다(순도 - 96.3%, HPLC, mp - 270°C, DSC). $^1\text{H-NMR}$ 및 LC-MS로 구조를 확인하였다.

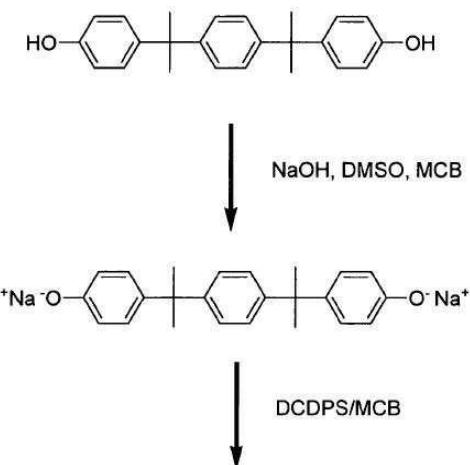
[0263] 실시예 6: 비스-4-하이드록시페녹시페닐포스핀 옥사이드(HPPPO) 및 4,4'-디클로로디페닐설폰(DCDPS)의 중축합



[0264]

오버헤드 기계식 교반기, 질소 딥-튜브, 열전대, 및 Dean-Stark 트랩/응축기가 구비된 250mL용 4구 환저 플라스크에, HPPPO(20.63g), DCDPS(11.64g), 무수 포테슘 카보네이트(5.95g) 및 셀폴란(81.64g)을 넣었다. 온도를 210°C까지 높이고, 용액이 점성 상태로 될 때까지 동일 온도에 두었다. 염화메틸(30g)을 30분 넘게 버블 처리함으로써 중합반응을 종결시켰다. 반응 혼합물을 셀폴란/NMP(40/60 w/w)의 혼합물로 희석시킨 후 여과시켜 반응염들을 제거하였다. 고속 교반되는 메탄올로 응고시켜 중합체를 단리시켰다. 응고물을 뜨거운 물로 2회 재슬러리화하고 나서, 메탄올로 세정하고, 130°C 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. $M_w(GPC)$: ASTM D5296을 이용하여 겔-투과 크로마토그래피(GPC)를 통해 측정하고, 폴리스티렌 표준에 맞추어 눈금을 매겼을 때 중량 평균분자량(M_w)이 77,000 달톤이었다. - $T_g(DSC)$: ASTM D3418에 따라, DSC를 통해 측정한 결과 유리전이온도(T_g)는 211°C였다.

[0266] 실시예 7: α, α'-비스(4-하이드록시페닐)-1,4-디이소프로필벤젠(비스페놀 P) 및 4,4'-디클로로디페닐설폰(DCDPS)의 중축합

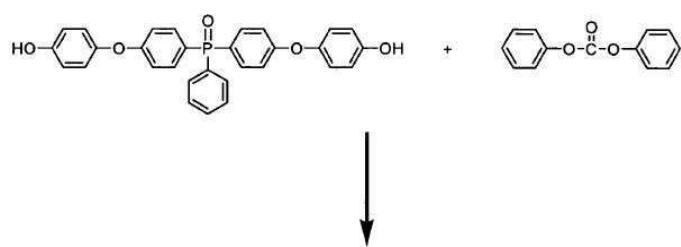


[0267]

[0268] 질소 딥-튜브, 오버헤드 기계식 교반기, Vigreux 컬럼 상부에 개조형 바렛-트랩/응축기가 구비된 500ml용 4구 환저 플라스크에, 비스페놀 P(69.29g), 클로로벤젠(194g) 및 DMSO(150.36g)를 넣었다. 반응기에 31.08g의 수산화나트륨 수용액(~50%)을 천천히 첨가하였다. 환류될 때까지 온도를 높이고, 트랩으로부터 물을 수거/제거함으로써 반응 내용물을 탈수시켰다. 물이 모두 제거된 후에는, 온도를 155°C까지 높였다. DDPS(57.43g) 및 클로로벤젠(57.43g)의 고온 용액을 반응기에 천천히 첨가하였다. 용액이 점성 상태로 될 때까지 중합 반응을 170°C에서 진행시켰다. 반응 혼합물을 클로로벤젠으로 희석시킨 후 120°C까지 냉각시켰다. 교반과 함께 염화메틸로 20분 동안 벼를 처리하였다. 효율적인 종료를 확실히 하기 위해, 소량의 추가 수성 부식제(aqueous caustic)를 첨가할 수 있으며, 이어서 염화메틸을 첨가할 수 있다. 중합체 반응 혼합물을 클로로벤젠으로 희석시키고, 옥살산으로 산성화 처리하고, 여과시켜 반응 염들을 제거하였다. 중합체 용액을 고속 교반되는 메탄올로 응고시켰다. 회수된 중합체를 메탄올로 2회 재슬러리화하고 나서, 여과시키고, 130°C 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. **M_w(GPC)**: ASTM D5296을 이용하여 겔-투과 크로마토그래피(GPS)를 통해 측정하고, 폴리스티렌 표준에 맞추어 눈금을 매겼을 때 중량 평균분자량(M_w)이 58,000 달톤이었다. - **T_g(DSC)** : ASTM D3418에 따라, DSC를 통해 측정한 결과 유리전이온도(T_g)는 184°C였다.

