



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0034760  
(43) 공개일자 2020년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 75/23 (2006.01) C08J 9/28 (2006.01)  
C08K 3/26 (2006.01) C08K 5/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08G 75/23 (2013.01)  
C08J 9/28 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7005049  
(22) 출원일자(국제) 2018년07월12일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2020년02월20일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/069009  
(87) 국제공개번호 WO 2019/016082  
국제공개일자 2019년01월24일

(30) 우선권주장  
17182259.6 2017년07월20일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
**바스프 에스이**  
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎬 38

(72) 발명자  
**베버 마틴**  
독일 67056 루드비히스하펜 칼-보쉬-슈트라쎬 38  
**말레츠코 크리스티안**  
독일 67056 루드비히스하펜 칼-보쉬-슈트라쎬 38  
**쇠닝 카이-우베**  
스위스 4002 바젤 클리백슈트라쎬 141

(74) 대리인  
**김진희, 김태홍**

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **설펜화 폴리아릴에테르설펜 및 이의 막**

**(57) 요약**

본 발명은 무엇보다도 하나 이상의 비-설펜화 방향족 디할로겐 설펜, 하나 이상의 설펜화 방향족 디할로겐 설펜 및 트리메틸하이드로퀴논을 포함하는 하나 이상의 방향족 디하이드록시 성분을 포함하는 반응 혼합물(R<sub>0</sub>)을 전환시키는 것에 의한 설펜화 폴리아릴렌 에테르 설펜 중합체(sP)의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명의 제조 방법에 의해 수득가능한 설펜화 폴리아릴렌 에테르 설펜 중합체(sP) 및 막(M)에서의 이의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 설펜화 폴리아릴렌 에테르 설펜 중합체(sP)를 포함하는 막(M) 및 막(M)의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08K 3/26* (2013.01)

*C08K 5/08* (2013.01)

*C08J 2381/06* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

설펜화 폴리아릴렌 에테르 설펜 중합체(sP)의 제조 방법으로서,

I) 성분으로서,

(A1) 성분 (A1) 및 (A2)의 몰%의 합계 기준으로 75 내지 99.5 몰%의 하나 이상의 비-설펜화 방향족 디할로겐 설펜,

(A2) 성분 (A1) 및 (A2)의 몰%의 합계 기준으로 0.5 내지 25 몰%의 하나 이상의 설펜화 방향족 디할로겐 설펜,

(B1) 트리메틸하이드로퀴논을 포함하는 하나 이상의 방향족 디하이드록시 성분,

(C) 하나 이상의 탄산염 성분,

(D) 하나 이상의 비양성자성 극성 용매

를 포함하는 반응 혼합물(R<sub>0</sub>)을 전환시키는 단계

를 포함하는 설펜화 폴리아릴렌 에테르 설펜 중합체(sP)의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 성분 (A1)은 4,4'-디클로로디페닐 설펜 및 4,4'-디플루오로디페닐 설펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (A2)은 하나 이상의 디설펜화 방향족 디할로겐 설펜인 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (B1)은 성분 (B1)의 총량 기준으로 5 몰% 이상의 트리메틸하이드로퀴논을 포함하는 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (C)은 성분 (C)의 총 중량 기준으로 50 중량% 이상의 탄산칼륨을 포함하는 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (D)은 N-메틸피롤리돈, N-디메틸아세트아미드, 디메틸 설펜사이드 및 디메틸포름아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 제조 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득가능한 설펜화 폴리아릴렌 에테르 설펜 중합체(sP).

#### 청구항 8

막(M)에서의 제7항에 따른 설펜화 폴리아릴렌 에테르 설펜 중합체(sP)의 용도.

#### 청구항 9

제7항에 따른 설펜화 폴리아릴렌 에테르 설펜 중합체(sP)를 포함하는 막(M).

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 치밀 막 또는 다공성 막인 막(M).

**청구항 11**

제9항 또는 제10항에 있어서, 비대칭형인 막(M).

**청구항 12**

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 막(M)의 제조 방법으로서,

- i) 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP) 및 하나 이상의 용매를 포함하는 용액(S)을 제공하는 단계,
- ii) 용액(S)으로부터 하나 이상의 용매를 분리하여 막(M)을 수득하는 단계를 포함하는 막(M)의 제조 방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 하나 이상의 용매는 N-메틸피롤리돈, N-디메틸아세트아미드, 디메틸 설폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸락트아미드 및 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제조 방법.

**청구항 14**

제12항 또는 제13항에 있어서, 단계 i)에서 제공된 용액(S)은 용액(S)의 총 중량 기준으로 0.1 내지 30 중량% 범위의 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)를 포함하는 제조 방법.

**청구항 15**

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 ii)에서의 분리는 상 전환 공정에 의해 수행되는 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 무엇보다도 하나 이상의 비-설폰화 방향족 디할로겐 설폰, 하나 이상의 설폰화 방향족 디할로겐 설폰 및 트리메틸하이드로퀴논을 포함하는 하나 이상의 방향족 디하이드록시 성분을 포함하는 반응 혼합물(R<sub>G</sub>)을 전환시키는 것에 의한 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명의 제조 방법에 의해 수득가능한 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP) 및 막(M)에서의 이의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)를 포함하는 막(M) 및 막(M)의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체는 고성능 열가소성수지이고, 이는 높은 내열성, 양호한 기계적 특성 및 고유의 난연성을 특징으로 한다(E.M. Koch, H.-M. Walter, *Kunststoffe* 80 (1990) 1146; E. Doering, *Kunststoffe* 80, (1990) 1149, N. Inchaurondo-Nehm, *Kunststoffe* 98, (2008) 190). 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체는 고도로 생체적합성이며, 이에 따라 또한 투석막을 형성하기 위한 물질로서 사용된다(N. A. Hoenich, K. P. Katapodis, *Biomaterials* 23 (2002) 3853).

[0003] 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체는 그 중에서도 염이 디하이드록시 성분 및 수산화물로부터 우선 형성되는 수산화물 방법을 통해, 또는 탄산염 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0004] 수산화물 방법에 의한 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체의 형성과 관련된 일반 정보는 그 중에서도 문헌[R.N. Johnson et. al., *J. Polym. Sci. A-1* 5 (1967) 2375]에서 보여지며, 한편 탄산염 방법은 문헌[J.E. McGrath et. al., *Polymer* 25 (1984) 1827]에 기재되어 있다.

[0005] 하나 이상의 알칼리 금속 또는 탄산암모늄 또는 중탄산염의 존재 하에 비양성자성 용매 중에서 방향족 비스할로겐 화합물 및 방향족 비스페놀 또는 이의 염으로부터 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체를 형성하는 방법은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 EP-A 297 363 및 EP-A 135 130에 기재되어 있다.

[0006] 고성능 열가소성수지 예컨대 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체는 통상적으로 극성 비양성자성 용매, 예를 들어

DMF(디메틸포름아미드), DMAc(디메틸아세트아미드), 설포란, DMSO(디메틸설폭사이드) 및 NMP(N-메틸피롤리돈) 중에서 높은 반응 온도에서 실시되는 중축합 반응에 의해 형성된다.

- [0007] 문헌[Rose et al., Polymer 1996, Vol. 37, No.9, pp. 1735-1743]은 탄산칼륨의 존재 하에서의 무엇보다도 트리메틸하이드로퀴논 및 4-디클로로디페닐설포늄을 사용하는 설포화 메틸화 폴리아릴렌 에테르 설포늄의 제조를 기재하고 있다. 중합은 질소 분위기 하에 설포란 및 톨루엔의 존재 하에 실시된다. 기술된 중합은 물의 완전한 제거 및 높은 반응 온도를 필요로 한다.
- [0008] DE 3614753은 폴리아릴렌에테르 에테르 설포늄 단위 및 폴리아릴렌 설포늄 단위를 포함하는 폴리아릴렌 에테르 설포늄의 제조를 기재하고 있다. 디하이드록시 화합물로부터 유도된 단위의 총량 기준으로 트리메틸하이드로퀴논으로부터 유도된 12.5 몰%의 단위를 포함하는 공중합체가 개시되어 있다.
- [0009] 중합체막에서의 폴리아릴렌 에테르 설포늄 중합체의 적용은 점점 더 중요해지고 있다. 막 물질은 2개의 넓은 그룹, 중합체성 물질 및 비중합체성 물질로 분류된다. 중합체성 막은 이의 상대적으로 낮은 비용 및 산업적 적용을 위한 중공사막으로의 용이한 처리로 인하여 가스 분리를 위해 널리 사용되고 있다. 다른 한편, 세라믹, 나노입자, 금속 유기 프레임워크, 탄소 나노튜브, 케올라이트 등을 기반으로 한 비중합체성 막은 더 나은 열적 및 화학적 안정성 및 가스 분리를 위한 더 높은 선택도를 가지는 경향이 있다. 그럼에도 불구하고, 기계적 취성, 상당한 비용, 무결함 층의 형성 및 기공 크기 조절의 곤란성의 이의 결점은 이들이 상업적으로 덜 매력적이게 만든다.
- [0010] 또한, 막은 치밀 막(dense membrane) 및 다공성 막(porous membrane)으로 나누어진다.
- [0011] 치밀 막은 실제로 기공이 없으며, 특히 가스 분리를 위해 사용된다. 다공성 막은 1 내지 10000 nm의 범위의 직경을 갖는 기공을 포함하고, 주로 정밀여과, 한외여과 및 나노여과에서 사용된다. 특히, 다공성 막은 투석막으로서 그리고 정수용 막으로서 적합하다.
- [0012] 일부 응용분야에 대한 추가의 단점은 폴리아릴에테르 중합체의 낮은 친수성이다. 친수성을 증가시키기 위한 다양한 방법이 기재되어 있다. 예를 들어, 폴리에테르설포늄-폴리에틸렌 옥사이드 블록 공중합체가 알려져 있다. 그러나, 이러한 블록 공중합체는 폴리에테르설포늄 단독중합체보다 상당히 낮은 유리 전이 온도를 갖는다.
- [0013] 친수성을 증가시키는 다른 방법은 설포화 폴리에테르 설포늄의 사용이다. 그러나, 이러한 설포화 폴리에테르 설포늄은 대개 매우 느리게 침전되는 경향이 있고, 그리하여 이로부터 제조된 막은 기계성이 불안정하다.

