(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0154061
(43) 공개일자 2024년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 75/23 (2006.01) *B01D 71/68* (2006.01)
C08G 65/40 (2006.01) *C08J 5/22* (2006.01)
C25B 13/08 (2006.01) *H01M 8/1032* (2016.01)
(52) CPC특허분류
C08G 75/23 (2013.01)
B01D 71/68 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7032232
(22) 출원일자(국제) 2023년02월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년09월26일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/054578
(87) 국제공개번호 WO 2023/161355
국제공개일자 2023년08월31일
(30) 우선권주장
22159251.2 2022년02월28일
유럽특허청(EPO)(EP)
22215613.5 2022년12월21일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바스프 에스이
독일 루트비히스하펜 암 라인 67056 칼-보슈-스트라세 38
(72) 발명자
베버 마틴
독일 67056 루트비히스하펜 카를-보쉬-슈트라쎄 38
말코 다니엘
독일 30173 하노버 셀리그만날레 1
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(SP)의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)의 제조 방법, 본 발명의 제조 방법에 의해 수득된 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP), 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)를 포함하는 멤브레인(M), 멤브레인의 제조 방법, 및 가스 혼합물로부터 가스를 분리하기 위한 멤브레인(M)의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08G 65/4056 (2013.01)
C08J 5/2256 (2013.01)
C25B 13/08 (2013.01)
H01M 8/1032 (2013.01)
C08J 2381/06 (2013.01)
(72) 발명자
슈미트 한스베르그 벤자민
독일 67056 루트비히스하펜 카를-보쉬-슈트라쎄 38
헨첼 카르스텐
독일 30173 하노버 셀리그만날레 1
그론월드 올리버
독일 67056 루트비히스하펜 카를-보쉬-슈트라쎄 38
벨락 요르그
독일 30173 하노버 셀리그만날레 1
스트라우흐 요아힘
독일 67056 루트비히스하펜 카를-보쉬-슈트라쎄 38

명 세 서

청구범위

청구항 1

i) 반응 혼합물(R_G)을 전환시키는 단계를 포함하는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)의 제조 방법으로서, 반응 혼합물(R_G)은

방향족 디할로겐설폰 성분(성분 (A))로서, 반응 혼합물(R_G) 중 방향족 디할로겐설폰 성분(성분 (A))의 총 몰량을 기준으로,

적어도 하나의 설폰화 방향족 디할로겐설폰(성분 (A1)) X^1 몰%, 및

적어도 하나의 비설폰화 방향족 디할로겐설폰(성분 (A2)) X^2 몰%

를 포함하고, X^1은 25 내지 70 범위이고 X^2는 30 내지 75 범위인 방향족 디할로겐설폰 성분(성분 (A)) X 몰,

적어도 하나의 방향족 디하이드록시 화합물(성분 (B)) Y 몰,

적어도 하나의 탄산염 화합물(성분 (C)) Z 몰

을 포함하고, 여기서

X 대 Y의 비는 0.95 내지 1.05 범위이고,

Z는 P 내지 Q 범위이고,

P는 하기 식에 따라 계산되고:

$P = Y*(1.05 + X^1/100*1.05)$,

Q는 하기 식에 따라 계산되는 것인 제조 방법:

$Q = Y*(1.05 + X^1/100*1.4)$.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응 혼합물(R_G)은 적어도 하나의 비양성자성 극성 용매(성분 (D))를 더 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (A1)은 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산, 4,4'-디클로로-디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디나트륨염, 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디칼륨염, 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산, 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디나트륨염 및 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디칼륨염으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (A2)는 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (A2)의 총 중량을 기준으로, 4,4'-디클로로디페닐설폰 및 4,4'-디플루오로디페닐설폰으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 방향족 디할로겐설폰 80 중량% 이상을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 5

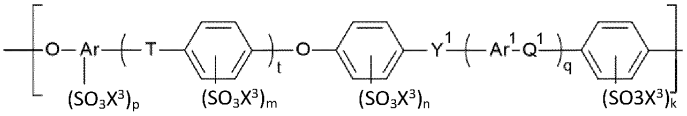
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (B)는 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (B)의 총 중량을 기준으로, 4,4'-디하이드록시비페닐 80 중량% 이상을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 수득된 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP).

청구항 7

제6항에 있어서, 하기 일반식 (I)의 반복 단위를 포함하는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP):



(I)

상기 식에서,

t 및 q는 각각 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,

Q^1, T 및 Y^1은 각각 독립적으로 화학 결합이거나 또는 -O-, -S-, $-SO_2-$, -S(=O)-, -C(=O)-, -N=N-, 및 $-CR^aR^b-$로부터 선택되고, 여기서 R^a 및 R^b는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C_1-C_{12}-알킬, C_1-C_{12}-알콕시 또는 C_6-C_{18}-아릴기이고, Q, T 및 Y 중 적어도 하나는 $-SO_2-$이고,

Ar 및 Ar^1은 각각 독립적으로 C_6-C_{18} 아릴이고, 상기 C_6-C_{18} 아릴은 비치환 되거나 또는 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시, C_6-C_{18} 아릴, 할로겐 및 $-SO_3X$로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되고,

p, m, n, 및 k는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고, 단, p, m, n 및 k의 총합은 1 이상이고,

X^3은 수소 또는 하나의 양이온 등가물이다.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 적어도 하나의 $-SO_3X^{3a}$ 기 및/또는 적어도 하나의 $-SO_3X^{3b}$ 기를 포함하는 반복 단위를 함유하고,

X^{3a} 및 X^{3b}는 각각 서로 독립적으로 수소 및 양이온 등가물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이고, 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)에 함유된 X^{3a} 및 X^{3b}의 총량의 적어도 50 몰%가 칼륨 양이온인 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP).

청구항 9

적어도 하나의 $-SO_3X^{3a}$ 기 및/또는 적어도 하나의 $-SO_3X^{3b}$ 기를 포함하는 반복 단위를 함유하는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)로서,

X^{3a} 및 X^{3b}는 각각 서로 독립적으로 수소 및 양이온 등가물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이고, 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)에 함유된 X^{3a} 및 X^{3b}의 총량의 적어도 50 몰%가 칼륨 양이온인 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP).

청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)의, 멤브레인(M)의 제조를 위한 용도.

청구항 11

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)를 포함하는 멤브레인(M)의 제조 방

법으로서

i) 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP) 및 적어도 하나의 용매를 포함하는 용액(S)을 제공하는 단계,

ii) 용액(S)으로부터 적어도 하나의 용매를 분리하여 멤브레인(M)을 수득하는 단계

를 포함하는 제조 방법.

청구항 12

제11항에 따른 제조 방법에 의해 수득된 멤브레인(M).

청구항 13

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)를 포함하는 멤브레인(M).

청구항 14

제12항 또는 제13항에 따른 멤브레인(M)의, 가스 혼합물로부터 가스를 분리하기 위한 용도.

청구항 15

제12항 또는 제13항에 따른 멤브레인(M)의, 전기분해 전지, 전기투석 전지 및 연료 전지에서의 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)의 제조 방법, 본 발명의 제조 방법에 의해 수득된 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP), 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)를 포함하는 멤브레인(M), 멤브레인의 제조 방법, 및 가스 혼합물로부터 가스를 분리하기 위한 멤브레인(M)의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 정계, 사회계 및 산업계는 산업 및 모빌리티를 탈탄소화시켜 CO_2 배출을 감소시키는 것을 목표로 한다. 이 맥락에서, 그린 수소는 그것이 화학 및 산업 공정, 모빌리티 응용분야에서의 에너지 변환 및 연료 전지 추진을 위한 탄화수소를 대체할 수 있기 때문에 전략적인 역할을 한다. 재생 가능 전력은, 전기분해 전지를 작동시켜 그린, 지속 가능한 수소를 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0003] 전기분해 전지 및 전기투석 전지에서의 핵심 구성 요소는 소위 중합체 전해질 멤브레인(PEM)이며, 이는 여러 가지 요구사항을 충족해야 한다. 이들은 이온 전도성이어야 하며, 동시에 이들은 수소와 산소 가스를 분리해야 한다. 또한, 멤브레인은 일정한 성능을 가지면서 장기간 작동하고 수명이 길도록 견고하고 안정해야 한다.

[0004] 최첨단 멤브레인은 주로, 예를 들어 상표명 나피온(Nafion)® 하에 알려져 있는 설폰산 측쇄(PFSA's)를 갖는 불소화 중합체를 기반으로 한다. PFSA 제조의 복잡성으로 인해, 이들 중합체는 여전히 꽤 비싸다. 더욱이, 불소화 화학물질의 독성과 지속성은 이들 물질의 제조, 사용 및 재활용에 대해 여러 가지 문제를 제기한다. 따라서, 과학계 및 산업계는 PFSA 멤브레인을 대체하기 위한 더 지속 가능한 솔루션을 개발하려고 노력한다.

[0005] 이들 응용분야에 대한 한 가지 유망한 물질 클래스는 폴리아릴렌설폰 중합체이다. 이들은 높은 내열성, 내화학성, 우수한 기계적 특성 및 내구성을 갖는 고성능 중합체의 군에 속한다(E.M. Koch, H.-M. Walter, Kunststoffe 80 (1990) 1146; E. Doering, Kunststoffe 80, (1990) 1149, N. Inchaurondo-Nehm, Kunststoffe 98, (2008) 190).

[0006] 엔지니어링 플라스틱으로서의 용도 외에, 폴리아릴렌설폰 중합체는 수처리용 멤브레인 물질로도 사용된다.

[0007] 폴리아릴렌설폰 중합체는 특히 염이 먼저 디하이드록시 성분 및 하이드록사이드로부터 형성되는 하이드록사이드 방법을 통해, 또는 탄산염 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0008] 하이드록사이드 방법에 의한 폴리아릴렌설폰 중합체의 형성에 관한 일반 정보는 특히 문헌 [*R.N. Johnson et. al., J. Polym. Sci. A-1 5 (1967) 2375*]에서 확인되는 반면, 탄산염 방법은 문헌 [*J.E. McGrath et. al.,*

Polymer 25 (1984) 1827]에 기재되어 있다.

[0009] 하나 이상의 알칼리 금속 또는 탄산암모늄 또는 중탄산염의 존재 하에 비양성자성 용매 중 방향족 비스할로겐 화합물 및 방향족 비스페놀 또는 이의 염으로부터 폴리아릴렌설폰 중합체를 형성하는 방법은 당업자에게 알려져 있으며, 예를 들어 EP-A 297 363 및 EP-A 135 130에 기재되어 있다.

[0010] 폴리아릴렌설폰 중합체와 같은 고성능 열가소성 물질은 일반적으로 극성 비양성자성 용매, 예를 들어 DMF(디메틸포름아미드), DMAc(디메틸아세트아미드), 설폴란, DMSO(디메틸설폭사이드) 및 NMP(N-메틸피롤리돈)에서 높은 반응 온도에서 수행되는 중축합 반응에 의해 형성된다.