[0269]

실시예 8: 비스-4-하이드록시페닐포스핀 옥사이드(HPPPO) 및 디페닐 카보네이트의 반응에 의한 폴리카보네이트 중합체



[0270]

[0271] 오버헤드 기계식 교반기 및 질소 딥-튜브가 구비된 500ml용 4구 환저 플라스크에, HPPPO(148.24g) 및 디페닐 카보네이트(71.59g)를 넣었다. 분말을 3회 고 진공압/질소 퍼지 사이클로 처리하였다. 균질 용융물이 얻어질 때까지, 천천히 교반하면서, 180°C 고온 오일 배쓰를 사용하여 반응기를 가열하였다. 수산화 4차 암모늄(0.007g)에 이어, 촉매량의 수산화나트륨을 도입하였다. 온도를 210°C까지 높이고, 부산물인 폐놀을 진공증류시켰다. 효율적인 폐놀 증류를 유지하기 위해 온도 및 진공압을 높여도 된다. 점성 용융물이 얻어지면, 완전 진공압을 인가 하여도 되며, 중합 반응이 30분 내지 1시간 동안 진행되도록 한다. (냉각 후) 중합체를 염화메틸렌과 같은 적절

한 용매에 용해시키고, 메탄올과 같은 비-용매를 사용하여 응고시킴으로써 중합체를 회수할 수 있다.

[0272] **에스트로겐 수용체 α (ER α)에 대한 EC50(nM) 반응값 측정**

[0273] "EC50" 반응값은 GeneBLAzer[®] 베타락타마제 FLVHXJ 기법을 이용하는 GeneBLAzer[®] 세포-기반 핵 수용체 분석 기법을 이용하여 측정되며, 이러한 기법은 특히 미국특허 제5,955,604호에 기재되어 있으며, 그 전체 내용을 본원에 참조로써 통합하였다.

[0274] 단량체들(표 1 참조)을 7 내지 250000 nM의 농도로 100% DMSO에 용해시켰다.

[0275] ER- α -UAS-bla GripTiteTM 293개의 세포를 해동시킨 후, 분석용 배지(DMEM phenol red free, 2% CD-처리된 FBS, 0.1 mM NEAA, 1 mM의 피부르산 나트륨, 100 U/mL/100 μ g/mL Pen/Strep)에 625,000 세포/mL의 농도까지 재현탁 하였다. 4 μ L의 17-베타-에스트라디올(Estradiol)(대조군 활성물질 출발 농도, 10 nM)의 10x 연속 희석액 또는 본 발명의 단량체들(표 1 참조)을 384-well TC-처리된 분석용 접시(판)의 적절한 well들에 첨가하였다. 32 μ L의 세포 혼탁액(20,000 세포)을 각 well에 넣었다. 4 μ L의 분석용 배지를 모든 well에 넣고, 최종 분석용 부피를 40 μ L로 만들었다. 상기 접시를 37°C/5% CO₂ 습식 배양기 내에서 16 내지 24시간 동안 배양하였다.

InvitrogenTM에서 입수한 8 μ L의 1 μ M Substrate Loading Solution을 각 well에 넣고, 상기 접시를 2시간 동안 실온에서 배양하였다. 형광 물질 판독기(fluorescence plate reader)에서 접시를 판독하였다.