**발명의 내용**

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0014] 따라서, 본 발명의 목적은 선행기술의 단점을 보유하지 않거나 또는 단지 감소된 형태로 보유하는 설포화 폴리아릴렌 에테르 설포늄 중합체(sP)를 형성하기 위한 방법을 제공하는 것이다. 상기 방법은 짧은 반응 시간으로 수행가능할 것이다. 또한, 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 설포화 폴리아릴렌 에테르 설포늄 중합체(sP)는 막에서의 사용에 적합할 것이다.
- [0015] 이러한 목적은 하기의 단계를 포함하는 설포화 폴리아릴렌 에테르 설포늄 중합체(sP)의 제조 방법에 의해 달성된다:
- [0016] I) 성분으로서,
- [0017] (A1) 성분 (A1) 및 (A2)의 몰%의 합계 기준으로 75 내지 99.5 몰%의 하나 이상의 비-설포화 방향족 디할로젠 설포늄,
- [0018] (A2) 성분 (A1) 및 (A2)의 몰%의 합계 기준으로 0.5 내지 25 몰%의 하나 이상의 설포화 방향족 디할로젠 설포늄,
- [0019] (B1) 트리메틸하이드로퀴논을 포함하는 하나 이상의 방향족 디하이드록시 성분,
- [0020] (C) 하나 이상의 탄산염 성분,
- [0021] (D) 하나 이상의 비양성자성 극성 용매
- [0022] 를 포함하는 반응 혼합물(R<sub>0</sub>)을 전환시키는 단계.
- [0023] 놀랍게도, 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 설포화 폴리아릴렌 에테르 설포늄 중합체(sP)를 포함하는 용액은 최

신 기술에서 기술된 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체를 포함하는 용액보다 더 빠르게 여과될 수 있다는 것을 발견하였다. 또한, 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)는 상당히 증가된 유리 전이 온도( $T_g$ )를 갖는다.

- [0024] 또한, 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)로부터 제조된 막(M)은 높은 투과도 및 저분자량 컷-오프를 나타낸다. 많은 양의 하나 이상의 설폰화 방향족 디할로겐 설폰으로부터 유래된 단위를 가지지만, 본 발명의 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)는 막 제조를 위해 적합하다.
- [0025] 본 발명은 하기에서 보다 상세하게 기재될 것이다.
- [0026] 방법
- [0027] 본 발명의 방법에서 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)의 제조는 상기 기재된 성분 (A1), (A2), (B1), (C) 및 (D)를 포함하는 반응 혼합물( $R_G$ )을 전환시키는 단계 I)를 포함한다.
- [0028] 성분 (A1), (A2) 및 (B1)은 중축합 반응에 투입된다.
- [0029] 성분 (D)은 용매로서 작용하고, 성분 (C)은 축합 반응 과정에서 성분 (B1)을 탈양성자화시키기 위한 염기로서 작용한다.
- [0030] 반응 혼합물( $R_G$ )은 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)를 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 혼합물을 의미한다. 본 경우에서, 반응 혼합물( $R_G$ )과 관련하여 주어지는 모든 상세설명은 이에 따라 중축합 이전에 존재하는 혼합물과 관련된다. 중축합은 성분 (A1), (A2) 및 (B1)의 중축합에 의해 반응 혼합물( $R_G$ )이 반응되어 표적 생성물, 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)를 생성하는 본 발명에 따른 방법 과정에서 일어난다. 중축합 이후에 수득되는, 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP) 표적 생성물을 포함하는 혼합물은 또한 생성물 혼합물( $P_G$ )로서 지칭된다. 또한, 생성물 혼합물( $P_G$ )은 보통 하나 이상의 비양성자성 극성 용매(성분 (D)) 및 할라이드 화합물을 포함한다. 할라이드 화합물은 반응 혼합물( $R_G$ )의 전환 과정에서 형성된다. 전환 과정에서 우선, 성분 (C)은 성분 (B1)과 반응하여 성분 (B1)을 탈양성자화시킨다. 탈양성자화된 성분 (B1)은 이후 성분 (A1) 및/또는 (A2)과 반응되고, 여기서 할라이드 화합물이 형성된다. 이러한 공정은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0031] 반응 혼합물( $R_G$ )의 성분들은 일반적으로 동시에 반응된다. 개개의 성분은 업스트림 단계에서 혼합되고, 이후에 반응될 수 있다. 또한, 개개의 성분을 이들이 혼합되고 이후 반응되는 반응기로 공급하는 것이 가능하다.
- [0032] 본 발명에 따른 방법에서, 반응 혼합물( $R_G$ )의 개개의 성분들은 일반적으로 단계 I)에서 동시에 반응된다. 이 반응은 바람직하게는 하나의 단계에서 실시된다. 이는 성분 (B1)의 탈양성자화 및 또한 성분 (A1), (A2) 및 (B1) 사이의 축합 반응이 중간 생성물, 예를 들어 성분 (B1)의 탈양성자화된 종의 분리 없이 단일 반응 단계에서 일어나는 것을 의미한다.
- [0033] 본 발명의 단계 I)에 따른 방법은 소위 "탄산염 방법"에 따라 실시된다. 본 발명에 따른 방법은 소위 "수산화물 방법"에 따라 실시되지 않는다. 이는 본 발명에 따른 방법이 페놀레이트 음이온이 분리되는 2개의 단계로 실시되지 않음을 의미한다. 따라서, 바람직한 구현예에서, 반응 혼합물( $R_G$ )은 수산화나트륨 및 수산화칼륨을 본질적으로 함유하지 않는다. 보다 바람직하게는, 반응 혼합물( $R_G$ )은 알칼리 금속 수산화물 및 알칼리토 금속 수산화물을 본질적으로 함유하지 않는다.
- [0034] 본 경우에서의 용어 "본질적으로 함유하지 않는다"는 반응 혼합물( $R_G$ )이 반응 혼합물( $R_G$ )의 총 중량 기준으로 100 ppm 미만, 바람직하게는 50 ppm 미만의 수산화나트륨 및 수산화칼륨, 바람직하게는 알칼리 금속 수산화물 및 알칼리토 금속 수산화물을 포함하는 것을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0035] 또한, 반응 혼합물( $R_G$ )이 톨루엔을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 반응 혼합물( $R_G$ )이 물과 함께 공비 혼합물을 형성하는 임의의 물질을 포함하지 않는 것이 특히 바람직하다.
- [0036] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 또한 반응 혼합물( $R_G$ )이 물과 함께 공비 혼합물을 형성하는 임의의 물질을 포함하지 않는 방법이다.