[0011] 물 전기분해 또는 연료 전지에서 멤브레인 물질로 사용되기 위해, 중합체는 이온 전도성을 나타내야 하며, 이는 폴리아릴렌설폰 중합체를 설폰산 기로 작용화하여 달성될 수 있다.

[0012] 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체는 수십 년 동안 알려져 왔다. 폴리아릴렌설폰 중합체의 직접 설폰화는 부반응을 야기하고 설폰화의 정도에 대하여 제한적인 제어만 가능하게 하는 반면, 설폰화 디클로로디페닐설폰(sDCDPS)과 같은 디설폰화 방향족 디할로겐설폰의 공단량체로서의 사용은 잘 정의된 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체의 합성을 가능하게 한다.

[0013] 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체는 연료 전지에서 이온 전도성 멤브레인으로서 사용하기 위한 또는 전기 분해를 위한 여러 가지 흥미로운 특성을 나타내지만, 여전히 해결해야 할 주요 문제점은 제조 공정 자체이다. 한 가지 문제는, 특히 다량의 디설폰화 단량체가 사용되는 경우에, 대규모의 이러한 공중합체의 매우 긴 반응 시간과 워크업 및 단리이다. 축합은 설폰화 공중합체(설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체) 및 염을 함유하는 중합체 현탁액을 생성한다. 염의 분리 후, 일반적으로 이소프로판올 중의 침전이 이루어져 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체를 단리하며, 이는 리워크 또는 폐기되어야 하는 막대한 부피의 용매 혼합물을 발생시킨다. 또한, 생성물의 일부가 완전히 침전되지 않고 후속 분리 중에 필터의 막힘을 초래할 수 있다. 더욱이, 멤브레인의 제조를 위해, 설폰화 공중합체는 다시 용해되어야 한다.

발명의 내용

[0014] 따라서, 본 발명의 목적은 선행 기술의 단점을 갖지 않거나 감소된 형태로만 갖는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)의 제조 방법을 제공하는 것이다. 이 제조 방법은 수행하기 용이해야 한다. 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는 멤브레인, 특히 수소 함유 가스 혼합물로부터 수소를 분리할 수 있는 멤브레인의 제조에 적합해야 한다.

[0015] 이 목적은 i) 반응 혼합물(R_G)을 전환시키는 단계를 포함하는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)의 제조 방법으로서, 반응 혼합물(R_G)은

[0016] 방향족 디할로겐설폰 성분(성분 (A))으로서, 반응 혼합물(R_G) 중 방향족 디할로겐설폰 성분(성분 (A))의 총 몰량을 기준으로,

[0017] 적어도 하나의 설폰화 방향족 디할로겐설폰(성분 (A1)) X^1 몰%, 및

[0018] 적어도 하나의 비설폰화 방향족 디할로겐설폰(성분 (A2)) X^2 몰%

[0019] 를 포함하고, X^1은 25 내지 70 범위이고 X^2는 30 내지 75 범위인 방향족 디할로겐설폰 성분(성분 (A)) X 몰,

[0020] 적어도 하나의 방향족 디하이드록시 화합물(성분 (B)) Y 몰

[0021] 적어도 하나의 탄산염 화합물(성분 (C)) Z 몰

[0022] 을 포함하고, 여기서

[0023] X 대 Y의 비는 0.95 내지 1.05 범위이고,

[0024] Z는 P 내지 Q 범위이고,

[0025] P는 하기 식에 따라 계산되고:

[0026] $P = Y*(1.05 + X^1/100*1.05)$,

[0027] Q는 하기 식에 따라 계산되는 것인 제조 방법에 의해 달성된다:

[0028] $Q = Y*(1.05 + X^{1}/100*1.4)$.

[0029] 놀랍게도, 본 발명에 따른 양의 탄산염 화합물을 사용함으로써 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)를 제조하기 위한 축합 시간이 유의미하게 감소될 수 있다는 점이 발견되었다. 더욱이, 본 발명의 제조 방법에 의해 높은 점도수를 갖는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)가 수득된다. 또한, 놀랍게도 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)를 사용하여 우수한 양성자 전도성을 갖는 멤브레인이 제조될 수 있다는 점이 발견되었다.

[0030] 본 발명은 이하 더 상세히 설명될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 제조 방법

[0032] 본 발명에 따른 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는 바람직하게는 방향족 디할로겐설폰 성분, 적어도 하나의 방향족 디하이드록시 화합물, 및 적어도 하나의 탄산염 화합물을 포함하는 반응 혼합물(R_G)을 전환시켜 제조된다. 바람직한 실시양태에서, 반응 혼합물(R_G)은 적어도 하나의 비양성자성 극성 용매를 더 포함한다.

[0033] 방향족 디할로겐설폰 성분은 성분 (A)로도 지칭된다. 본 발명에서 방향족 디할로겐설폰 성분 및 성분 (A)라는 용어는 동의어로 사용되고 따라서 동일한 의미를 갖는다.

[0034] 적어도 하나의 방향족 디하이드록시 화합물은 성분 (B)로도 지칭된다. 본 발명에서 적어도 하나의 방향족 디하이드록시 화합물 및 성분 (B)라는 용어는 동의어로 사용되고 따라서 동일한 의미를 갖는다.

[0035] 적어도 하나의 탄산염 화합물은 성분 (C)로도 지칭된다. 본 발명에서 적어도 하나의 탄산염 화합물 및 성분 (C)라는 용어는 동의어로 사용되고 따라서 동일한 의미를 갖는다.

[0036] 적어도 하나의 비양성자성 극성 용매는 성분 (D)로도 지칭된다. 본 발명에서 적어도 하나의 비양성자성 극성 용매 및 성분 (D)라는 용어는 동의어로 사용되고 따라서 동일한 의미를 갖는다.

[0037] 따라서 본 발명의 다른 목적은, 반응 혼합물(R_G)이 적어도 하나의 비양성자성 극성 용매(성분 (D))를 더 포함하는 것인 제조 방법이다.

[0038] 반응 혼합물(R_G)은 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)를 형성하기 위해 제공되는 혼합물이다. 반응 혼합물(R_G)에 관한 본원의 모든 성분은 따라서 중축합 전에 존재하는 혼합물에 관한 것이다. 중축합은 반응 혼합물(R_G)을 성분 (A), 및 (B)의 중축합에 의해 표적 생성물인 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)로 전환시키기 위해 일어난다.

[0039] 단계 i)에서 성분 (A) 및 (B)가 중축합 반응에 진입한다. 성분 (C)는 성분 (B)의 하이드록실 기를 탈양성자화하는 염기로서 작용한다. 성분 (D)는, 존재하는 경우, 용매로서 작용한다.

[0040] 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP) 표적 생성물을 포함하는 중축합 후에 수득된 혼합물은 생성물 혼합물(P_G)로도 지칭된다. 생성물 혼합물(P_G)은 할라이드 화합물 및 바람직하게는 적어도 하나의 비양성자성 극성 용매(성분 (D))를 추가로 포함한다. 할라이드 화합물이 반응 혼합물(R_G)의 전환 중에 형성된다. 전환 중에, 먼저 성분 (C)는 성분 (B)와 반응하여 성분 (B)를 탈양성자화한다. 이어서, 탈양성자화된 성분 (B)는 성분 (A)와 반응하고, 이때 할라이드 화합물이 형성된다. 이 제조 방법은 당업자에게 알려져 있다.

[0041] 반응 혼합물(R_G)의 성분은 바람직하게는 동시에 반응한다. 개별 성분은 상류 단계에서 혼합되고 후속적으로 반응할 수 있다. 개별 성분을 이들이 혼합되고 이어서 반응하는 반응기 내로 공급할 수도 있다.

[0042] 본 발명에 따른 제조 방법에서, 반응 혼합물(R_G)의 개별 성분은 바람직하게는 단계 i)에서 바람직하게는 동시에 반응한다. 이 반응은 바람직하게는 한 단계로 수행된다. 이는 성분 (B)의 탈양성자화 및 성분 (A)와 (B) 간의 축합 반응은 중간 생성물, 예를 들어 성분 (B)의 탈양성자화된 화합물종의 단리 없이 단일 반응 단계에서 일어남을 의미한다.

[0043] 반응 혼합물(R_G)은 톨루엔 또는 모노클로로벤젠을 포함하지 않는 것이 더욱 바람직하다. 반응 혼합물(R_G)은 물과

공비물을 형성하는 임의의 물질을 포함하지 않는 것이 특히 바람직하다.

[0044] 성분 (A)와 성분 (B)의 비는, 이론적으로는 염화수소의 이론적 제거가 진행되는 중축합 반응의 화학량론으로부터 유도되고, 당업자에 의해 공지된 방식으로 정립된다.

[0045] 바람직하게는, 성분 (A)로부터 유래된 할로겐 말단기 대 성분 (B)로부터 유래된 페놀 말단기의 비는, 출발 화합물로서의 성분 (A)에 대한 과량의 성분 (B)의 제어된 정립에 의해 조정된다.

[0046] 더 바람직하게는, 성분 (A) 대 성분 (B)의 몰비는 0.95 내지 1.08, 특히 0.98 내지 1.06, 가장 바람직하게는 0.985 내지 1.05이다.

[0047] 바람직한 실시양태에서 X 대 Y의 비는 0.95 내지 1.08, 특히 0.98 내지 1.06, 가장 바람직하게는 0.985 내지 1.05이다.

[0048] 더 바람직하게는, 성분 (A) 대 성분 (B)의 몰비는 0.99 내지 1.01, 특히 0.992 내지 1.008, 가장 바람직하게는 0.995 내지 1.005이다.

[0049] 바람직한 실시양태에서 X 대 Y의 비는 0.99 내지 1.01, 특히 0.992 내지 1.008, 가장 바람직하게는 0.995 내지 1.005이다.

[0050] 바람직하게는, 중축합 반응의 전환율은 적어도 0.9이다.

[0051] 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(P)를 제조하기 위한 제조 방법 단계 i)는 바람직하게는 소위 "탄산염 방법"의 조건 하에 수행된다. 이는 반응 혼합물(R_G)이 소위 "탄산염 방법"의 조건 하에 반응함을 의미한다. 중축합 반응은 일반적으로 80 내지 250℃ 범위, 바람직하게는 100 내지 220℃ 범위의 온도에서 수행된다. 온도의 상한은 바람직하게는 표준 압력(1013.25 mbar)에서 적어도 하나의 비양성자성 극성 용매(성분 (D))의 비점에 의해 결정된다. 반응은 일반적으로 표준 압력에서 수행된다. 반응은 바람직하게는 0.5 내지 14시간, 특히 1 내지 12시간 범위의 시간 간격을 두고 수행된다.

