

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2014년 5월 8일 (08.05.2014)



(10) 국제공개번호  
**WO 2014/069727 A1**

- (51) 국제특허분류: *C08G 75/23* (2006.01) *C08L 81/06* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/002530
- (22) 국제출원일: 2013년 3월 27일 (27.03.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2012-0123821 2012년 11월 2일 (02.11.2012) KR
- (71) 출원인: 제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.) [KR/KR]; 730-710 경상북도 구미시 공단동 290, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 최진우 (CHOL, Jin Woo); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 문성일 (MOON, Sung Il); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 진영섭 (JIN, Young Sub); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE); 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 세인트하이안 빌딩 12-13층, Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: POLYETHERSULFONE-BASED COMPOUND, AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭 : 폴리에테르술폰계 화합물 및 그 제조방법

(57) Abstract: The polyethersulfone-based compound of the present invention is configured in that a double bond or a triple bond formed by a coupling reaction is contained in a backbone. The polyethersulfone-based compound of the present invention comprises a repeating unit expressed by chemical formula 1.

(57) 요약서: 본 발명의 폴리에테르술폰계 화합물은 커플링 반응에 의해 형성된 이중결합 또는 삼중결합을 주쇄에 포함하는 것으로서, 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 한다.



WO 2014/069727 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 폴리에테르술폰계 화합물 및 그 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 폴리에테르술폰계 화합물 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 커플링 반응에 의해 형성된 이중결합 또는 삼중결합을 주쇄에 포함하는 신규한 폴리에테르술폰계 화합물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[2]

### 배경기술

- [3] 폴리에테르술폰(polyethersulfone: PES)은 폴리에테르에테르케톤(polyether etherketone: PEEK)과 같이 고내열성을 갖는 슈퍼 엔지니어링 플라스틱(super engineering plastics)으로서, 분리막, 의료용 기기 소재, 자동차 부품 소재, 항공기 부품 소재, 유아젯병 소재 등의 용도로 널리 사용되고 있다. 또한, 최근 대체 에너지 분야로 새롭게 각광받고 있는 2차 연료전지 분리막(membrane) 및 범용 분리막 사업에 그 수요가 증가하고 있다.
- [4] 이러한 폴리에테르술폰계 수지의 분자량을 증가시킬 경우, 내열성, 강성, 유연성 등의 기계적 물성이 개선되는 효과를 얻을 수 있으나, 폴리에테르술폰계 수지 중합 시 모노머로 사용되는 비스페놀 S 등의 디히드록시디페닐술폰 화합물의 반응성이 낮아 수평균분자량(Mn) 약 100,000 g/mol 이상의 고분자량체를 제조하기 어렵다는 단점이 있다.
- [5] 따라서, 커플링 반응에 의해 형성되는 이중결합 또는 삼중결합을 주쇄에 포함하여, 단분자량체에서 수평균분자량(Mn) 약 100,000 g/mol 이상의 고분자량체 까지 다양한 분자량을 갖는 신규한 폴리에테르술폰계 화합물의 제조가 필요하다.

[6]

### 발명의 상세한 설명 기술적 과제

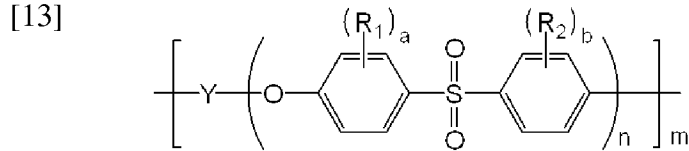
- [7] 본 발명의 목적은 커플링 반응에 의해 형성되는 이중결합 또는 삼중결합을 주쇄에 포함하여, 단분자량체에서 수평균분자량(Mn) 약 100,000 g/mol 이상의 고분자량체 까지 다양한 분자량을 가질 수 있는 폴리에테르술폰계 화합물 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [8] 본 발명의 다른 목적은 내열성, 강성, 유연성 등이 우수한 폴리에테르술폰계 화합물 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [9] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

[10]

## 과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 하나의 관점은 폴리에테르술폰계 화합물에 관한 것이다. 상기 폴리에테르술폰계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 한다:

[12] [화학식 1]



- [14] 상기 화학식 1에서,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 술폰닐( $-\text{SO}_3\text{H}$ )기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, Y는 이중결합 또는 삼중결합을 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 탄화수소기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, m은 약 2 이상의 정수이고, n은 약 1 내지 약 300의 정수이다.