- [0037] 성분 (A1), 성분 (A2) 및 성분 (B1)의 비는 원칙적으로 염화수소의 이론적 계수로 진행되는 중축합 반응의 화학양론으로부터 유도되며, 이는 공지된 방식으로 당업자에 의해 확립되어 있다.
- [0038] 바람직하게는, 성분 (B1)로부터 유도된 페놀계 말단기에 대한 성분 (A1) 및 (A2)로부터 유도된 할로젠 말단기의 비는 출발 화합물로서 성분 (A1) 및 (A2)와 관련하여 과량의 성분 (B1)의 조절된 확립에 의해 조정된다.
- [0039] 보다 바람직하게는, 성분 (A1) 및 (A2)에 대한 성분 (B1)의 몰비는 0.96 내지 1.08, 특별하게는 0.98 내지 1.06, 가장 바람직하게는 0.985 내지 1.05이다.
- [0040] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 또한 반응 혼합물(R<sub>G</sub>)에서의 성분 (A1) 및 (A2)에 대한 성분 (B1)의 몰비가 0.96 내지 1.08의 범위인 방법이다.
- [0041] 예를 들어, 반응 혼합물(R<sub>G</sub>)은 성분 (B1)의 1 몰당 0.75 내지 0.995 몰의 성분 (A1) 및 0.005 내지 0.25 몰의 성분 (A2)을 포함한다.
- [0042] 바람직하게는, 중축합 반응에서의 전환율은 0.9 이상이다.
- [0043] 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)의 제조를 위한 방법 단계 I)는 통상적으로 소위 "탄산염 방법"의 조건 하에서 실시된다. 이는 반응 혼합물(R<sub>G</sub>)이 소위 "탄산염 방법"의 조건 하에 반응되는 것을 의미한다. 반응(중축합 반응)은 일반적으로 80 내지 250°C의 범위, 바람직하게는 100 내지 220°C의 범위의 온도에서 실시된다. 온도의 상한값은 표준 압력(1013.25 mbar)에서의 하나 이상의 비양성자성 극성 용매(성분 (D))의 비점에 의해 결정된다. 반응은 일반적으로 표준 압력에서 실시된다. 반응은 바람직하게는 2 내지 12 시간, 특히 3 내지 10시간의 범위의 기간에 걸쳐 실시된다.
- [0044] 생성물 혼합물(P<sub>G</sub>) 중에서의 본 발명에 따른 방법에서 수득되는 수득된 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)의 분리는 예를 들어 수중에서 또는 다른 용매와의 물의 혼합물 중에서의 생성물 혼합물(P<sub>G</sub>)의 침전에 의해 실시될 수 있다. 침전된 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)는 이후 물로 추출될 수 있고, 이후 건조될 수 있다. 본 발명의 일 구현예에서, 침전물은 또한 산성 매질에서 취해질 수 있다. 적합한 산은 예를 들어 유기산 또는 무기산, 예를 들어 카복실산 예컨대 아세트산, 프로피온산, 석신산 또는 시트르산 및 광산 예컨대 염산, 황산 또는 인산이다.
- [0045] 단계 I) 이후 생성물 혼합물(P<sub>G</sub>)을 여과시키는 것이 가능하다. 할라이드 화합물은 이에 의해 제거될 수 있다.
- [0046] 따라서, 본 발명은 또한 하기 단계를 추가로 포함하는 방법을 제공한다:
- [0047] II) 단계 I)에서 수득된 생성물 혼합물(P<sub>G</sub>)의 여과.
- [0048] 성분 (A1)
- [0049] 반응 혼합물(R<sub>G</sub>)은 성분 (A1)으로서 성분 (A1) 및 (A2)의 몰%의 합계 기준으로 75 내지 99.5 몰%의 하나 이상의 비-설폰화 방향족 디할로젠 설폰을 포함한다. 바람직하게는, 반응 혼합물(R<sub>G</sub>)은 성분 (A1)으로서 성분 (A1) 및 (A2)의 몰%의 합계 기준으로 80 내지 99 몰%, 가장 바람직하게는 85 내지 98 몰%의 하나 이상의 비-설폰화 방향족 디할로젠 설폰을 포함한다.
- [0050] 본 경우에서, 용어 "하나 이상의 비-설폰화 방향족 디할로젠 설폰"은 정확하게 하나의 비-설폰화 방향족 디할로젠 설폰 및 또한 2개 이상의 비-설폰화 방향족 디할로젠 설폰의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0051] 하나 이상의 비-설폰화 방향족 디할로젠 설폰(성분 (A1))은 바람직하게는 하나 이상의 비-설폰화 방향족 디할로디페닐 설폰이다.
- [0052] 따라서, 본 발명은 또한 반응 혼합물(R<sub>G</sub>)이 성분 (A1)으로서 하나 이상의 비-설폰화 디할로디페닐 설폰을 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0053] 본 발명의 맥락에서의 "비-설폰화"는 방향족 디할로젠 설폰이 방향족 디할로젠 설폰의 설폰화로부터 생성된 기를 포함하지 않음을 의미한다. 설폰화에 대한 공정은 당업자에게 공지되어 있다. 특히, 본 발명의 맥락에서의 "비-설폰화"는 방향족 디할로젠 설폰이 임의의 -SO<sub>2</sub>X 기를 포함하지 않는 것을 의미하며, 여기서 X는 OH, O 및 하나의 양이온 등가물 및 할로젠 예컨대 Cl, Br 또는 I로 이루어진 군으로부터 선택된다.

- [0054] 본 발명의 맥락에서의 "하나의 양이온 등가물"은 단일 양전하의 하나의 양이온 또는 2개 이상의 양전하를 갖는 전하의 하나의 전하 등가물, 예를 들어  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  또는  $\text{NH}_4^+$ 를 의미한다.
- [0055] 성분 (A1)은 바람직하게는 단량체로서 사용된다. 이는 반응 혼합물( $R_G$ )이 예비 중합체로서가 아닌 단량체로서 성분 (A1)을 포함하는 것을 의미한다.
- [0056] 바람직한 비-설폰화 방향족 디할로젠 설폰은 비-설폰화 4,4'-디할로디페닐 설폰이다. 4,4'-디클로로디페닐 설폰, 4,4'-디플루오로디페닐 설폰 및/또는 4,4'-디브로모디페닐 설폰이 특히 바람직하다. 4,4'-디클로로디페닐 설폰 및 4,4'-디플루오로디페닐 설폰이 특히 바람직하고, 한편 4,4'-디클로로디페닐 설폰이 가장 바람직하다.
- [0057] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 또한 성분 (A1)이 4,4'-디클로로디페닐 설폰 및 4,4'-디플루오로디페닐 설폰으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법이다.
- [0058] 따라서, 본 발명은 또한 성분 (A1)이 반응 혼합물( $R_G$ ) 중의 성분 (A1)의 총 중량 기준으로 4,4'-디클로로디페닐 설폰 및 4,4'-디플루오로디페닐 설폰으로 이루어진 군으로부터 선택되는 50 중량% 이상의 하나 이상의 비-설폰화 방향족 디할로젠 설폰을 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0059] 특히 바람직한 구현예에서, 성분 (A1)은 4,4'-디클로로디페닐 설폰 및 4,4'-디플루오로디페닐 설폰으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 반응 혼합물( $R_G$ ) 중의 성분 (A1)의 총 중량 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 보다 바람직하게는 98 중량% 이상의 하나 이상의 비-설폰화 방향족 디할로젠 설폰을 포함한다.
- [0060] 추가의 특히 바람직한 구현예에서, 성분 (A1)은 4,4'-디클로로디페닐 설폰 및 4,4'-디플루오로디페닐 설폰으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 비-설폰화 방향족 디할로젠 설폰으로 본질적으로 이루어진다.
- [0061] 본 경우에서 "본질적으로 이루어지는"은 성분 (A1)이 4,4'-디클로로디페닐 설폰 및 4,4'-디플루오로디페닐 설폰으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 각 경우에서 반응 혼합물( $R_G$ ) 중의 성분 (A1)의 총 중량 기준으로 99 중량% 초과, 바람직하게는 99.5 중량% 초과, 특히 바람직하게는 99.9 중량% 초과와 하나 이상의 비-설폰화 방향족 디할로젠 설폰 화합물을 포함하는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 구현예에서, 4,4'-디클로로디페닐 설폰이 성분 (A1)으로서 특히 바람직하다.
- [0062] 추가의 바람직한 구현예에서, 성분 (A1)은 4,4'-디클로로디페닐 설폰으로 이루어진다.
- [0063] 성분 (A2)
- [0064] 반응 혼합물( $R_G$ )은 성분 (A2)으로서 성분 (A1) 및 (A2)의 몰%의 합계 기준으로 0.5 내지 25 몰%의 하나 이상의 설폰화 방향족 디할로젠 설폰을 포함한다.
- [0065] 본 경우에서 용어 "하나 이상의 설폰화 방향족 디할로젠 설폰"은 정확하게 하나의 설폰화 방향족 디할로젠 설폰 및 또한 2개 이상의 설폰화 방향족 디할로젠 설폰의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0066] 본 발명의 맥락에서의 "설폰화"는 방향족 디할로젠 설폰이 방향족 디할로젠 설폰의 설폰화로부터 생성된 하나 이상의 기를 포함하는 것을 의미한다. 방향족 디할로젠 설폰의 설폰화는 당업자에게 공지되어 있다. 특히, "설폰화"는 방향족 디할로젠 설폰이 하나 이상의  $-\text{SO}_3\text{Y}$  기를 포함하는 것을 의미하고, 여기서 Y는 수소 또는 양이온 등가물이다.
- [0067] 본 발명의 맥락에서의 "양이온 등가물"은 단일 양전하의 양이온 또는 2개 이상의 양전하를 갖는 양이온의 하나의 전하 등가물, 예를 들어  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , 바람직하게는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ 를 의미한다.
- [0068] 본 발명의 맥락에서의 "하나 이상의  $-\text{SO}_3\text{Y}$  기"는 정확하게 하나의  $-\text{SO}_3\text{Y}$  기 및 또한 2개 이상의  $-\text{SO}_3\text{Y}$  기를 의미한다. 정확하게 2개의  $-\text{SO}_3\text{Y}$  기가 바람직하다. 이는 하나 이상의 설폰화 방향족 디할로젠 설폰이 바람직하게는 하나 이상의 디설폰화 방향족 할로젠 설폰인 것을 의미한다.
- [0069] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 또한 성분 (A2)이 하나 이상의 디설폰화 방향족 디할로젠 설폰인 방법이다.
- [0070] 반응 혼합물( $R_G$ )은 성분 (A2)으로서 성분 (A1) 및 (A2)의 몰%의 합계 기준으로 바람직하게는 1 내지 20 몰%, 보

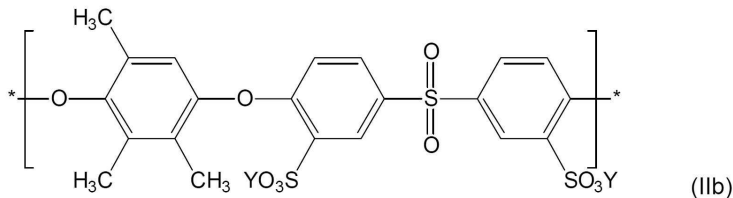
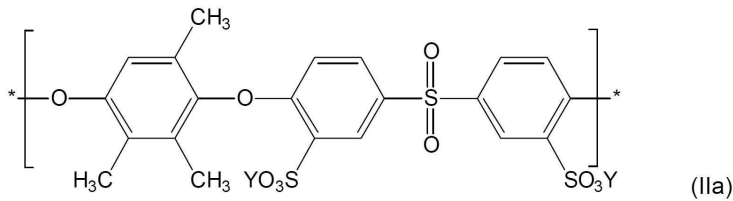
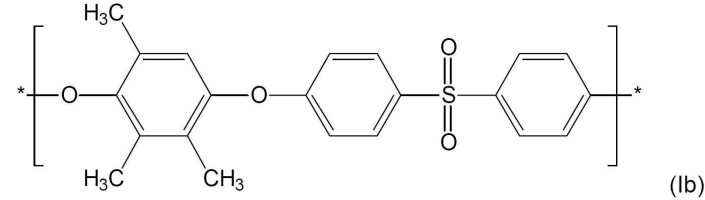
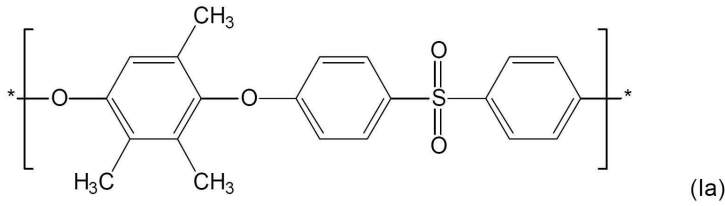
다 바람직하게는 2 내지 15 몰%의 하나 이상의 설펜화 방향족 디할로젠 설펜을 포함한다.