[0052] 생성물 혼합물(P_G)에서의 제조 방법에서 수득되어진 수득된 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)의 단리는 예를 들어 물 또는 물과 다른 용매의 혼합물에 생성물 혼합물(P_G)을 침전시킴으로써 수행될 수 있다. 침전된 설폰화 폴리아릴렌설폰 공중합체(P)는 이후 물로 추출되고, 이어서 건조될 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 침전물은 산성 매질에 흡수될 수도 있다. 적합한 산은 예를 들어 유기 또는 무기산, 예를 들어 카복실산, 예컨대 아세트산, 프로피온산, 숙신산 또는 시트르산 및 미네랄산, 예컨대 염산, 황산 또는 인산이다.

[0053] 할라이드 화합물은 단계 i) 후에 생성물 혼합물(P_G)로부터 제거될 수 있다. 할라이드 화합물은 여과, 원심분리, 경사분리 등과 같이 당업계에 일반적으로 알려진 조치에 의해 제거될 수 있다.

[0054] 따라서 본 발명은 또한 제조 방법으로서,

[0055] ii) 단계 i)에서 수득된 생성물 혼합물(P_G)의 여과, 원심분리 또는 경사분리 단계

[0056] 를 추가로 포함하는 제조 방법을 제공한다.

[0057] 한 실시양태에서 중축합 후, 지방족 유기 할로겐 화합물을 사용한 전환이 수행된다. 이에 따라 반응성 하이드록실 기가 말단 캡핑되고, 중합체가 더욱 안정화된다. 지방족 유기 할로겐 화합물을 사용한 전환은 여과 전 또는 후에 수행될 수 있다.

[0058] 바람직한 지방족 유기 할로겐 화합물은 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기를 갖는 할로겐화 알킬, 특히 염화 알킬, 특히 일차 염화 알킬, 특히 바람직하게는 할로겐화 메틸, 특히 염화 메틸이다.

[0059] 지방족 유기 할로겐 화합물과의 반응은 바람직하게는 90℃ 내지 160℃, 특히 100℃ 내지 150℃의 온도에서 수행된다. 시간은 광범위하게 다양할 수 있고, 일반적으로 적어도 5분, 특히 적어도 15분이다. 반응 시간은 바람직하게는 15분 내지 8시간, 특히 30분 내지 4시간이다.

[0060] 다양한 방법이 지방족 유기 할로겐 화합물의 첨가를 위해 사용될 수 있다. 또한, 지방족 유기 할로겐 화합물의 첨가량은 화학양론적이거나 과량을 나타낼 수 있으며, 과량은 예를 들어 최대 5배 과량일 수 있다. 한 바람직한 실시양태에서, 지방족 유기 할로겐 화합물은 연속적으로, 특히 가스의 스트림 형태로 연속적인 도입을 통해 첨가된다.

[0061] 성분 (A)

[0062] 방향족 디할로겐설폰 성분으로도 지칭되는 성분 (A)는, 최소한 적어도 하나의 설폰화 방향족 디할로겐설폰 및 적어도 하나의 비설폰화 방향족 디할로겐설폰을 포함한다.

[0063] 적어도 하나의 설폰화 방향족 디할로겐설폰은 성분 (A1)로도 지칭된다. 본 발명에서 적어도 하나의 설폰화 방향족 디할로겐설폰 및 성분 (A1)이라는 용어는 동의어로 사용되고 따라서 동일한 의미를 갖는다.

[0064] 적어도 하나의 비설폰화 방향족 디할로겐설폰은 성분 (A2)로도 지칭된다. 본 발명에서 적어도 하나의 비설폰화 방향족 디할로겐설폰 및 성분 (A2)라는 용어는 동의어로 사용되고 따라서 동일한 의미를 갖는다.

[0065] 본원에서 "적어도 하나의 설폰화 방향족 디할로겐설폰"은 정확히 하나의 설폰화 방향족 디할로겐설폰을 의미하며 또한 2개 이상의 설폰화 방향족 디할로겐설폰의 혼합물을 의미한다. 바람직하게는 정확히 하나의 설폰화 방향족 디할로겐설폰이 사용된다.

[0066] 본원에서 "적어도 하나의 비설폰화 방향족 디할로겐설폰"은 정확히 하나의 비설폰화 방향족 디할로겐설폰을 의미하며 또한 2개 이상의 비설폰화 방향족 디할로겐설폰의 혼합물을 의미한다. 바람직하게는 정확히 하나의 비설폰화 방향족 디할로겐설폰이 사용된다.

[0067] "X"는 바람직하게는 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (A)의 몰량을 의미한다. 본원에서 "X"는 바람직하게는 반응 혼합물(R_G) 중 방향족 디할로겐설폰 성분(성분 (A))의 총 몰량을 의미한다. 즉, "X"는 바람직하게는 성분 (A)에 함유된, 바람직하게는 반응 생성물(R_G)에 함유된 성분 (A1)과 성분 (A2)의 몰량의 합을 의미한다. 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (A)의 총 몰량을 기준으로, 본원에서 "X^1"은 성분 (A1)의 몰% 단위의 몰량을 의미하고 본원에서 "X^2"는 성분 (A2)의 몰% 단위의 몰량을 의미한다.

[0068] X^1은 일반적으로 각각의 경우 반응 혼합물(R_G) 중 방향족 디할로겐설폰 성분(성분 (A))의 총 몰량을 기준으로, 25 내지 70 몰% 범위, 바람직하게는 27.5 내지 65 몰% 범위, 더 바람직하게는 30 내지 60 몰% 범위, 그리고 가장 바람직하게는 32.5 내지 57.5 몰% 범위이다.

[0069] X^2는 일반적으로 각각의 경우 반응 혼합물(R_G) 중 방향족 디할로겐설폰 성분(성분 (A))의 총 몰량을 기준으로, 30 내지 75 몰% 범위, 바람직하게는 35 내지 72.5 몰% 범위, 더 바람직하게는 40 내지 70 몰% 범위, 그리고 가장 바람직하게는 42.5 내지 67.5 몰% 범위이다.

[0070] X^1 및 X^2의 양은 일반적으로 총 100 몰%이다.

[0071] 성분 (A1)

[0072] 설폰화 방향족 디할로겐설폰으로도 지칭되는 성분 (A1)은 바람직하게는 적어도 하나의 $-SO_3X^3$ 기를 포함한다.

[0073] 성분 (A1)은 바람직하게는 적어도 하나의 $-SO_3X^3$ 기를 포함한다. 본원에서 "적어도 하나의 $-SO_3X^3$ 기"는 성분 (A1)이 정확히 하나의 $-SO_3X^3$ 기를 포함할 수 있음을 의미하며 또한 2개 이상의 $-SO_3X^3$ 기를 포함할 수 있음을 의미한다. 성분 (A1)은 더 바람직하게는 2개의 $-SO_3X^3$ 기를 포함한다.

[0074] 일반식 $-SO_3X^3$은 설폰산 작용기 및 설폰산염과 같은 설폰산 작용기의 유도체를 포함한다. $-SO_3X^3$ 기(들)에서 X^3은 수소 및/또는 하나의 양이온 등가물일 수 있다.

[0075] 본 발명의 맥락에서 "하나의 양이온 등가물"은 예를 들어 Li, Na, K, Mg, Ca, NH_4, 바람직하게는 Na, K와 같이 단일 양전하의 하나의 양이온 또는 2개 이상의 양전하를 갖는 양이온의 하나의 전하 등가물을 의미한다. Na 또는 K가 특히 바람직하다.

[0076] 성분 (A1)은 바람직하게는 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 및 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산, 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0077] 본 발명의 맥락에서 "설폰산" 및 "-SO_3X^3 기"라는 용어는 동의어로 사용되며 동일한 의미를 갖는다. 따라서 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 및 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산에서 "설폰산"이라는 용어는 "-SO_3X^3 기"를 의미하며, X^3은 수소 또는 양이온 등가물이다.

[0078] 한 실시양태에서, 성분 (A1)은 바람직하게는 양이온 등가물을 갖는 -SO_3X^3 기를 포함한다. 특히 바람직하게는, 성분 (A1)은 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산, 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디나트륨염, 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디칼륨염, 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산, 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디나트륨염 및 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디칼륨염으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0079] 따라서 본 발명의 다른 목적은, 성분 (A1)이 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산, 4,4'-디클로로-디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디나트륨염, 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디칼륨염, 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산, 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디나트륨염 및 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디칼륨염으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것인 제조 방법이다.

[0080] 한 실시양태에서, 성분 (A1)은 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (A1)의 총 중량을 기준으로, 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산, 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디나트륨염, 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디칼륨염, 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산, 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디나트륨염 및 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디칼륨염으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 -SO_3X^3 기를 포함하는 적어도 하나의 방향족 디할로겐설폰 성분 70 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 그리고 더 바람직하게는 98 중량% 이상을 포함한다.

[0081] 추가의 특히 바람직한 실시양태에서, 성분 (A1)은 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산, 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디나트륨염, 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디칼륨염, 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산, 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디나트륨염 및 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디칼륨염으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 -SO_3X^3 기를 포함하는 적어도 하나의 방향족 디할로겐설폰으로 본질적으로 이루어진다. 본원에서 "~로 본질적으로 이루어진"은, 성분 (A2)가 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (A2)의 총 중량을 기준으로, 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산, 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디나트륨염, 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디칼륨염, 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산, 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디나트륨염 및 4,4'-디플루오로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디칼륨염으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 -SO_3X^3 기를 포함하는 적어도 하나의 방향족 디할로겐설폰 97 중량% 초과, 바람직하게는 98 중량% 초과 그리고 더 바람직하게는 99 중량% 초과를 포함한다는 의미이다.

[0082] 이들 실시양태에서, 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디칼륨염 및 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디나트륨염이 성분 (A1)로 사용하기에 특히 바람직하다.

[0083] 추가의, 특히 바람직한 실시양태에서, 성분 (A1)은 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디칼륨염 또는 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디나트륨염으로 이루어진다.

[0084] 성분 (A2)

[0085] 비설폰화 방향족 디할로겐설폰 성분으로도 지칭되는 성분 (A2)는 바람직하게는 -SO_3X^3 기를 포함하지 않는다.

[0086] 바람직하게는, 성분 (A2)는 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (A2)의 총 중량을 기준으로, 4,4'-디클로로디페닐설폰 및 4,4'-디플루오로디페닐설폰으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 방향족 디할로겐설폰 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 그리고 더 바람직하게는 98 중량% 이상을 포함한다. 본원에서 성분 (A2)와 관련된 중량 백분율은 사용된 4,4'-디클로로디페닐설폰과 사용된 4,4'-디플루오로디페닐설폰의 총합과 관련이 있다.

[0087] 따라서 본 발명의 다른 목적은, 성분 (A2)가 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (A2)의 총 중량을 기준으로, 4,4'-디클로

로디페닐설폰 및 4,4'-디플루오로디페닐설폰으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 방향족 디할로겐설폰 80 중량% 이상을 포함하는 것인 제조 방법이다.