[0276] 각 세트의 데이터 포인트들에 다음과 같은 식들을 이용하였다.

[0277] (1) 배경-차감된 형광 (F1 = 형광 세기) :

$$F1_{\text{Sample}} - F1_{\text{Cell-Free Ctrl}}$$

[0279] (2) 방출비(배경 형광에 대해 수정된 값들을 이용함) :

[0280] 쿠마린 방출(Coumarin Emission)(460 nm) / 플루오레세인 방출(530 nm)

[0281] (3) 반응비 :

$$\text{방출비}_{\text{Compound}} / \text{방출비}_{\text{No Stim Ctrl}}$$

[0283] (4) 활성% - 활성물질 분석

$$(\text{반응비}_{\text{Compound}} - \text{반응비}_{\text{No Stim Ctrl}} / \text{반응비}_{\text{Full Stim Ctrl}} - \text{반응비}_{\text{No Stim Ctrl}}) * 100$$

[0285] IDBS의 XLfitTM 프로그램을 이용한 구불선량반응곡선(sigmoid dose response curve)에, 실험 데이터 점들을 맞추었다.

$$\frac{\text{반응비}}{\text{No Stim Ctrl}} = L + \frac{U-L}{1+\left(\frac{C}{x}\right)^{\text{Hill slope}}}$$

[0287] 비스페놀 S 화합물에 대한 그래프 곡선을 도 1에 나타내었다.

[0288] 실험 데이터를 표 1에 정리하였다.

표 1

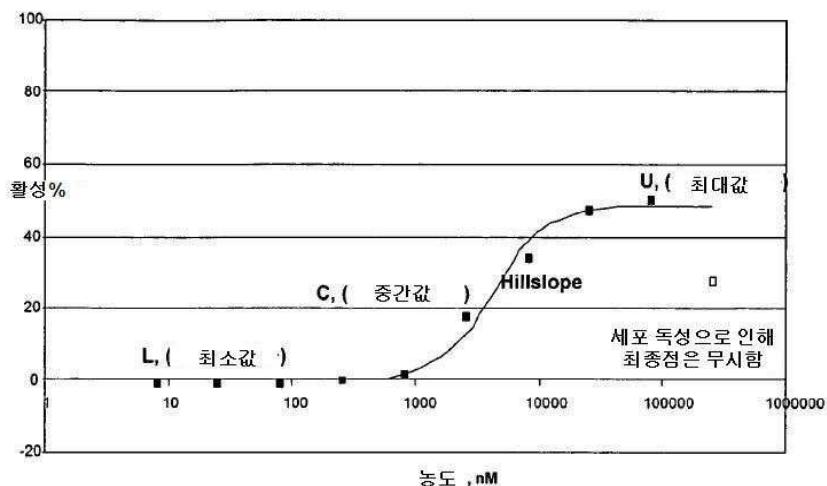
	EC50 (nM)	두 OH 기의 두 산소 원자들 사이의 원자간 거리(¹)
에스트라디올 E2	0.087	10.71
실시예 1 (HPS)	> 79100	17.03
실시예 3 (HBS)	> 79100	14.47
실시예 5 (HPPPO)	> 250000	16.48
BisP	> 25000	12.62
비스페놀 A	> 25000	9.23
비스페놀 S	4140	9.67

[0290]

¹) 디올 단량체의 OH기들의 두 산소 원자들 사이의 원자간 거리는 CS Chem3D Pro, 분자 모델링 및 분석 프로그램, 버전 7.0을 이용하여 구하였다. CS Chem3D Pro는 특히 원자간 거리 산출을 수행할 수 있는 모듈 패키지를 포함하여, 여러 파트를 가진 프로그램이다. 다음과 같은 단계들을 수행하였다: (1) 스크린 상의 공간 내 원자들의 배열을 전하는 방식으로 해당 단량체의 이미지를 작성하고, 분자 모델들의 여러 이미지로 표시하였다; (2) (양자역학이 아닌) "분자 동역학"을 이용하여 원자 위치들을 조절함으로써 해당 에너지를 산출하고 최저화시켰다; (3) 에너지 최저화 후, 두 OH기 사이의 O-O 원자간 거리를 측정하였다.

도면

도면1



C = 4140, Hillslope = 2.17 따라서, C가 EC50에 해당됨