- [0071] 성분 (A1) 및 (A2)의 몰%의 합계는 100 몰%이다.
- [0072] 성분 (A2)은 바람직하게는 4,4'-디클로로디페닐 설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디플루오로디페닐 설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디클로로-디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디소듐염, 4,4'-디클로로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디포타슘염, 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디소듐염 및 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디포타슘염으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0073] 성분 (A2)이 4,4'-디클로로디페닐 설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디플루오로디페닐 설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디클로로-디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디소듐염, 4,4'-디클로로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디포타슘염, 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디소듐염 및 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디포타슘염으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 성분 (A2)의 총 중량 기준으로 50 중량% 이상의 하나 이상의 설펜화 방향족 디할로젠 설펜을 포함하는 것이 또한 바람직하다.
- [0074] 따라서, 본 발명은 또한 성분 (A2)이 4,4'-디클로로디페닐 설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디플루오로디페닐 설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디클로로-디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디소듐염, 4,4'-디클로로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디포타슘염, 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디소듐염 및 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디포타슘염으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 반응 혼합물(R<sub>G</sub>) 중의 성분 (A2)의 총 중량 기준으로 50 중량% 이상의 하나 이상의 설펜화 방향족 디할로젠 설펜을 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0075] 특히 바람직한 구현예에서, 성분 (A2)은 4,4'-디클로로디페닐 설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디플루오로디페닐 설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디클로로-디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디소듐염, 4,4'-디클로로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디포타슘염, 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디소듐염 및 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디포타슘염으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 반응 혼합물(R<sub>G</sub>) 중의 성분 (A2)의 총 중량 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 보다 바람직하게는 98 중량% 이상의 하나 이상의 설펜화 방향족 디할로젠 설펜을 포함한다.
- [0076] 성분 (A2)의 맥락에서 용어 "설펜산" 및 "-SO<sub>3</sub>Y 기"는 동의어로 사용되며, 동일한 의미를 갖는다. 따라서, 4,4'-디클로로디페닐 설펜-3,3'-디설펜산 및 4,4'-디플루오로디페닐 설펜-3,3'-디설펜산에서의 용어 "설펜산"은 "-SO<sub>3</sub>Y 기"를 의미하며, 여기서 Y는 수소 또는 양이온 등가물이다.
- [0077] 추가의 특히 바람직한 구현예에서, 성분 (A2)은 4,4'-디클로로디페닐 설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디플루오로디페닐 설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디클로로-디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디소듐염, 4,4'-디클로로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디포타슘염, 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디소듐염 및 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디포타슘염으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나 이상의 설펜화 방향족 디할로젠 설펜으로 본질적으로 이루어진다.
- [0078] 본 경우에서 "본질적으로 이루어지는"은 4,4'-디클로로디페닐 설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디플루오로디페닐 설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디클로로-디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디소듐염, 4,4'-디클로로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디포타슘염, 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산, 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디소듐염 및 4,4'-디플루오로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디포타슘염으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 반응 혼합물(R<sub>G</sub>) 중의 성분 (A2)의 총 중량 기준으로 99 중량% 초과, 바람직하게는 99.5 중량% 초과, 특히 바람직하게는 99.9 중량% 초과와 하나 이상의 설펜화 방향족 디할로젠 설펜을 포함하는 것을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0079] 4,4'-디클로로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 및 4,4'-디클로로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디소듐염은 성분 (A2)으로서 특히 바람직하다.
- [0080] 추가의 특히 바람직한 구현예에서, 성분 (A2)은 4,4'-디클로로디페닐 설펜-3,3'-설펜산 또는 4,4'-디클로로디페닐설펜-3,3'-디설펜산 디소듐염으로 이루어진다
- [0081] 성분 (B1)
- [0082] 반응 혼합물(R<sub>G</sub>)은 성분 (B1)으로서 트리메틸하이드로퀴논을 포함하는 하나 이상의 디하이드록시 성분을 포함한다. 본 경우에서 용어 "하나 이상의 디하이드록시 성분"은 정확하게 하나의 디하이드록시 성분 및 또한 2개 이

상의 디하이드록시 성분의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 성분 (B1)은 정확하게 하나의 디하이드록시 성분 또는 정확하게 2개의 디하이드록시 성분의 혼합물이다. 가장 바람직한 성분 (B1)은 정확하게 하나의 디하이드록시 성분이다.

- [0083] 사용되는 디하이드록시 성분은 통상적으로 2개의 페놀계 하이드록실기를 갖는 성분이다. 반응 혼합물(R<sub>G</sub>)이 하나 이상의 탄산염 성분을 포함하기 때문에, 반응 혼합물(R<sub>G</sub>) 중의 성분 (B1)의 하이드록실기는 부분적으로 탈양성자화된 형태로 존재할 수 있다.
- [0084] 성분 (B1)은 바람직하게는 단량체로서 사용된다. 이는 반응 혼합물(R<sub>G</sub>)이 바람직하게는 예비중합체로서가 아닌 단량체로서 성분 (B1)을 포함하는 것을 의미한다.
- [0085] 성분 (B1)은 하나 이상의 디하이드록시 성분의 총량 기준으로 5 몰% 이상, 바람직하게는 20 몰% 이상, 가장 바람직하게는 50 몰% 이상의 트리메틸하이드로퀴논을 포함한다. 바람직하게는, 성분 (B1)은 반응 혼합물(R<sub>G</sub>) 중의 하나 이상의 디하이드록시 성분의 총량 기준으로 50 내지 100 몰%, 보다 바람직하게는 80 내지 100 몰%, 가장 바람직하게는 95 내지 100 몰%의 트리메틸하이드로퀴논을 포함한다.
- [0086] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 또한 성분 (B1)이 성분 (B1)의 총량 기준으로 5 몰% 이상의 트리메틸하이드로퀴논을 포함하는 방법이다.
- [0087] 바람직한 구현예에서, 성분 (B1)은 트리메틸하이드로퀴논으로 본질적으로 이루어진다.
- [0088] 본 경우에서 "본질적으로 이루어지는"은 성분 (B1)이 각 경우에서 반응 혼합물(R<sub>G</sub>) 중의 성분 (B1)의 총량 기준으로 99 몰% 초과, 바람직하게는 99.5 몰% 초과, 특히 바람직하게는 99.9 몰% 초과인 트리메틸하이드로퀴논을 포함하는 것을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0089] 추가의 바람직한 구현예에서, 성분 (B1)은 트리메틸하이드로퀴논으로 이루어진다.
- [0090] 트리메틸하이드로퀴논은 또한 2,3,5-트리메틸하이드로퀴논으로서 공지되어 있다. 이는 CAS-번호 700-13-0을 가진다. 이의 제조를 위한 방법은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0091] 성분 (B1)으로서 포함될 수 있는 적합한 추가의 디하이드록시 성분은 당업자에게 공지되어 있고, 이는 예를 들어 4,4'-디하이드록시비페닐 및 4,4'-디하이드록시디페닐 설펜으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 원칙적으로, 다른 방향족 디하이드록시 화합물, 예컨대 비스페놀 A(IUPAC-명칭: 4,4'-(프로판-2,2-디일)디페놀)이 포함될 수 있다.
- [0092] 성분 (C)
- [0093] 반응 혼합물(R<sub>G</sub>)은 성분 (C)로서 하나 이상의 탄산염 성분을 포함한다. 본 경우에서 용어 "하나 이상의 탄산염 성분"은 정확하게 하나의 탄산염 성분 및 또한 2개 이상의 탄산염 성분의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다. 하나 이상의 탄산염 성분은 바람직하게는 하나 이상의 금속 탄산염이다. 금속 탄산염은 바람직하게는 무수성이다.
- [0094] 금속 탄산염으로서 알칼리 금속 탄산염 및/또는 알칼리토 금속 탄산염이 바람직하다. 탄산나트륨, 탄산칼륨 및 탄산칼슘으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 탄산염이 금속 탄산염으로서 특히 바람직하다. 탄산칼륨이 가장 바람직하다.
- [0095] 예를 들어, 성분 (C)은 반응 혼합물(R<sub>G</sub>) 중의 하나 이상의 탄산염 성분의 총 중량 기준으로 50 중량% 이상, 보다 바람직하게는 70 중량% 이상, 가장 바람직하게는 90 중량% 이상의 탄산칼륨을 포함한다.
- [0096] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 또한 성분 (C)이 성분 (C)의 총 중량 기준으로 50 중량% 이상의 탄산칼륨을 포함하는 방법이다.
- [0097] 바람직한 구현예에서, 성분 (C)은 탄산칼륨으로 본질적으로 이루어진다.
- [0098] 본 경우에서 "본질적으로 이루어지는"은 성분 (C)이 각 경우에서 반응 혼합물(R<sub>G</sub>) 중의 성분 (C)의 총 중량 기준으로 99 중량% 초과, 바람직하게는 99.5 중량% 초과, 특히 바람직하게는 99.9 중량% 초과인 탄산칼륨을 포함하는 것을 의미하는 것으로 이해된다.