[0088] 추가의 특히 바람직한 실시양태에서, 성분 (A2)는 4,4'-디클로로디페닐설폰 및 4,4'-디플루오로디페닐설폰으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 방향족 디할로겐설폰으로 본질적으로 이루어진다. 본원에서 "~로 본질적으로 이루어진"은 전부 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (A2)의 총 중량을 기준으로, 4,4'-디클로로디페닐설폰 및 4,4'-디플루오로디페닐설폰으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 방향족 디할로겐설폰 99 중량% 초과, 바람직하게는 99.5 중량% 초과 그리고 더 바람직하게는 99.9 중량% 초과를 포함한다는 의미이다. 이들 실시양태에서, 4,4'-디클로로디페닐설폰이 성분 (A2)로 사용하기에 특히 바람직하다.

[0089] 추가의 특히 바람직한 실시양태에서, 성분 (A2)는 4,4'-디클로로디페닐설폰으로 본질적으로 이루어진다. 본원에서 "~로 본질적으로 이루어진"은 성분 (A2)가 99 중량% 초과, 바람직하게는 99.5 중량% 초과 그리고 더 바람직하게는 99.9 중량% 초과의 4,4'-디클로로디페닐설폰을 포함한다는 의미이다. 추가의, 특히 바람직한 실시양태에서, 성분 (A2)는 4,4'-디클로로디페닐-설폰으로 이루어진다.

[0090] 바람직하게는, 성분 (A2)는 4,4'-디클로로디페닐설폰 및 4,4'-디플루오로디페닐설폰으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0091] 성분 (B)

[0092] 방향족 디하이드록시 화합물으로도 지칭되는 성분 (B)는 일반적으로 2개의 하이드록시 기를 포함한다.

[0093] 본원에서 "적어도 하나의 방향족 디하이드록시 화합물"은 정확히 하나의 방향족 디하이드록시 화합물을 의미하며 또한 2개 이상의 방향족 디하이드록시 화합물의 혼합물을 의미한다. 바람직하게는 정확히 하나의 방향족 디하이드록시 화합물이 사용된다.

[0094] "Y"는 바람직하게는 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (B)의 몰량을 의미한다. 본원에서 "Y"는 바람직하게는 반응 혼합물(R_G) 중 방향족 디하이드록시 성분(성분 (B))의 총 몰량을 의미한다.

[0095] 바람직하게는, 성분 (B)는 4,4'-디하이드록시비페닐, 4,4'-디하이드록시디페닐설폰, 비스페놀 A(2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판), 4,4'-디하이드록시벤조페논 및 하이드로퀴논으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 전술한 방향족 디하이드록시 성분 중에서는 4,4'-디하이드록시비페닐, 4,4'-디하이드록시디페닐설폰 및 비스페놀 A가 바람직하고, 4,4'-디하이드록시비페닐이 특히 바람직하다.

[0096] 따라서 본 발명은 또한 성분 (B)가 4,4'-디하이드록시비페닐, 4,4'-디하이드록시디페닐 설폰, 비스페놀 A, 4,4'-디하이드록시벤조페논 및 하이드로퀴논으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법을 제공한다.

[0097] 바람직하게는, 성분 (B)는 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (B)의 총 중량을 기준으로, 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상 그리고 더 바람직하게는 98 중량% 이상의 4,4'-디하이드록시비페닐을 포함한다.

[0098] 따라서 본 발명의 다른 목적은, 성분 (B)가 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (B)의 총 중량을 기준으로, 4,4'-디하이드록시비페닐 80 중량% 이상을 포함하는 것인 제조 방법이다.

[0099] 본원에서 성분 (B)와 관련된 중량 백분율은 사용된 4,4'-디하이드록시비페닐, 4,4'-디하이드록시디페닐설폰, 비스페놀 A(2,2-비스-(4-하이드록시페닐)프로판), 4,4'-디하이드록시벤조페논 및 하이드로퀴논의 총합과 추가로 관련된다.

[0100] 추가의 특히 바람직한 실시양태에서, 성분 (B)는 4,4'-디하이드록시비페닐, 4,4'-디하이드록시디페닐설폰, 비스페놀 A(2,2-비스(4-하이드록시-페닐)프로판), 4,4'-디하이드록시벤조페논 및 하이드로퀴논으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 방향족 디하이드록시 성분으로 본질적으로 이루어진다. 본원에서 "~로 본질적으로 이루어진"은 전부 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (B)의 총 중량을 기준으로, 4,4'-디하이드록시비페닐, 4,4'-디하이드록시디페닐설폰, 비스페놀 A(2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판), 4,4'-디하이드록시벤조페논 및 하이드로퀴논으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 방향족 디하이드록시 성분 98 중량% 초과, 바람직하게는 99.0 중량% 초과 그리고 더 바람직하게는 99.5 중량% 초과를 포함한다는 의미이다. 이들 실시양태에서, 4,4'-디하이드록시비페닐, 비스페놀 A 및 4,4'-디하이드록시디페닐설폰은 성분 (B)로 사용하기에 특히 바람직하고, 4,4'-디하이드록시비페닐이 가장 바람직하다.

[0101] 성분 (C)

[0102] 반응 혼합물(R_G)은 성분 (C)로서 적어도 하나의 탄산염 화합물을 포함한다. 본 경우에 "적어도 하나의 탄산염 화합물"이라는 용어는 정확히 하나의 탄산염 화합물을 의미하며 또한 2개 이상의 탄산염 화합물의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다. 적어도 하나의 탄산염 화합물은 바람직하게는 적어도 하나의 금속 탄산염이다. 금속 탄산염은 바람직하게는 무수성이다. 본 경우에 "적어도 하나의 탄산염 화합물" 및 "성분 (C)"라는 용어는 동의어로 사용되고 따라서 동일한 의미를 갖는다.

[0103] 금속 탄산염으로서 알칼리 금속 탄산염 및/또는 알칼리 토금속 탄산염이 바람직하다. 탄산나트륨, 탄산칼륨 및 탄산칼슘으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 금속 탄산염이 금속 탄산염으로서 특히 바람직하다. 탄산칼륨이 가장 바람직하다.

[0104] 예를 들어, 성분 (C)는 반응 혼합물(R_G) 중 적어도 하나의 탄산염 성분의 총 중량을 기준으로, 50 중량% 이상, 더 바람직하게는 70 중량% 이상 그리고 가장 바람직하게는 90 중량% 이상의 탄산칼륨을 포함한다.

[0105] 따라서 본 발명의 다른 목적은, 성분 (C)가 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (C)의 총 중량을 기준으로, 50 중량% 이상의 탄산칼륨을 포함하는 것인 제조 방법이다.

[0106] 바람직한 실시양태에서 성분 (C)는 탄산칼륨으로 이루어진다. 탄산칼륨으로서는 부피 가중 평균 입도가 200 μm 미만인 탄산칼륨이 바람직하며, 100 μm 미만이 더 바람직하고, 70 μm 미만이 더욱더 바람직하고, 50 μm 미만이 가장 바람직하다. 탄산칼륨의 부피 가중 평균 입도는 입도 분석기를 사용하여 클로로벤젠/설폴란(중량 기준 60/40) 혼합물 중 탄산칼륨의 현탁액에서 결정된다.

[0107] "Z"는 바람직하게는 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (C)의 몰량을 의미한다. 본원에서 "Z"는 바람직하게는 반응 혼합물(R_G) 중 적어도 하나의 탄산염 성분(성분 (C))의 총 몰량을 의미한다.

[0108] Z는 P 내지 Q 범위이다.

[0109] "P"는 하기 식에 따라 계산된다:

[0110] $P = Y*(1.05 + X^1/100*1.05)$

[0111] 이 식에서 Y는 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (B)의 몰량의 값이고 X^1은 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (A1)의 몰%의 값이다.

[0112] "Q"는 하기 식에 따라 계산된다:

[0113] $Q = Y*(1.05 + X^1/100*1.4)$

[0114] 이 식에서 Y는 또한 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (B)의 몰량의 값이고 X^1은 또한 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (A1)의 몰%의 값이다.

[0115] 본 발명의 실시예 3에서 사용되는 조성물의 경우 P는 2.82이고 Q는 3.06이다. 따라서 Z의 범위는 2.82 내지 3.06이고 2.9 몰이 사용된다.

[0116] 성분 (D)

[0117] 반응 혼합물(R_G)은 바람직하게는 성분 (D)로서 적어도 하나의 비양성자성 극성 용매를 포함한다. 본 발명에 따른 "적어도 하나의 비양성자성 극성 용매"는 정확히 하나의 비양성자성 극성 용매를 의미하며 또한 2개 이상의 비양성자성 극성 용매의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다. 본 경우에 "적어도 하나의 비양성자성 극성 용매" 및 "성분 (D)"라는 용어는 동의어로 사용되고 따라서 동일한 의미를 갖는다.

[0118] 적합한 비양성자성 극성 용매는, 예를 들어 아니솔, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 설폴란, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈 및 N-디메틸아세트아미드로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0119] 바람직하게는, 성분 (D)는 N-메틸피롤리돈, N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드 및 디메틸포름아미드로 이루어진 군으로부터 선택된다. N-메틸피롤리돈은 성분 (D)로서 특히 바람직하다.

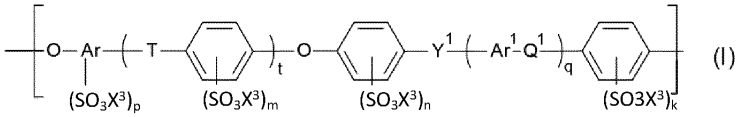
[0120] 성분 (D)는 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (D)의 총 중량을 기준으로, N-메틸피롤리돈, N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드 및 디메틸포름아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 용매 50 중량% 이상, 바람직하게는 70 중량% 이상 그리고 더 바람직하게는 90 중량% 이상을 포함한다. N-메틸피롤리돈이 성분 (D)로서 특히 바람직하다.

[0121] 따라서 본 발명의 다른 목적은, 성분 (D)가 반응 혼합물(R_G) 중 성분 (D)의 총 중량을 기준으로, N-메틸피롤리돈, N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드 및 디메틸포름아미드으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 용매 50 중량% 이상을 포함하는 것인 제조 방법이다.

[0122] 바람직한 실시양태에서, 성분 (D)는 N-메틸피롤리돈으로 이루어진다. N-메틸피롤리돈은 NMP 또는 N-메틸-2-피롤리돈으로도 지칭된다.