- [0099] 특히 바람직한 구현예에서, 성분 (C)은 탄산칼륨으로 이루어진다.
- [0100] 200 μm 미만의 체적 가중 평균 입자 크기(volume weighted average particle size)를 갖는 탄산칼륨이 탄산칼륨으로서 특히 바람직하다. 탄산칼륨의 체적 가중 평균 입자 크기는 입자 크기 분석기를 사용하여 N-메틸피롤리돈 중의 탄산칼륨의 현탁액에서 결정된다.
- [0101] 바람직한 구현예에서, 반응 혼합물(R<sub>G</sub>)은 임의의 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리토 금속 수산화물을 포함하지 않는다.
- [0102] 성분 (D)
- [0103] 반응 혼합물(R<sub>G</sub>)은 성분 (D)으로서 하나 이상의 비양성자성 극성 용매를 포함한다. 본 발명에 따른 "하나 이상의 비양성자성 극성 용매"는 정확하게 하나의 비양성자성 극성 용매 및 또한 2개 이상의 비양성자성 극성 용매의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0104] 적합한 비양성자성 극성 용매는, 예를 들어, 아니솔, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈 및 N-디메틸아세트아미드로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0105] 바람직하게는, 성분 (D)은 N-메틸피롤리돈, N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드 및 디메틸포름아미드로 이루어진 군으로부터 선택된다. N-메틸피롤리돈이 성분 (D)으로서 특히 바람직하다.
- [0106] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 또한 성분 (D)이 N-메틸피롤리돈, N-디메틸아세트아미드, 디메틸 설폭사이드 및 디메틸포름아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법이다.
- [0107] 성분 (D)이 설포란을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 반응 혼합물(R<sub>G</sub>)이 설포란을 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0108] 성분 (D)이 N-메틸피롤리돈, N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드 및 디메틸포름아미드로 이루어진 군에서 선택되는, 반응 혼합물(R<sub>G</sub>) 중의 성분 (D)의 총 중량 기준으로 50 중량% 이상의 하나 이상의 용매를 포함하는 것이 바람직하다. N-메틸피롤리돈이 성분 (D)으로서 특히 바람직하다.
- [0109] 추가의 바람직한 구현예에서, 성분 (D)은 N-메틸피롤리돈으로 본질적으로 이루어진다.
- [0110] 본 경우에서 "본질적으로 이루어지는"은 N-메틸피롤리돈, N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드 및 디메틸포름아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는, 98 중량% 초과, 특히 바람직하게는 99 중량% 초과, 보다 바람직하게는 99.5 중량% 초과와 하나 이상의 비양성자성 극성 용매를 포함하는 것을 의미하는 것으로 이해되며, N-메틸피롤리돈이 바람직하다.
- [0111] 바람직한 구현예에서, 성분 (D)은 N-메틸피롤리돈으로 이루어진다. N-메틸피롤리돈은 또한 NMP 또는 N-메틸-2-피롤리돈으로 지칭된다.
- [0112] 설포화 폴리아릴렌 에테르 설포 중합체(sP)
- [0113] 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 설포화 폴리아릴렌 에테르 설포 중합체(sP)는 성분 (A1)으로부터 유도된 단위, 성분 (A2)으로부터 유도된 단위 및 성분 (B1)으로부터 유도된 단위를 포함한다. 바람직한 구현예에서, 설포화 폴리아릴렌 에테르 설포 중합체(sP)는 성분 (A1)으로부터 유도된 단위, 성분 (A2)으로부터 유도된 단위 및 성분 (B1)으로부터 유도된 단위로 이루어진다.
- [0114] 추가의 바람직한 구현예에서, 설포화 폴리아릴렌 에테르 설포 중합체(sP)는 하기 화학식 (Ia) 및/또는 화학식 (Ib)의 단위 및 화학식 (IIa) 및/또는 화학식 (IIb)의 단위를 포함한다.



[0115]

[0116]

화학식 (Ia), (Ib), (IIa) 및 (IIb)에서, \*는 결합을 나타낸다. 이러한 결합은, 예를 들어 화학식 (Ia), (Ib), (IIa) 또는 (IIb) 중 임의의 다른 단위와의 연결 또는 하이드록실 또는 할로젠 말단기와의 연결일 수 있다.

[0117]

화학식 (Ia), (Ib), (IIa) 및 (IIb)가 또한 화학식의 가능한 이성질체를 포함하는 것은 당업자에게 자명한 것이다.

[0118]

설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)는 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)의 총량 기준으로 0.5 내지 25 몰%의 화학식 (IIa) 및/또는 (IIb)의 단위, 보다 바람직하게는 1 내지 20 몰%의 범위, 가장 바람직하게는 2 내지 15 몰%의 범위의 화학식 (IIa) 및/또는 (IIb)의 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0119]

본 발명의 방법에 의해 수득가능한 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)는 GPC(겔투과 크로마토그래피)에 의해 결정되는 15 000 내지 180 000 g/mol의 범위, 보다 바람직하게는 20 000 내지 150 000 g/mol의 범위, 특히 바람직하게는 25 000 내지 125 000 g/mol의 범위의 중량 평균 분자량( $M_w$ )을 갖는다. GPC-분석은 용매로서 0.5 중량% LiBr와 함께 디메틸아세트아미드를 사용하여 실행되고, 중합체 농도는 4 mg/mL이다. 시스템은 PMMA-표준으로 보정되었다. 컬럼으로서 3개의 상이한 폴리에스테르공중합체 기반 단위가 사용되었다. 물질을 용해한 이후에, 수득된 용액을 0.2  $\mu$ m의 기공 크기를 갖는 필터를 사용하여 여과하였고, 이후 100  $\mu$ L 용액을 시스템으로 주입하였고, 용출 속도를 1 mL/min으로 설정하였다.

[0120]

본 발명의 방법에 의해 수득가능한 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)는 또한 GPC(겔투과 크로마토그래피)에 의해 결정되는 바람직하게는 5 000 내지 75 000 g/mol의 범위, 보다 바람직하게는 6 000 내지 60 000 g/mol의 범위, 특히 바람직하게는 7 500 내지 50 000 g/mol의 범위의 수평균 분자량( $M_n$ )을 가진다. GPC-분석은 상기 기재된 바와 같이 수행된다.

[0121]

설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)의 유리 전이 온도( $T_g$ )는 통상적으로 제2 가열 사이클에서 10 K/min의 가열 속도를 사용하는 시차 주사 열량측정법(DSC)을 통해 결정되는 230 내지 260°C의 범위, 바람직하게는 235 내지 255°C의 범위, 특히 바람직하게는 240 내지 250°C의 범위이다.

[0122]

설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)의 점도값(V.N.)은 25°C에서 N-메틸피롤리돈 중의 1% 용액으로서 결

정된다. 점도값(V.N.)은 통상적으로 50 내지 120 ml/g의 범위, 바람직하게는 55 내지 100 ml/g의 범위, 가장 바람직하게는 60 내지 90 ml/g의 범위이다.

- [0123] 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)는 보통 성분 (A1) 및/또는 성분 (A2)으로부터 유도된 할로겐 말단기 및/또는 성분 (B1)으로부터 유도된 하이드록시 말단기를 포함한다. 이는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0124] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 또한 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체 (sP)이다.
- [0125] 막(M)
- [0126] 본 발명의 방법에 의해 수득된 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)는 막(M)에서 사용될 수 있다.
- [0127] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 또한 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체 (sP)의 막(M)에서의 용도이다.
- [0128] 본 발명의 추가의 목적은 상기 기재된 방법에 의해 수득가능한 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)를 포함하는 막(M)이다.
- [0129] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 또한 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체 (sP)를 포함하는 막(M)이다.
- [0130] 막(M)은 바람직하게는 막(M)의 총 중량 기준으로 50 중량% 이상의 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP), 보다 바람직하게는 70 중량% 이상, 가장 바람직하게는 90 중량% 이상의 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)를 포함한다.
- [0131] 추가의 바람직한 구현예에서, 막(M)은 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)로 본질적으로 이루어진다.
- [0132] "본질적으로 이루어지는"은 막(M)의 총 중량 기준으로 93 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과, 가장 바람직하게는 97 중량% 초과인 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)를 포함하는 것을 의미한다.
- [0133] 막(M)의 형성 과정에서, 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)는 하나 이상의 용매로부터 분리된다. 따라서, 수득되는 막(M)은 하나 이상의 용매로부터 본질적으로 함유하지 않는다.
- [0134] 본 발명의 맥락에서의 "본질적으로 함유하지 않는다"는 막(M)이 막(M)의 총 중량 기준으로 7 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하, 특히 바람직하게는 3 중량% 이하의 하나 이상의 용매를 포함하는 것을 의미한다. 막 (M)은 막(M)의 총 중량 기준으로 0.0001 중량% 이상, 바람직하게는 0.001 중량% 이상, 특히 바람직하게는 0.01 중량% 이상의 하나 이상의 용매를 포함한다.
- [0135] 본 발명의 일 구현예에서, 막 제조용 첨가제가 막(M)의 제조에서 사용되는 경우에 막(M)이 보통 막 제조용 첨가제를 추가로 포함하는 것은 당업자에게 자명한 것이다. 예를 들어, 막(M)은 이후 막(M)의 총 중량 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 범위, 바람직하게는 0.15 내지 7.5 중량%의 범위, 가장 바람직하게는 0.2 내지 5 중량%의 범위의 막 제조용 첨가제를 포함한다.
- [0136] 막(M)의 제조 과정에서, 용매 교환은 보통 비대칭형 막 구조를 야기한다. 이는 당업자에게 공지된 것이다. 따라서, 막(M)은 바람직하게는 비대칭형이다. 비대칭형 막에서, 기공 크기는 분리를 위해 사용되는 막의 상부층으로부터 하부까지 증가된다.
- [0137] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 막(M)이 비대칭형인 막(M)이다.
- [0138] 본 발명의 일 구현예에서, 막(M)은 다공성이다.
- [0139] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 막(M)이 다공성 막인 막(M)이다.
- [0140] 막(M)이 다공성 막인 경우, 막(M)은 통상적으로 기공을 포함한다. 기공은 보통 1 nm 내지 10 000 nm의 범위, 바람직하게는 2 내지 500 nm의 범위, 특히 바람직하게는 5 내지 250 nm의 범위의 직경을 갖고, 이는 300 내지 1 000 000 g/mol의 분자량을 포함하는 상이한 PEG(폴리에틸렌글리콜)를 함유하는 용액을 사용하는 여과 실험을 통해 결정된다. 공급물 및 여과물의 GPC-트레이스(GPC-trace)와 비교하여, 각 분자량에 대한 막의 리텐션(retention)이 결정될 수 있다. 막이 90 % 리텐션을 나타내는 분자량은 주어진 조건 하에서 이러한 막(M)에 대한 분자량 컷오프(cutoff)(MWC0)로서 고려된다. PEG의 스토크 직경(Stoke diameter)과 이의 분자량 사이의 알려진 상관관계를 사용하여, 막의 평균 기공 크기를 결정할 수 있다. 이러한 방법에 대한 상세설명은 문헌(*Chung,*