[0123] 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)

[0124] 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는 당업자에게 알려진 중합체의 클래스이다. 이론적으로, 당업자에게 알려져 있고/거나 알려진 방법에 의해 제조될 수 있는 임의의 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)를 사용하는 것이 가능하다. 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)를 제조하는 적절한 방법은 하기의 후반 단계에서 기술된다. 바람직한 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는 하기 일반식 I의 반복 단위를 포함한다:

[0125] 

(I)

[0126] 상기 식에서,

[0127] t 및 q는 각각 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,

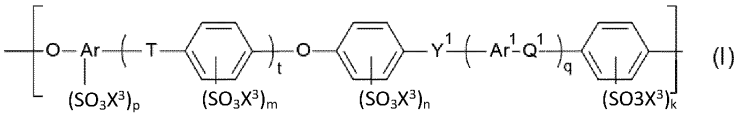
[0128] Q^1, T 및 Y^1은 각각 독립적으로 화학 결합이거나 또는 -O-, -S-, $-SO_2-$, -S(=O)-, -C(=O)-, -N=N-, 및 $-CR^aR^b-$로부터 선택되고, 여기서 R^a 및 R^b는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C_1-C_{12}-알킬, C_1-C_{12}-알콕시 또는 C_6-C_{18}-아릴기이고, Q, T 및 Y 중 적어도 하나는 $-SO_2-$이고,

[0129] Ar 및 Ar^1은 각각 독립적으로 C_6-C_{18} 아릴이고, 상기 C_6-C_{18} 아릴은 비치환되거나 또는 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시, C_6-C_{18} 아릴, 할로겐 및 $-SO_3X$로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되고,

[0130] p, m, n, 및 k는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고, 단, p, m, n 및 k의 총합은 1 이상이고,

[0131] X^3은 수소 또는 하나의 양이온 등가물이다.

[0132] 따라서 본 발명의 다른 목적은 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)로서, 하기 일반식(I)의 반복 단위를 포함하는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)이다:

[0133] 

(I)

[0134] 상기 식에서,

[0135] t 및 q는 각각 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,

[0136] Q^1, T 및 Y^1은 각각 독립적으로 화학 결합이거나 또는 -O-, -S-, $-SO_2-$, -S(=O)-, -C(=O)-, -N=N-, 및 $-CR^aR^b-$로부터 선택되고, 여기서 R^a 및 R^b는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C_1-C_{12}-알킬, C_1-C_{12}-알콕시 또는 C_6-C_{18}-아릴기이고, Q, T 및 Y 중 적어도 하나는 $-SO_2-$이고,

[0137] Ar 및 Ar^1은 각각 독립적으로 C_6-C_{18} 아릴이고, 상기 C_6-C_{18} 아릴은 비치환되거나 또는 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시, C_6-C_{18} 아릴, 할로겐 및 -SO_3X로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되고,

[0138] p, m, n, 및 k는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고, 단, p, m, n 및 k의 총합은 1 이상이고,

[0139] X^3은 수소 또는 하나의 양이온 등가물이다.

[0140] 바람직한 실시양태에서, 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)의 총 중량을 기준으로, 일반식(I)의 반복 단위를 적어도 80 중량% 포함한다.

[0141] 상기 언급한 전제 조건을 갖는 Q^1, T, 또는 Y^1이 화학 결합인 경우, 이는 좌측에 있는 인접한 기와 우측에 있는 인접한 기가 화학 결합을 통해 서로 직접 연결되어 있음을 의미한다.

[0142] R^a 및 R^b는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{12} 알킬이다.

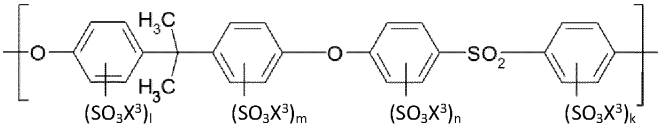
[0143] 바람직한 C_1-C_{12} 알킬 기는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 및 분지형, 포화 알킬 기를 포함한다. 하기 모이어티가 특히 적합하다: C_1-C_6 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, sec-부틸, 2- 또는 3-메틸펜틸 또는 비교적 장쇄 모이어티, 예컨대 비분지 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 라우릴, 및 이의 분지 유사체.

[0144] 사용된 C_1-C_{12} 알콕시 기에서의 알킬 모이어티는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 상기 정의된 알킬 기를 포함한다. 바람직하게는 사용된 사이클로알킬 모이어티는 특히 C_3-C_{12} 사이클로알킬 모이어티, 예를 들어 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 사이클로프로필메틸, 사이클로프로필에틸, 사이클로프로필프로필, 사이클로부틸메틸, 사이클로부틸에틸, 사이클로펜틸에틸, -프로필, -부틸, -펜틸, -헥실, 사이클로헥실메틸, -디메틸, -트리메틸을 포함한다.

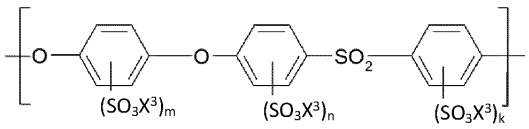
[0145] Ar 및 Ar^1은 각각 독립적으로 C_6-C_{18} 아릴이다. 이하의 출발 물질로부터 진행하여, Ar은 바람직하게는 설폰화 또는 비설폰화 하이드로퀴논, 레조르시놀, 디하이드록시나프탈렌, 특히 2,7-디하이드록시나프탈렌 및 4,4'-비스페놀로 이루어진 군으로부터 바람직하게는 선택된, 친전자 공격에 매우 민감한 전자 풍부 방향족 물질로부터 유래한다. Ar^1은 바람직하게는 비치환된 C_6 또는 C_{12} 아릴렌 기이다.

[0146] 식 (I)의 바람직한 실시양태에서, Ar 및 Ar^1은 각각 바람직하게는 설폰화 또는 비설폰화 1,4-페닐렌, 1,3-페닐렌, 나프틸렌, 특히 2,7-디하이드록시나프탈렌 및 4,4'-비스페닐렌으로부터 독립적으로 선택된다.

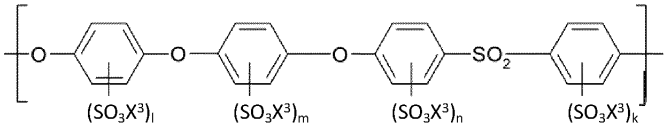
[0147] 하기 구조 단위 (Ia) 내지 (Io) 중 하나 이상을 갖는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)가 바람직하다:



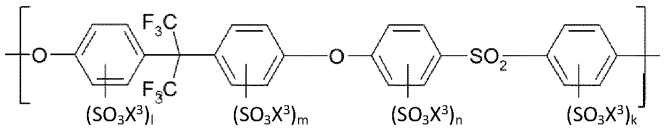
(Ia)



(Ib)

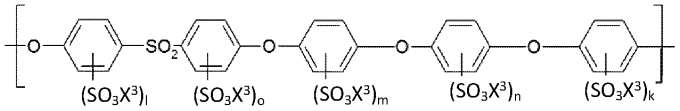


(Ic)

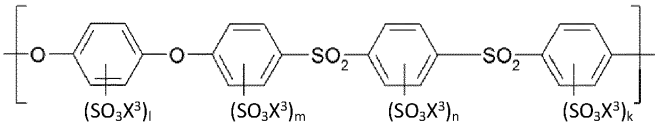


(Id)

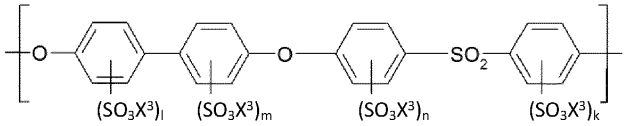
[0148]



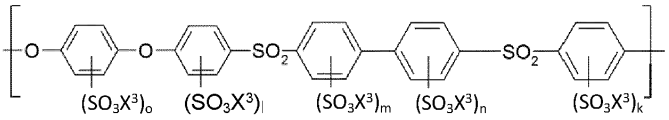
(Ie)



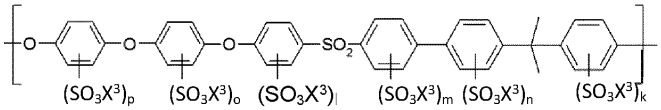
(If)



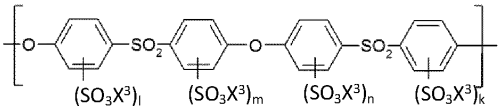
(Ig)



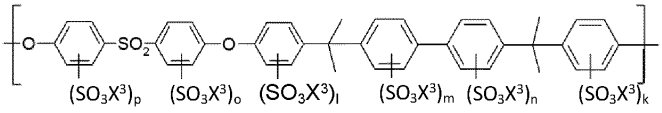
(Ih)



(Ij)

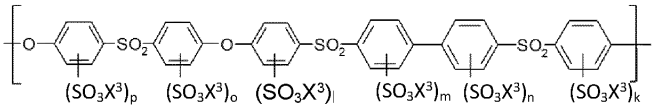


(Ik)

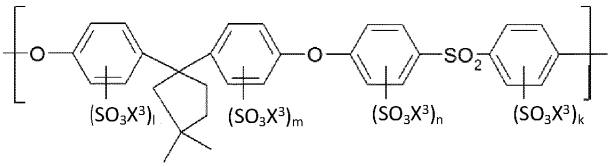


(Il)

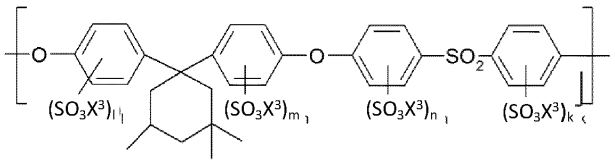
[0149]



(Im)



(In)



(Io)

[0150]

[0151] 상기 식에서,

[0152] l, k, m, n, o, p는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고, 단, l, k, m, n, o, p의 총합은 ≥ 1이고,

[0153] X^3은 수소 또는 하나의 양이온 등가물이다.

[0154] 본 발명의 맥락에서 "하나의 양이온 등가물"은 예를 들어 Li, Na, K, Mg, Ca, NH_4, 바람직하게는 Na, K와 같이 단일 양전하의 하나의 양이온 또는 2개 이상의 양전하를 갖는 양이온의 하나의 전하 등가물을 의미한다.

[0155] 바람직한 빌딩 블록 (Ia) 내지 (Io) 외에도, 하나 이상의 설폰화 또는 비설폰화 1,4-디하이드록시페닐 단위가 레조르시놀 또는 디하이드록시나프탈렌으로 대체되는 구조 단위도 바람직하다.

[0156] 다양한 구조 단위의 조합으로 구성된 공중합체 또는 설폰화 및 비설폰화 구조 단위로 구성된 공중합체도 사용 가능하다.

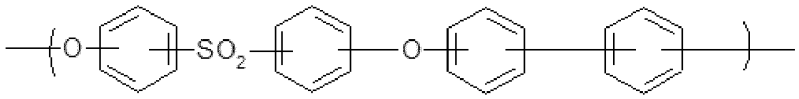
[0157] 구조 단위 (Ia), (Ib), (Ig) 및 (Ik) 또는 이들의 공중합체는 일반식 (I)의 반복 단위로서 특히 바람직하게 사용된다.