*J. Membr. Sci.* 531 (2017) 27-37)에 수록되어 있다.

- [0141] 막(M)이 상 전환 공정을 통해 제조되는 경우, 다공성 막이 통상적으로 수득된다.
- [0142] 본 발명의 다른 구현예에서, 막(M)은 치밀 막이다.
- [0143] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 또한 막(M)이 치밀 막인 막(M)이다.
- [0144] 본 발명의 다른 목적은 또한 막(M)이 치밀 막 또는 다공성 막인 막(M)이다.
- [0145] 막(M)이 치밀 막인 경우, 막(M)은 통상적으로 사실상 기공을 포함하지 않는다.
- [0146] 치밀 막은 통상적으로 캐스팅된 용액에 포함되는 용매가 증발되는 용액 캐스팅 공정에 의해 수득된다. 보통 용액(S)은 지지체 상에 캐스팅되고, 이는 폴리설폰 또는 셀룰로오스아세테이트와 같은 다른 중합체일 수 있다. 때때로 막(M)의 상면에 폴리디메틸실록산의 층이 도포된다.
- [0147] 막(M)은 임의의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 막(M)의 두께는 2 내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 범위, 바람직하게는 3 내지 300  $\mu\text{m}$ 의 범위, 가장 바람직하게는 5 내지 150  $\mu\text{m}$ 의 범위이다.
- [0148] 본 발명의 막(M)은 막이 사용되는 당업자에게 공지된 임의의 공정에서 사용될 수 있다.
- [0149] 특히, 막(M)이 치밀 막인 경우, 이는 가스 분리를 위해 특히 적합하다.
- [0150] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 또한 가스 분리를 위한 막(M)의 용도이다.
- [0151] 다른 구현예에서, 막(M)은 나노여과, 한외여과 및/또는 정밀여과를 위해 사용된다. 막(M)이 다공성 막인 경우, 막(M)은 나노여과, 정밀여과 및/또는 한외여과를 위해 특히 적합하다.
- [0152] 통상적인 나노여과, 한외여과 및 정밀여과 공정은 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, 막(M)은 투석막으로서 투석 공정에서 사용될 수 있다.
- [0153] 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)는 이의 양호한 생체적합성으로 인하여 투석막에 대해 특히 적합하다.
- [0154] 막 제조
- [0155] 막(M)은 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 본 발명에 따른 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)로부터 제조될 수 있다.
- [0156] 바람직하게는, 본 발명에 의해 수득가능한 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)를 포함하는 막(M)은 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다:
- [0157] i) 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP) 및 하나 이상의 용매를 포함하는 용액(S)을 제공하는 단계,
- [0158] ii) 용액(S)으로부터 하나 이상의 용매를 분리하여 막(M)을 수득하는 단계.
- [0159] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 본 발명의 막(M)의 제조 방법이며, 상기 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0160] i) 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP) 및 하나 이상의 용매를 포함하는 용액(S)을 제공하는 단계,
- [0161] ii) 용액(S)으로부터 하나 이상의 용매를 분리하여 막(M)을 수득하는 단계.
- [0162] 단계 i)
- [0163] 단계 i)에서, 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP) 및 하나 이상의 용매를 포함하는 용액(S)이 제공된다.
- [0164] 본 발명의 맥락에서의 "하나 이상의 용매"는 정확하게 하나의 용매 또한 2개 이상의 용매의 혼합물을 의미한다.
- [0165] 용액(S)은 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 단계 i)에서 제공될 수 있다. 예를 들어, 용액(S)은 단계 i)에서 교반 장치 및 바람직하게는 온도 조절 장치를 포함할 수 있는 종래의 용기에 제공될 수 있다. 바람직하게는, 용액(S)은 하나 이상의 용매 중에 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)를 용해시킴으로써 제공된다.
- [0166] 용액(S)을 제공하기 위해 하나 이상의 용매 중에 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)를 용해시키는 것은 바람직하게는 진탕 하에 실시된다.
- [0167] 단계 i)는 바람직하게는 고온, 특히 20 내지 120°C의 범위, 보다 바람직하게는 40 내지 100°C의 범위에서 실시

된다. 당업자는 하나 이상의 용매에 따라 온도를 선택할 것이다.

- [0168] 용액(S)은 바람직하게는 하나 이상의 용매에 완전하게 용해된 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)를 포함한다. 이는 용액(S)이 바람직하게는 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)의 고휘 입자를 포함하지 않음을 의미한다. 따라서, 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)는 바람직하게는 여과에 의해 하나 이상의 용매로부터 분리될 수 없다.
- [0169] 용액(S)은 바람직하게는 용액(S)의 총 중량 기준으로 0.001 내지 50 중량%의 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)를 포함한다. 보다 바람직하게는, 단계 i)에서의 용액(S)은 0.1 내지 30 중량%의 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)를 포함하고, 가장 바람직하게는, 용액(S)은 용액(S)의 총 중량 기준으로 0.5 내지 25 중량%의 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)를 포함한다.
- [0170] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 또한 단계 i)에서의 용액(S)이 용액(S)의 총 중량 기준으로 0.1 내지 30 중량%의 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)를 포함하는 막(M)의 제조 방법이다.
- [0171] 하나 이상의 용매로서, 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)에 대해 당업자에게 공지된 임의의 용매가 적합하다. 바람직하게는, 하나 이상의 용매는 수용성이다. 따라서, 하나 이상의 용매는 바람직하게는 N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸설포사이드, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드 및 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택된다. N-메틸피롤리돈 및 디메틸아세트아미드가 특히 바람직하다. 디메틸아세트아미드는 하나 이상의 용매로서 가장 바람직하다.
- [0172] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 또한 하나 이상의 용매가 N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸 설포사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸락트아미드 및 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 막(M)의 제조 방법이다.
- [0173] 용액(S)은 바람직하게는 용액(S)의 총 중량 기준으로 50 내지 99.999 중량%의 범위의 하나 이상의 용매, 보다 바람직하게는 70 내지 99.9 중량%의 범위, 가장 바람직하게는 75 내지 99.5 중량%의 범위의 하나 이상의 용매를 포함한다.
- [0174] 단계 i)에서 제공되는 용액(S)은 추가로 막 제조용 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0175] 적합한 막 제조용 첨가제는 당업자에게 공지되어 있고, 이는 예를 들어, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리에틸렌 옥사이드-폴리프로필렌 옥사이드 공중합체(PEO-PPO) 및 폴리(테트라하이드로푸란) (폴리-THF)이다. 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)는 막 제조용 첨가제로서 특히 바람직하다.
- [0176] 막 제조용 첨가제는 예를 들어 용액(S)의 총 중량 기준으로 0.01 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%의 범위, 보다 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 범위의 양으로 용액(S)에 포함될 수 있다.
- [0177] 용액(S)에 포함되는 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP), 하나 이상의 용매 및 임의로 포함되는 막 제조용 첨가제의 중량 백분율은 통상적으로 100 중량%까지 합계되는 것은 당업자에게 자명한 것이다.
- [0178] 단계 i)의 기간은 넓은 한계값 사이에서 변화될 수 있다. 단계 i)의 기간은 바람직하게는 10분 내지 48시간(시)의 범위, 특히 10분 내지 24시간의 범위, 보다 바람직하게는 15분 내지 12시간의 범위이다. 당업자는 하나 이상의 용매 중의 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)의 균일한 용액을 얻을 수 있도록 단계 i)의 기간을 선택할 것이다.
- [0179] 용액(S)에 포함되는 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)에 대해, 본 발명의 방법에서 수득가능한 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)에 대해 주어진 구현예 및 선호도가 적용된다.
- [0180] 단계 ii)
- [0181] 단계 ii)에서 하나 이상의 용매는 용액(S)으로부터 분리되어 막(M)이 수득된다. 하나 이상의 용매가 단계 ii)에서 용액(S)으로부터 분리되기 이전에 단계 i)에서 제공된 용액(S)을 여과하여 여과된 용액(fS)을 수득하는 것이 가능하다. 용액(S)으로부터 하나 이상의 용매를 분리하기 위한 하기 구현예 및 선호도가 본 발명의 이 구현예에서 사용되는 여과된 용액(fS)으로부터 하나 이상의 용매를 분리하기 위해 동등하게 적용된다.
- [0182] 또한, 하나 이상의 용매가 단계 ii)에서 용액(S)으로부터 분리하기 전에 단계 i)에서의 용액(S)를 탈기시켜 탈기된 용액(dS)을 수득하는 것이 가능하다. 이러한 구현예가 바람직하다. 용액(S)으로부터 하나 이상의 용매를

분리하기 위한 하기 구현에 및 선호도가 본 발명의 이 구현예에서 사용되는 탈기된 용액(dS)으로부터 하나 이상의 용매를 분리하기 위해 동등하게 적용된다.