[0158] 한 특히 바람직한 실시양태에서, Ar은 1,4-페닐렌이고, t는 1이고, T는 화학 결합이고, Y^1은 $-SO_2-$, q는 0, p는 0, m은 0, n은 1, k는 1이다. 이 나열된 구조 반복 단위로 구성된 설폰화 폴리페닐렌설폰은 sPPSU로 표시된다.

[0159] 특히 바람직한 실시양태에서, Ar은 1,4-페닐렌이고, t는 0이고, Y는 $-SO_2-$이고, q는 0이고, n은 0이고, k는 0이다. 이 나열된 구조 반복 단위로 구성된 폴리아릴렌설폰은 설폰화 폴리에테르 에테르 설폰(sPEES)으로 표시된다.

[0160] 한 유리한 실시양태에서, 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는

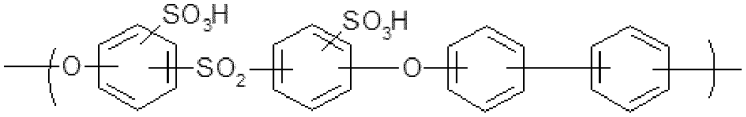
[0161] 식 (1)의 비설폰화 반복 단위



(1)

[0162]

[0163] 및 식 (2)의 설폰화 반복 단위



(2)

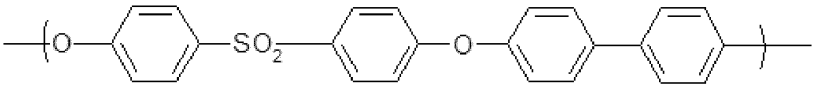
[0164]

[0165] 를 포함한다.

[0166] 특히, 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는 오직 식 (1)의 비설폰화 반복 단위 및 식 (2)의 설폰화 반복 단위로만 이루어진다.

[0167] 매우 바람직한 실시양태에서, 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는

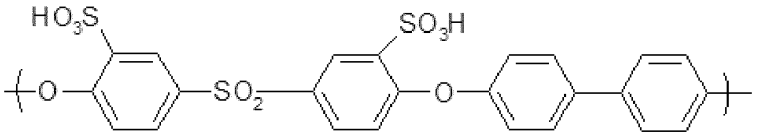
[0168] 식 (1a)의 비설폰화 반복 단위



(1a)

[0169]

[0170] 및 식 (1b)의 설폰화 반복 단위



(1b)

[0171]

[0172] 를 포함한다.

[0173] 특히, 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는 오직 식 (1a)의 비설폰화 반복 단위 및 식 (1b)의 설폰화 반복 단위로 이루어진다.

[0174] 본 발명에 따라 사용되는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는 바람직하게는 20 ml/g 내지 250 ml/g, 바람직하게는 50 ml/g 내지 200 ml/g의 점도수를 갖는다. 이 점도수는 25℃에서 N-메틸피롤리돈(NMP)의 1% 용액에서 DIN EN ISO 1628-1에 따라 정량된다. 측정은 더 낮은 중합체 농도, 예를 들어 0.5%에서도 수행될 수 있다.

[0175] 본 발명의 방법에서 사용되는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)의 중량 평균 분자량(M_W)은 일반적으로 10,000 내지 250,000 g/몰 범위이고, 바람직하게는 15,000 내지 200,000 g/몰 범위이고 더 바람직하게는 18,000 내지 150,000 g/몰 범위이다. 중량 평균 분자량(M_W)은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정된다. 측정 시 디메틸아세트아미드(DMAc)가 용매로서 사용되었고 좁은 분포의 폴리메틸 메타크릴레이트가 표준으로서 사용되었다.

[0176] 본 발명에 따른 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는 바람직하게는 80 ml/g 이상, 바람직하게는 85 ml/g 이상 그리고 특히 바람직하게는 90 ml/g 이상의 점도수를 갖는다. 이 점도수는 25℃에서 N-메틸피롤리돈(NMP)의 0.5% 용액에서 DIN EN ISO 1628-1에 따라 정량된다.

[0177] 본 발명에 따른 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는 바람직하게는 80 ml/g 내지 150 ml/g, 바람직하게는 85 ml/g 내지 140 ml/g의 점도수를 갖는다. 이 점도수는 25℃에서 N-메틸피롤리돈(NMP)의 0.5% 용액에서 DIN EN ISO 1628-1에 따라 정량된다.

[0178] 본 발명의 방법에서 사용되는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)의 중량 평균 분자량(M_W)은 일반적으로 40,000 내지 250,000 g/몰 범위이고, 바람직하게는 50,000 내지 200,000 g/몰 범위이고 더 바람직하게는 60,000 내지 150,000 g/몰 범위이다. 중량 평균 분자량(M_W)은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정된다. 측정 시 디메틸아세트아미드(DMAc)가 용매로서 사용되었고 좁은 분포의 폴리메틸 메타크릴레이트가 표준으로서 사용되었다.

[0179] 따라서 본 발명의 다른 목적은 본 발명의 제조 방법에 의해 수득된 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)이다.

[0180] 따라서 본 발명의 다른 목적은 일반식 (I)의 반복 단위를 포함하는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)이다.

[0181] 다른 실시양태에서 X^3은 X^{3a} 또는 X^{3b}이다.

[0182] 본 발명의 다른 목적은 적어도 하나의 $-SO_3X^{3a}$ 기 및/또는 적어도 하나의 $-SO_3X^{3b}$ 기를 포함하는 반복 단위를 함유하는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)로서, X^{3a} 및 X^{3b}는 각각 서로 독립적으로 수소 및 양이온 등가물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이며, 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)에 함유된 X^{3a} 및 X^{3b}의 총량의 적어

도 50 몰%가 칼륨 양이온인, 적어도 하나의 $-SO_3X^{3a}$ 기 및/또는 적어도 하나의 $-SO_3X^{3b}$ 기를 포함하는 반복 단위를 함유하는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)이다.

[0183] 놀랍게도, 본 발명의 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)로부터 우수한 양성자 전도성을 갖는 멤브레인이 제조될 수 있다는 점이 발견되었다. 더욱이, 놀랍게도 멤브레인(M)은 최신 기술 분야에 알려진 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체로부터 제조된 멤브레인에 비해 더 적은 수팽윤 및 더 적은 크기의 변화를 나타낸다.

[0184] 본 발명에 따른 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는 적어도 하나의 $-SO_3X^{3a}$ 기 및/또는 적어도 하나의 $-SO_3X^{3b}$ 기를 포함하는 반복 단위를 함유한다. 본 경우에서 적어도 하나의 $-SO_3X^{3a}$ 기 및/또는 적어도 하나의 $-SO_3X^{3b}$ 기를 포함하는 반복 단위를 함유하는 반복 단위는 설폰화 반복 단위로도 명명된다.

[0185] 본 발명에 따른 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는 설폰화 반복 단위와 비설폰화 반복 단위를 함유할 수 있다. 비설폰화 반복 단위는 $-SO_3X^{3a}$ 및 $-SO_3X^{3b}$ 기를 함유하지 않는 반복 단위를 의미하는 것으로 이해된다.

[0186] 바람직한 실시양태에서 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는 각각의 경우 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)의 총 몰량을 기준으로, 25 내지 70 몰% 범위, 바람직하게는 27.5 내지 65 몰% 범위, 더 바람직하게는 30 내지 60 몰% 범위, 그리고 가장 바람직하게는 32.5 내지 57.5 몰% 범위의 설폰화 반복 단위를 함유한다.

[0187] 바람직한 실시양태에서 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는 각각의 경우 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)의 총 몰량을 기준으로, 30 내지 75 몰% 범위, 바람직하게는 35 내지 72.5 몰% 범위, 더 바람직하게는 40 내지 70 몰% 범위, 그리고 가장 바람직하게는 42.5 내지 67.5 몰% 범위의 비설폰화 반복 단위를 함유한다.

[0188] 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP) 중 설폰화 반복 단위와 비설폰화 반복 단위의 양은 일반적으로 총 100 몰%이다.

[0189] 본 경우에서 "적어도 하나의 $-SO_3X^{3a}$ 기" 및 "적어도 하나의 $-SO_3X^{3b}$ 기"라는 용어는 "적어도 하나의 $-SO_3X^{3}$ 기"라는 용어 아래 포괄된다. "적어도 하나의 $-SO_3X^{3}$ 기"라는 용어는 "적어도 하나의 $-SO_3X^{3a}$ 기" 및/또는 "적어도 하나의 $-SO_3X^{3b}$ 기"를 의미할 수 있다.

[0190] "X^{3a}" 및 "X^{3b}"는 본원에서 "X^{3}" 아래 포괄된다. "적어도 하나의 $-SO_3X^{3}$ 기"라는 용어는 "적어도 하나의 $-SO_3X^{3a}$ 기" 및/또는 "적어도 하나의 $-SO_3X^{3b}$ 기"를 의미할 수 있다.

[0191] "적어도 하나의 $-SO_3X^{3}$ 기"를 고려한 모든 설명은 "적어도 하나의 $-SO_3X^{3a}$ 기" 및 "적어도 하나의 $-SO_3X^{3b}$ 기"에 대해서도 유효하다.

[0192] 더욱이, "X^{3}"을 고려한 모든 설명은 "X^{3a}" 및 "X^{3b}"에 대해서도 유효하다.

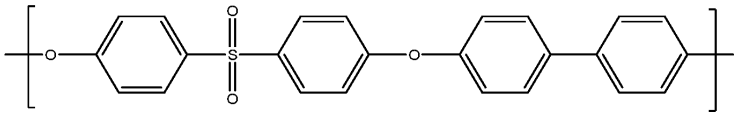
[0193] 본 경우에서, "적어도 하나의 $-SO_3X^{3}$ 기"라는 용어는 정확히 하나의 $-SO_3X^{3}$ 기 및 2개, 3개 또는 4개의 $-SO_3X^{3}$ 기를 의미하는 것으로 이해된다. 바람직한 실시양태에서 설폰화 반복 단위는 1 내지 4개의 $-SO_3X^{3}$ 기, 더 바람직하게는 1 내지 3개의 $-SO_3X^{3}$ 기 및 특히 바람직하게는 1 내지 2개의 $-SO_3X^{3}$ 기를 함유한다. 특히 바람직한 실시양태에서 설폰화 반복 단위는 2개의 $-SO_3X^{3}$ 기를 함유한다.