- [0183] 단계 i)에서의 용액(S)의 탈기는 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해, 예를 들어 진공을 통해 또는 용액(S)을 정치시킴으로써 실시될 수 있다.
- [0184] 용액(S)으로부터의 하나 이상의 용매의 분리는 중합체로부터 용매를 분리하는 데 적합한 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0185] 바람직하게는, 용액(S)으로부터의 하나 이상의 용매의 분리는 상 전환 공정을 통해 실시된다.
- [0186] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 또한 단계 ii)에서의 하나 이상의 용매의 분리가 상 전환 공정을 통해 실시되는 막(M)의 제조 방법이다.
- [0187] 하나 이상의 용매의 분리가 상 전환 공정을 통해 실시되는 경우, 수득된 막(M)은 통상적으로 다공성 막이다.
- [0188] 본 발명의 맥락에서의 상 전환 공정은 용해된 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)가 고체상으로 변환되는 공정을 의미한다. 따라서, 상 전환 공정은 또한 침전 공정을 의미할 수 있다. 단계 ii)에 따라 변환은 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)로부터의 하나 이상의 용매의 분리에 의해 수행된다. 당업자는 적합한 상 전환 공정을 인지하고 있다.
- [0189] 상 전환 공정은 예를 들어 용액(S)을 냉각시킴으로써 수행될 수 있다. 이러한 냉각 과정에서, 이 용액(S)에 포함된 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)가 침전된다. 상 전환 공정을 수행하는 다른 가능성은 용액(S)을 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)에 대한 비용매(non-solvent)인 가스상 액체와 접촉시키는 것이다. 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)는 이후 마찬가지로 침전될 것이다. 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)에 대한 비용매인 적합한 가스상 액체는 예를 들어 이의 가스상 상태로의 하기 기재된 양성자성 극성 용매이다. 본 발명의 맥락에서 바람직한 다른 상 전환 공정은 용액(S)을 하나 이상의 양성자성 극성 용매에 함침시키는 것에 의한 상 전환이다.
- [0190] 따라서, 본 발명의 일 구현예에서, 단계 ii)에서 용액(S)에 포함된 하나 이상의 용매는 용액(S)을 하나 이상의 양성자성 극성 용매에 함침시킴으로써 용액(S)에 포함된 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)로부터 분리된다.
- [0191] 이는 막(M)이 용액(S)을 하나 이상의 양성자성 극성 용매에 함침시킴으로써 형성되는 것을 의미한다.
- [0192] 적합한 하나 이상의 양성자성 극성 용매는 당업자에게 공지되어 있다. 하나 이상의 양성자성 극성 용매는 바람직하게는 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)에 대한 비용매이다.
- [0193] 바람직한 하나 이상의 양성자성 극성 용매는 물, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소-프로판올, 글리세롤, 에틸렌글리콜 및 이의 혼합물이다.
- [0194] 단계 ii)는 보통 단계 ii)에서 수득된 막(M)의 형태에 해당하는 형태로의 용액(S)의 제공을 포함한다.
- [0195] 따라서, 본 발명의 일 구현예에서, 단계 ii)는 용액(S)을 캐스팅하여 용액(S)의 필름을 수득하는 것 또는 하나 이상의 방적돌기에 용액(S)을 통과시켜 용액(S)의 하나 이상의 중공 섬유를 수득하는 것을 포함한다.
- [0196] 따라서, 본 발명의 일 구현예에서, 단계 ii)는 하기 단계를 포함한다:
- [0197] ii-1) 단계 i)에서 제공된 용액(S)을 캐스팅하여 용액(S)의 필름을 수득하는 단계,
- [0198] ii-2) 단계 ii-1)에서 수득된 용액(S)의 필름으로부터 하나 이상의 용매를 증발시켜 필름의 형태인 막(M)을 수득하는 단계.
- [0199] 이는 막(M)이 용액(S)의 필름으로부터 하나 이상의 용매를 증발시켜 형성되는 것을 의미한다.
- [0200] 단계 ii-1)에서 용액(S)은 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 캐스팅될 수 있다. 보통, 용액(S)은 20 내지 150°C의 범위, 바람직하게는 40 내지 100°C의 범위의 온도로 가열되는 캐스팅 나이프로 캐스팅된다.
- [0201] 용액(S)은 보통 용액(S)에 포함되는 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP) 또는 하나 이상의 용매와 반응하지 않는 기판 상에 캐스팅된다.
- [0202] 적합한 기판은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어, 유리 플레이트 및 중합체 패브릭 예컨대 부직포

물질이다.

- [0203] 치밀 막을 수득하기 위해, 단계 ii)에서의 분리는 통상적으로 용액(S)에 포함된 하나 이상의 용매의 증발에 의해 실시된다.
- [0204] 본 발명은 이를 제한하지 않고 하기 실시예에 의해 추가로 상술된다.
- [0205] 실시예
- [0206] 사용되는 성분
- |         |   |
|---------|---|
| DCDPS:  | 4,4'-디클로로디페닐 설펜,  |
| TMH:    | 트리메틸하이드로퀴논,   |
| DHDPS:  | 4,4'-디하이드록시디페닐 설펜,  |
| sDCDPS: | 3,3'-디소듐디설펜-4,4'-디클로로디페닐 설펜                               |
| 비스페놀 A: | 4,4'-(프로판-2,2-디일)디페놀,                                     |
| 탄산칼륨:   | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; 무수; 32.4 μm의 체적-평균 입자 크기 |
| NMP:    | N-메틸피롤리돈,   |
| PVP:    | 폴리비닐피롤리돈 (Luvitec® K40)                                   |
| PEG:    | 폴리에틸렌글리콜  |
| DMAc:   | 디메틸아세트아미드   |
- [0207]
- [0208] 일반 절차
- [0209] 중합체의 점도값은 25°C에서 NMP 중의 1 % 용액에서 결정된다.
- [0210] 중합체의 분리는 실온(25°C)에서 탈염수 중에 중합체의 NMP 용액을 적가시킴으로써 실시된다. 적하 높이는 0.5 m이고, 처리량은 약 2.5 l/h이다. 수득된 비드는 이후 85°C에서 20시간 동안 물(수 처리량 160 l/h)로 추출된다. 감압(< 100 mbar) 하에 24시간(시) 동안 150°C에서 비드를 건조시킨다.
- [0211] 수득된 생성물의 유리 전이 온도(T<sub>g</sub>)는 제2 가열 사이클에서 10 K/min의 가열 속도로 시차 주사 열량측정법을 통해 결정된다.
- [0212] 수평균 분자량(M<sub>n</sub>) 및 중량 평균 분자량(M<sub>w</sub>)을 PMMA(폴리(메틸메타크릴레이트)) 표준을 사용하여 DMAc/LiBr에서의 GPC를 통해 결정한다.
- [0213] TMH 및 sDCDPS의 혼입 속도(혼입 비율)를 CDCl<sub>3</sub>에서의 <sup>1</sup>H-NMR에 의해 결정하였다.
- [0214] 실시예 1: sPESU-코-TMH
- [0215] 온도계, 가스 유입구 튜브 및 딥-스타크-트랩이 구비된 4 리터 유리 반응기에서 565,68 g (1,97 mol)의 DCDPS, 304,38 g (2,00 mol)의 TMH, 24,76 g (0,05 mol)의 sDCDPS 및 331,7 g (2,40 mol)의 탄산칼륨을 질소 분위기에서 950 ml NMP에 현탁시켰다.
- [0216] 혼합물을 1시간 내에 190°C로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190°C로 유지되는 과정에서의 시간인 것으로 이해될 것이다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 연속적으로 제거하였다. 6 시간의 반응 시간 이후, 2050 ml NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시켜 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. 4 bar의 N<sub>2</sub>-압력 및 5 μm 기공 크기를 갖는 필터 플레이트를 사용하는 압력 필터에서 점성의 용액을 여과시키는 시간을 상이한 배치들에 대해 기록하였다.