[0194] X^{3a} 및 X^{3b}는 각각 서로 독립적으로 수소 및 양이온 등가물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이다. 본 발명의 맥락에서 "양이온 등가물"이라는 용어는 예를 들어 Li, Na, K, Mg, Ca, NH_4, 바람직하게는 Na, K와 같이 단일 양전하의 하나의 양이온 또는 2개 이상의 양전하를 갖는 양이온의 하나의 전하 등가물을 의미하며, 각각의 경우, 단, 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)에 함유된 X^{3a} 및 X^{3b}의 총량의 적어도 50 몰%, 더 바람직하게는 적어도 55 몰%, 더욱더 바람직하게는 60 내지 80 몰% 그리고 특히 바람직하게는 62.5 내지 77.5 몰%가 칼륨 양이

온이다.

[0195] 매우 유리한 실시양태에서, 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는

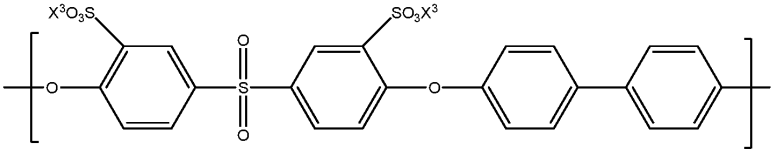
[0196] 식 (1a)의 비설폰화 반복 단위



(1a)

[0197]

[0198] 및 식 (1b)의 설폰화 반복 단위



(1b)

[0199]

[0200] 를 포함한다.

[0201] 특히, 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는 오직 식 (1a)의 비설폰화 반복 단위 및 식 (1b)의 설폰화 반복 단위로 이루어진다.

[0202] 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는 멤브레인(M)의 제조에 적합하다. 본 발명의 제조 방법에 의해 수득된 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)는 멤브레인(M)에 사용될 수 있다.

[0203] 따라서 본 발명의 다른 목적은 멤브레인(M)에서의 본 발명의 제조 방법에 의해 수득될 수 있는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)의 용도이다.

[0204] 멤브레인(M)은 당업자에게 알려진 임의의 방법에 의해 본 발명에 따른 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)로부터 제조될 수 있다.

[0205] 바람직하게는, 본 발명의 제조 방법에 의해 수득될 수 있는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)를 포함하는 멤브레인(M)은

[0206] i) 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP) 및 적어도 하나의 용매를 포함하는 용액(S)을 제공하는 단계,

[0207] ii) 용액(S)으로부터 적어도 하나의 용매를 분리하여 멤브레인(M)을 수득하는 단계

[0208] 를 포함하는 방법에 의해 제조된다.

[0209] 따라서 본 발명의 다른 목적은

[0210] i) 본 발명의 제조 방법에 의해 수득된 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP) 및 적어도 하나의 용매를 포함하는 용액(S)을 제공하는 단계,

[0211] ii) 용액(S)으로부터 적어도 하나의 용매를 분리하여 멤브레인(M)을 수득하는 단계

[0212] 를 포함하는 본 발명의 제조 방법에 의해 수득된 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)를 포함하는 멤브레인(M)의 제조 방법이다.

[0213] 본 발명의 추가 목적은 상기 기술된 제조 방법에 의해 수득될 수 있는 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)를 포함하는 멤브레인(M)이다.

[0214] 본 발명의 다른 목적은 본 발명의 제조 방법에 의해 수득된 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)를 포함하는 멤브레인(M)이다.

[0215] 멤브레인(M)은 멤브레인(M)의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 적어도 50 중량%의 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP), 더 바람직하게는 적어도 70 중량% 그리고 가장 바람직하게는 적어도 90 중량%의 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)를 포함한다.

[0216] 멤브레인(M)은 가스 혼합물로부터 가스를 분리하는 데 적합하며, 특히 수소 함유 가스 혼합물로부터 수소를 분

리하는 데 적합하다.

[0217] 따라서 본 발명의 다른 목적은 가스 혼합물로부터 가스를 분리하기 위해 본 발명의 제조 방법에 의해 수득된 멤브레인(M)의 용도이다.

[0218] 본 발명은 하기 실시예에 한정되지 않으면서 그것에 의해 더 구체적으로 설명된다.

[0219] 사용된 성분:

[0220] DCDPS 4,4'-디클로로디페닐 설폰,

[0221] sDCDPS 4,4'-디클로로디페닐설폰-3,3'-디설폰산 디나트륨염

[0222] BP 4,4'-디하이드록시비페닐,

[0223] K_2CO_3: 탄산칼륨, 무수성, 평균 입도 32.6 μm

[0224] NMP: N-메틸피롤리돈, 무수성

[0225] 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(P)의 점도수 VN을 0.5 중량%의 NMP 용액에서 DIN ISO 1628-1에 따라 측정하였다.

[0226] sDCDPS의 혼입 비(혼입률)를 $CDCl_3$ 중 ^{1}H-NMR에 의해 정량하였다. 또한, 여과 후 중합체 용액의 중합체 함량도 $CDCl_3$ 중 ^{1}H-NMR에 의해 정량하였다.

[0227] 반대 이온의 함량을 원자 분광법에 의해 결정하였다.

[0228] 달리 나타내지 않는 한, 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)의 단리를 실온에서 이소프로판올에 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)의 NMP 용액을 적가하여 수행하였다. 적가 높이는 0.5 m이다. 처리량은 시간당 약 2.5 l였다. 이어서 수득된 침전물을 20시간 동안 85℃에서 물(물 처리량 160 l/h)로 추출하였다. 이어서 물질을 유리 전이 온도 T_g 미만의 온도에서 2 중량% 미만의 잔류 수분 함량까지 건조시켰다.

[0229] 생성물 혼합물(P_G)의 여과를 5 μm 기공 크기 및 3 bar N_2-압력을 갖는 필터를 사용하여 가열된 금속 압력 필터에서 수행하였다. 필터를 60℃로 가열하여 반응 혼합물의 점도를 감소시켰다.

[0230] 침전 후 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)의 수율을 중량 측정에 의해 결정하였다.

[0231] 비교예 1

[0232] 온도계, 가스 유입관 및 딘-스타크-트랩(Dean-Stark-trap)이 구비된 4리터 유리 반응기에서, 384.794 g(1.34 몰)의 DCDPS, 343.875 g(0.7 몰)의 sDCDPS, 372.42 g(2.00 몰)의 BP 및 304.052 g(2.20 몰)의 32.6 μm의 부피 평균 입도를 갖는 탄산칼륨을 질소 분위기에서 1250 ml의 NMP에 현탁시켰다.

[0233] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃에서 유지되었던 시간인 것으로 이해되어야 한다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 지속적으로 제거하였다.

[0234] 16시간의 반응 시간 후, 1750 ml의 NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시킴으로써 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. 이어서, 수득된 중합체 용액을 이소프로판올에 침전시키고, 생성된 중합체 침전물을 분리하고, 이어서 20시간 동안 열수(85℃)로 추출하였다. 이어서 물질을 감압(< 100 mbar)에서 24시간 동안 120℃에서 건조시켰다.

[0235] 비교예 2

[0236] 온도계, 가스 유입관 및 딘-스타크-트랩이 구비된 4리터 유리 반응기에서, 384.794 g(1.34 몰)의 DCDPS, 343.875 g(0.7 몰)의 sDCDPS, 372.42 g(2.00 몰)의 BP 및 345.525 g(2.50 몰)의 32.6 μm의 부피 평균 입도를 갖는 탄산칼륨을 질소 분위기에서 1250 ml의 NMP에 현탁시켰다.

[0237] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃에서 유지되었던 시간인 것으로 이해되어야 한다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 지속적으로 제거하였다.

[0238] 16시간의 반응 시간 후, 1750 ml의 NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시킴으로써 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. 이어서, 수득된 중합체 용액을 이소프로판올에 침전시키

고, 생성된 중합체 침전물을 분리하고, 이어서 20시간 동안 열수(85℃)로 추출하였다. 이어서 물질을 감압(< 100 mbar)에서 24시간 동안 120℃에서 건조시켰다.

[0239] 실시예 3

[0240] 온도계, 가스 유입관 및 딘-스타크-트랩이 구비된 4리터 유리 반응기에서, 384.794 g(1.34 몰)의 DCDPS, 343.875 g(0.7 몰)의 sDCDPS, 372.42 g(2.00 몰)의 BP 및 400.809 g(2.90 몰)의 32.6 μm의 부피 평균 입도를 갖는 탄산칼륨을 질소 분위기에서 1250 ml의 NMP에 현탁시켰다.

[0241] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃에서 유지되었던 시간인 것으로 이해되어야 한다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 지속적으로 제거하였다.

[0242] 8.5시간의 반응 시간 후, 1750 ml의 NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시킴으로써 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. 이어서, 수득된 중합체 용액을 이소프로판올에 침전시키고, 생성된 중합체 침전물을 분리하고, 이어서 20시간 동안 열수(85℃)로 추출하였다. 이어서 물질을 감압(< 100 mbar)에서 24시간 동안 120℃에서 건조시켰다.

[0243] 실시예 4

[0244] 온도계, 가스 유입관 및 딘-스타크-트랩이 구비된 4리터 유리 반응기에서, 258.444 g(0.900 몰)의 DCDPS, 309.487 g(0.63 몰)의 sDCDPS, 279.315 g(1.50 몰)의 BP 및 321.338 g(2.325 몰)의 32.6 μm의 부피 평균 입도를 갖는 탄산칼륨을 질소 분위기에서 938 ml의 NMP에 현탁시켰다.

[0245] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃에서 유지되었던 시간인 것으로 이해되어야 한다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 지속적으로 제거하였다.

[0246] 8.5시간의 반응 시간 후, 2312 ml의 NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시킴으로써 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. 이어서, 수득된 중합체 용액을 이소프로판올에 침전시키고, 생성된 중합체 침전물을 분리하고, 이어서 20시간 동안 열수(85℃)로 추출하였다. 이어서 물질을 감압(< 100 mbar)에서 24시간 동안 120℃에서 건조시켰다.

[0247] 실시예 5

[0248] 온도계, 가스 유입관 및 딘-스타크-트랩이 구비된 4리터 유리 반응기에서, 223.985 g(0.78 몰)의 DCDPS, 368.327 g(0.75 몰)의 sDCDPS, 279.315 g(1.50 몰)의 BP 및 345.525 g(2.5 몰)의 32.6 μm의 부피 평균 입도를 갖는 탄산칼륨을 질소 분위기에서 938 ml의 NMP에 현탁시켰다.

[0249] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃에서 유지되었던 시간인 것으로 이해되어야 한다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 지속적으로 제거하였다.

[0250] 8.5시간의 반응 시간 후, 2312 ml의 NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시킴으로써 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. 이어서, 수득된 중합체 용액을 이소프로판올에 침전시키고, 생성된 중합체 침전물을 분리하고, 이어서 20시간 동안 열수(85℃)로 추출하였다. 이어서 물질을 감압(< 100 mbar)에서 24시간 동안 120℃에서 건조시켰다.