- [0217] 실시예 2: sPESU-코-TMH
- [0218] 온도계, 가스 유입구 튜브 및 딥-스타크-트랩이 구비된 4 리터 유리 반응기에서 551,53 g (1,92 mol)의 DCDPS, 304,38 g (2,00 mol)의 TMH, 49,53 g (0,10 mol)의 sDCDPS 및 331,7 g (2,40 mol)의 탄산칼륨을 질소 분위기에서 950 ml NMP에 현탁시켰다.
- [0219] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃로 유지되는 과정에서의 시간인 것으로 이해될 것이다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 연속적으로 제거하였다. 7 시간의 반응 시간 이후, 2050 ml NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시켜 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. 4 bar의 N<sub>2</sub>-압력 및 5 μm 기공 크기를 갖는 필터 플레이트를 사용하는 압력 필터에서 점성의 용액을 여과시키는 시간을 상이한 배치들에 대해 기록하였다.
- [0220] 실시예 3: sPESU-코-TMH
- [0221] 온도계, 가스 유입구 튜브 및 딥-스타크-트랩이 구비된 4 리터 유리 반응기에서 536,97 g (1,87 mol)의 DCDPS, 304,38 g (2,00 mol)의 TMH, 74,30 g (0,15 mol)의 sDCDPS 및 331,7 g (2,40 mol)의 탄산칼륨을 질소 분위기에서 950 ml NMP에 현탁시켰다.
- [0222] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃로 유지되는 과정에서의 시간인 것으로 이해될 것이다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 연속적으로 제거하였다. 8 시간의 반응 시간 이후, 2050 ml NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시켜 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. 4 bar의 N<sub>2</sub>-압력 및 5 μm 기공 크기를 갖는 필터 플레이트를 사용하는 압력 필터에서 점성의 용액을 여과시키는 시간을 상이한 배치들에 대해 기록하였다.
- [0223] 실시예 4: sPESU-코-TMH
- [0224] 온도계, 가스 유입구 튜브 및 딥-스타크-트랩이 구비된 4 리터 유리 반응기에서 536.97 g (1.87 mol)의 DCDPS, 425.48 g (1.7 mol) DHDPS, 45.65 g (0.30 mol)의 TMH, 74.30 g (0.15 mol)의 sDCDPS 및 331.7 g (2.40 mol)의 탄산칼륨을 질소 분위기에서 950 ml NMP에 현탁시켰다.
- [0225] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃로 유지되는 과정에서의 시간인 것으로 이해될 것이다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 연속적으로 제거하였다. 8 시간의 반응 시간 이후, 2050 ml NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시켜 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. 4 bar의 N<sub>2</sub>-압력 및 5 μm 기공 크기를 갖는 필터 플레이트를 사용하는 압력 필터에서 점성의 용액을 여과시키는 시간을 상이한 배치들에 대해 기록하였다.
- [0226] 비교 실시예 5: sPESU
- [0227] 온도계, 가스 유입구 튜브 및 딥-스타크-트랩이 구비된 4 리터 유리 반응기에서 565,68 g (1,97 mol)의 DCDPS, 500,56 g (2,00 mol)의 DHDPS, 24,76 g (0,05 mol)의 sDCDPS 및 331,7 g (2,40 mol)의 탄산칼륨을 질소 분위기에서 950 ml NMP에 현탁시켰다.
- [0228] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃로 유지되는 과정에서의 시간인 것으로 이해될 것이다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 연속적으로 제거하였다. 6 시간의 반응 시간 이후, 2050 ml NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시켜 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. 4 bar의 N<sub>2</sub>-압력 및 5 μm 기공 크기를 갖는 필터 플레이트를 사용하는 압력 필터에서 점성의 용액을 여과시키는 시간을 상이한 배치들에 대해 기록하였다.
- [0229] 비교 실시예 6: sPESU-코-HQ
- [0230] 온도계, 가스 유입구 튜브 및 딥-스타크-트랩이 구비된 4 리터 유리 반응기에서 536,97 g (1,87 mol)의 DCDPS, 425,48 g (1,7 mol) DHDPS, 33,033 g (0,30 mol)의 하이드로키논(hydrochinon)(HQ), 74,30 g (0,15 mol)의 sDCDPS 및 331,7 g (2,40 mol)의 탄산칼륨을 질소 분위기에서 950 ml NMP에 현탁시켰다.
- [0231] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃로 유지되는 과정에서의 시간인 것으로 이해될 것이다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 연속적으로 제거하였다. 6 시간의 반응 시간 이후, 2050 ml NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시켜 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨

을 여과에 의해 제거하였다. 4 bar의 N<sub>2</sub>-압력 및 5 μm 기공 크기를 갖는 필터 플레이트를 사용하는 압력 필터에서 점성의 용액을 여과시키는 시간을 상이한 배치들에 대해 기록하였다.

[0232] 비교 실시예 7: sPESU-코-TMH

[0233] 온도계, 가스 유입구 튜브 및 단-스타크-트랩이 구비된 4 리터 유리 반응기에서 344,58 g (1,2 mol)의 DCDPS, 425,48 g (1,7 mol) DHDPS, 33,033 g (0,30 mol)의 하이드로키논(HQ), 396,28 g (0,8 mol)의 sDCDPS 및 331,7 g (2,40 mol)의 탄산칼륨을 질소 분위기에서 950 ml NMP에 현탁시켰다.

[0234] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃로 유지되는 과정에서의 시간인 것으로 이해될 것이다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 연속적으로 제거하였다. 6 시간의 반응 시간 이후, 2050 ml NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시켜 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. "일반 절차" 하에 기재된 바와 같은 침전을 통한 분리는 가능하지 않았다. 따라서, 중합체를 용매의 제거의 의해 분리하였다. 4 bar의 N<sub>2</sub>-압력 및 5 μm 기공 크기를 갖는 필터 플레이트를 사용하는 압력 필터에서 점성의 용액을 여과시키는 시간을 상이한 배치들에 대해 기록하였다. 용매 잔류물로 인하여 특성화를 실시하지 않았다.

[0235] [표 1]

실시예	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교 실시예 5	비교 실시예 6	비교 실시예 7
생성물	sPESU-코-TMH	sPESU-코-TMH	sPESU-코-TMH	sPESU-코-TMH	sPESU		
DCDPS	1.97	1.92	1.87	1.87	1.97	1.87	1.2
하이드로키논	-	-	-	-	-	0.3	0.3
TMH	2.00	2.00	2.00	0.3	-		
DHDPS	-	-	-	1.7	2.9	1.7	1.7
sDCDPS	0.05	0.10	0.15	0.15	0.05	0.15	0.8
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.40	2.40	2.40	2.4	2.4	2.4	2.4
NMP	950	950	950	950	950	950	950
V.N. [ml/g]	67.4	68.5	66.7	68.5	64.5	72.7	n.d.
합량 sDCDPS [mol%]	2.3	4.9	7.0	6.9	1.4	6.8	n.d.
T <sub>g</sub> [°C]	254	256	259	237	228	215	n.d.
여과 시간 [h]	7.5	9	9	10	>72	18	>24

[0236] 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 방법을 사용하여 sDCDPS는 85% 초과와 수율로 PESU-TMH에 혼입될 수 있고, 놀랍게도 중합체 용액을 여과하는 시간은 sPESU의 경우보다 상당히 짧았다.

[0238] 문헌으로부터 공지된 sPPSU(설폰화 폴리페닐렌 설폰)과 비교하여, 신규한 설폰화 중합체의 T<sub>g</sub>는 상당히 증가된다(문헌[*Wang, Sep. Puri. Techn. 98 (2012) 298*]에서 T<sub>g</sub> sPPSU10=228,5℃).

[0239] 막의 제조

[0240] 78 ml의 NMP, 5 g의 PVP 및 17 g의 중합체를 자성 교반기가 구비된 3목 플라스크로 첨가하여 막을 제조하였다. 이러한 혼합물을 이후 균질한 투명의 점성 용액이 수득될 때까지 60℃에서 온건한 교반 하에 가열한다. 용액을 실온에서 밤새 탈기시킨다. 그 후, 용액을 60℃에서 2시간 동안 재가열시키고, 60℃에서 캐스팅 나이프

(300 마이크로)를 사용하여 5 mm/min의 속도로 유리 플레이트 상에 캐스팅한다. 수득된 필름을 이후 30초 동안 정치시키고, 이후 10분 동안 25℃에서 수조에 함침시킨다. 막이 유리 플레이트로부터 탈착된 이후, 막을 12시간 동안 수조로 조심스럽게 이송한다. 이후, 막을 4.5 시간 동안 50℃로 250 ppm NaOCl를 함유하는 배스로 이송한다. 막을 60℃에서 물 및 Na-아황산의 0.5 중량% 용액으로 세정하여 활성 염소를 제거한다. 적어도 10 x 15 cm 크기의 치수를 갖는 막을 수득한다.

[0241] 막의 순수 투과도(pure water permeation, PWP)를 시험하기 위해, 60 mm의 직경을 갖는 압력 셀을 사용하여 초순수(Millipore UF-시스템으로 여과된 무염수)를 사용한다. 후속 시험에서 상이한 PEG 표준의 시험 용액을 0.15 bar의 압력에서 여과시킨다. 공급물 및 여과물의 GPC-측정에 의해, 분자량 컷오프(MWCO)를 결정한다.

[0242] 막 시험을 위한 참조 중합체

[0243] 비교 실시예 5: sPPSU

[0244] 5 몰%의 sDCDPS 및 7.3 몰%의 sDCDPS를 갖는 US 9,199,205에 기재된 과정에 따라 제조된 참조 물질 설폰화 폴리페닐렌 설폰(sPPSU)을 사용한다. 5 몰%의 sDCDPS를 사용하여 제조된 sPPSU의 점도값은 80.2 ml/g이고, 7.3 몰%의 sDCDPS로부터 제조된 sPPSU의 점도값은 76.1 ml/g이다.

[0245] 결과는 표 2에 나타나 있다.

[0246] [표 2]

	M1	M2	M3	비교 M4	비교 M5
실시예 1 (sPESU-코- TMH) [g]	17				
실시예 2 (sPESU-코- TMH) [g]		17			
실시예 3 (sPPSU-코- TMH) [g]			17		
sPPSU-5 [g]				17	
sPPSU-7.3 [g]					17
PVP	5	5	5	5	5
NMP	78	78	78	78	78
PWP [l/m <sup>2</sup> *h*bar]	215	189	167	230	막 없음
MWCO [kD]	11	8	6	78	n. d.

[0247]

[0248] 본 발명의 설폰화 폴리아릴렌 에테르 설폰 중합체(sP)는 양호한 투과성 및 우수한 저분자량 컷-오프를 갖는 막을 형성한다. 최신 기술의 막과 비교하여, 본 발명의 막은 또한 더 높은 함량의 설폰화 방향족 디할로겐 화합물로 형성될 수 있다.