[0251] 비교예 6:

[0252] 온도계, 가스 유입관 및 딘-스타크-트랩이 구비된 4리터 유리 반응기에서, 223.985 g(0.78 몰)의 DCDPS, 368.327 g(0.75 몰)의 sDCDPS, 279.315 g(1.50 몰)의 BP 및 414.63 g(3 몰)의 32.6 μm의 부피 평균 입도를 갖는 탄산칼륨을 질소 분위기에서 938 ml의 NMP에 현탁시켰다.

[0253] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃에서 유지되었던 시간인 것으로 이해되어야 한다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 지속적으로 제거하였다.

[0254] 8.5시간의 반응 시간 후, 2312 ml의 NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시킴으로써 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. 이어서, 수득된 중합체 용액을 이소프로판올에 침전시키고, 생성된 중합체 침전물을 분리하고, 이어서 20시간 동안 열수(85℃)로 추출하였다. 이어서 물질을 감압(< 100 mbar)에서 24시간 동안 120℃에서 건조시켰다.

표 1

표 1:

	C1	C2	3	4	5	C6
축합 시간 [h]	16	16	8.5	8.5	8.5	8.5
R_G 중 sDCDPS-함량 [몰%]	34.3	34.3	34.3	41.2	49.0	49.0
R_G 중 DCDPS-함량 [몰%]	65.7	65.7	65.7	58.8	51.0	51.0
V.N. [ml/g]	37.8	45.2	70.8	72.0	69.9	61.0
sP 중 sDCDPS-함량 [몰%]	30.5	30.6	32.5	38.8	46.9	44.8
여과 시간 [h]	11	14	16	15	17	>24
수율 [중량%]	68	72	88	81	80	72
Z [몰] K2CO3	2.2	2.5	2.9	2.325	2.5	3

[0255]

[0256] 본 발명의 탄산칼륨의 양을 사용함으로써, 다량의 혼입된 sDCDPs를 갖는 고분자량 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)를 제조할 수 있다. 놀랍게도, 본 발명의 제조 방법에 의해 수득된 고분자량 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)의 여과 시간은 더 과량의 탄산칼륨으로 수득된 고분자량 생성물에 대해 관찰된 것보다 더 낮다.

[0257] 비교예 7(C7):

[0258] 온도계, 가스 유입관 및 딘-스타크-트랩이 구비된 4리터 유리 반응기에서, 288.606 g(1.005 몰)의 DCDPS, 257.90 g(0.525 몰)의 sDCDPS, 279.315 g(1.500 몰)의 BP 및 248.778 g(1.80 몰)의 32.6 μm의 부피 평균 입도를 갖는 탄산칼륨을 질소 분위기에서 938 ml의 NMP에 현탁시켰다.

[0259] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃에서 유지되었던 시간인 것으로 이해되어야 한다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 지속적으로 제거하였고, NMP에서의 손실을 보충하였다.

[0260] 8시간의 반응 시간 후, 1312 ml의 NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시킴으로써 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. 이어서 수득된 중합체 용액을 2개의 동일한 부분으로 나누었다. 한 부분을 이소프로판올에 침전시키고, 생성된 중합체 비드를 분리하고, 이어서 20시간 동안 열수(85℃)로 추출하였다. 이어서 비드를 감압(< 100 mbar)에서 24시간 동안 120℃에서 건조시켰다.

[0261] 비교예 8(C8):

[0262] 온도계, 가스 유입관 및 딘-스타크-트랩이 구비된 4리터 유리 반응기에서, 288.606 g(1.005 몰)의 DCDPS, 257.90 g(0.5250 몰)의 sDCDPS, 279.315 g(1.50 몰)의 BP 및 310.97 g(2.25 몰)의 32.6 μm의 부피 평균 입도를 갖는 탄산칼륨을 질소 분위기에서 938 ml의 NMP에 현탁시켰다.

[0263] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃에서 유지되었던 시간인 것으로 이해되어야 한다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 지속적으로 제거하였고, NMP에서의 손실을 보충하였다.

[0264] 6.5시간의 반응 시간 후 토크가 정체기에 도달하였고, 따라서 1312 ml의 NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시킴으로써 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. 이어서 수득된 중합체 용액을 2개의 동일한 부분으로 나누었다. 한 부분을 이소프로판올에 침전시키고, 생성된 중합체 비드를 분리하고, 이어서 20시간 동안 열수(85℃)로 추출하였다. 이어서 비드를 감압(< 100 mbar)에서 24시간 동안 120℃에

서 건조시켰다.

[0265] 비교예 9(C9):

[0266] 온도계, 가스 유입관 및 딘-스타크-트랩이 구비된 4리터 유리 반응기에서, 288.60 g(1.005 몰)의 DCDPS, 257.90 g(0.525 몰)의 sDCDPS, 279.315 g(1.50 몰)의 BP 및 248.778 g(1.80 몰)의 32.6 μm의 부피 평균 입도를 갖는 탄산칼륨을 질소 분위기에서 938 ml의 NMP에 현탁시켰다.

[0267] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃에서 유지되었던 시간인 것으로 이해되어야 한다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 지속적으로 제거하였고, NMP에서의 손실을 보충하였다.

[0268] 8시간의 반응 시간 후, 1312 ml의 NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시킴으로써 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. 이어서 수득된 중합체 용액을 2개의 동일한 부분으로 나누었다. 한 부분을 이소프로판올에 침전시키고, 생성된 중합체 비드를 분리하고, 이어서 20시간 동안 열수(85℃)로 추출하였다. 이어서 비드를 감압(< 100 mbar)에서 24시간 동안 120℃에서 건조시켰다.

[0269] 실시예 10

[0270] 온도계, 가스 유입관 및 딘-스타크-트랩이 구비된 4리터 유리 반응기에서, 281.273 g(0.9795 몰)의 DCDPS, 257.90 g(0.525 몰)의 sDCDPS, 279.315 g(1.500 몰)의 BP 및 310.973 g(2.25 몰)의 32.6 μm의 부피 평균 입도를 갖는 탄산칼륨을 질소 분위기에서 938 ml의 NMP에 현탁시켰다.

[0271] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃에서 유지되었던 시간인 것으로 이해되어야 한다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 지속적으로 제거하였고, NMP에서의 손실을 보충하였다.

[0272] 5.7시간의 반응 시간 후, 1312 ml의 NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시킴으로써 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. 이어서 수득된 중합체 용액을 2개의 동일한 부분으로 나누었다. 한 부분을 이소프로판올에 침전시키고, 생성된 중합체 비드를 분리하고, 이어서 20시간 동안 열수(85℃)로 추출하였다. 이어서 비드를 감압(< 100 mbar)에서 24시간 동안 120℃에서 건조시켰다.

[0273] 실시예 11

[0274] 온도계, 가스 유입관 및 딘-스타크-트랩이 구비된 4리터 유리 반응기에서, 279.981 g(0.975 몰)의 DCDPS, 257.90 g(0.525 몰)의 sDCDPS, 279.315 g(1.500 몰)의 BP 및 310.973 g(2.25 믈)의 32.6 μm의 부피 평균 입도를 갖는 탄산칼륨을 질소 분위기에서 938 ml의 NMP에 현탁시켰다.

[0275] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃에서 유지되었던 시간인 것으로 이해되어야 한다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 지속적으로 제거하였고, NMP에서의 손실을 보충하였다.

[0276] 5.4시간의 반응 시간 후, 1312 ml의 NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시킴으로써 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. 이어서 수득된 중합체 용액을 2개의 동일한 부분으로 나누었다. 한 부분을 이소프로판올에 침전시키고, 생성된 중합체 비드를 분리하고, 이어서 20시간 동안 열수(85℃)로 추출하였다. 이어서 비드를 감압(< 100 mbar)에서 24시간 동안 120℃에서 건조시켰다.

[0277] 비교예 12(C12):

[0278] 온도계, 가스 유입관 및 딘-스타크-트랩이 구비된 4리터 유리 반응기에서, 255.52 g(1.005 몰)의 DFDPS, 257.90 g(0.525 몰)의 sDCDPS, 279.315 g(1.500 몰)의 BP 및 248.778 g(1.80 몰)의 32.6 μm의 부피 평균 입도를 갖는 탄산칼륨을 질소 분위기에서 938 ml의 NMP에 현탁시켰다.

[0279] 혼합물을 1시간 내에 190℃로 가열하였다. 하기에서, 반응 시간은 반응 혼합물이 190℃에서 유지되었던 시간인 것으로 이해되어야 한다. 반응에서 형성된 물을 증류에 의해 지속적으로 제거하였고, NMP에서의 손실을 보충하였다.

[0280] 5시간의 반응 시간 후, 1312 ml의 NMP를 첨가하고 (1시간 내에) 실온으로 냉각시킴으로써 반응을 중단시켰다. 반응에서 형성된 염화칼륨을 여과에 의해 제거하였다. 이어서 수득된 중합체 용액을 2개의 동일한 부분으로 나누었다. 한 부분을 이소프로판올에 침전시키고, 생성된 중합체 비드를 분리하고, 이어서 20시간 동안

열수(85℃)로 추출하였다. 이어서 비드를 감압(< 100 mbar)에서 24시간 동안 120℃에서 건조시켰다.

표 2

표 2:

[0281]

	C7	C8	C9	10	11	C12
축합 시간 [h]	8	6,5	8	5.7	5.4	5
V.N. [ml/g]	45.1	69.6	52.1	86.1	92.3	74.0
sP 중 sDCDPS-함량 [몰%]	30.2	33.0	31.3	33.2	33.4	33.6
몰 K^+ / 몰 Na^+	1/7	1/3	1/6	3.1/1	3.3/1	1/13

[0282] 필름의 특성

[0283] 비교예 C9 및 C12와 본 발명의 실시예 10 및 11로부터의 설폰화 폴리아릴렌설폰 중합체(sP)를 NMP(20 중량%)에 용해시키고, 용액을 300 μm의 두께를 갖는 유리 지지체 상에 닥터 블레이드(doctor bladed)하였다. 습윤 필름을 먼저 진공 상태에서 실온에서 건조시키고 이어서 온도를 12시간 동안 140℃로 높였다. 그 후 수득된 필름(FC9; F10; F11 및 FC12)을 유리판으로부터 분리하고, 열수(85℃)로 4시간 동안 추출하고, 이어서 진공 오븐에서 다시 건조시켰다. H-NMR에 의해 필름의 NMP 함량이 0.1 중량% 미만인 것을 확인하였다. 이어서 0.1 g의 중량을 갖는 각각의 필름 2개를 물 흡수도가 더 이상 변하지 않을 때까지 탈이온수에 보관하였고 필름의 물 함량(% 단위)을 중량 측정에 의해 결정하였다.

[0284]

필름	FC9	F10	F11	FC12
물 흡수도 [중량%]	27	16	15	29

[0285] 놀랍게도, 더 높은 칼륨 반대 이온 함량을 함유하는 필름은 더 적은 수팽윤 및 더 우수한 치수 안정성을 나타내며, 이는 기술적 용도에 있어 유리하다.