- [15] 구체예에서, 상기 Y는  $\begin{array}{c} \text{R}_4 - * \\ \diagup \quad \diagdown \\ * \quad \text{R}_3 \end{array}$  (여기서,  $R_3$ 는 수소 원자, 치환 또는

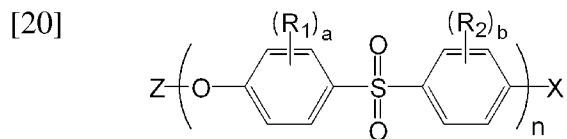
비치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}_6$  (여기서,  $R_6$ 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 아릴기),  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}_7$  (여기서,  $R_7$ 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 아릴기), 또는  $-\text{CONH}_2$ 이고,  $R_4$ 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, \*는 결합부위를 나타낸다), 또는  $\begin{array}{c} \text{R}_5 - * \\ \diagup \quad \diagdown \\ * \end{array}$  (여기서,  $R_5$ 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, \*는 결합부위를 나타낸다)일 수 있다.

- [16] 구체예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리에테르술폰계 화합물은 m이 약 4 이상이고, n이 약 10 내지 약 30인 중합체일 수 있다.

- [17] 구체예에서, 상기 폴리에테르술폰계 화합물은 수평균분자량이 약 100,000 g/mol 이상일 수 있다.

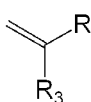
- [18] 본 발명의 다른 관점은 상기 폴리에테르술폰계 화합물의 제조방법에 관한 것이다. 상기 제조방법은, 하기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰 화합물을 전이금속 촉매 존재 하에 커플링 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[19] [화학식 2]



- [21] 상기 화학식 2에서,  $R_1$ ,  $R_2$ , a, b 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, X는 할로젠 원자이고, Z는 말단이 이중결합 또는 삼중결합인 치환 또는 비치환된

탄소수 3 내지 30의 탄화수소기이다.

- [22] 구체예에서, 상기 Z는  (여기서, R<sub>3</sub>는 수소 원자, 치환 또는 비치환된

탄소수 1 내지 10의 탄화수소기, -OH, -OR<sub>6</sub>(여기서, R<sub>6</sub>는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 아릴기), -NH<sub>2</sub>, -COOH, -COOR<sub>7</sub>(여기서, R<sub>7</sub>은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 아릴기), 또는 -CONH<sub>2</sub>이고, R<sub>4</sub>는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, \*는 결합부위를 나타낸다), 또는  (여기서, R<sub>5</sub>는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, \*는 결합부위를 나타낸다)일 수 있다.

- [23] 구체예에서, 상기 전이금속 촉매는 팔라듐계 촉매일 수 있다.

- [24] 바람직하게는 상기 팔라듐계 촉매는 아세트산팔라듐(II), 프로피온산팔라듐(II), 염화팔라듐(II), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 비스(디벤질리텐아세톤)팔라듐(Pd(dba)<sub>2</sub>) 및 [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]디클로로팔라듐(II)(PdCl<sub>2</sub>(dppf)) 중 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

- [25] 구체예에서, 상기 커플링 반응은 극성 비양자성 유기용매 및 염기 존재 하에 수행되는 것일 수 있다.

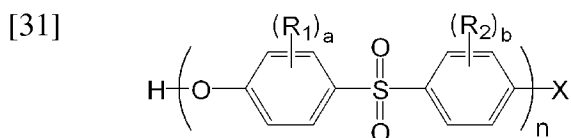
- [26] 바람직하게는 상기 극성 비양자성 유기용매는 N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭시드, 테트라히드로푸란, 디이소프로필에테르, 메틸-tert-부틸에테르, 1,1-디클로로에탄, 아세톤, 메틸이소부틸케톤 및 메틸에틸케톤 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

- [27] 바람직하게는 상기 염기는 트리에틸아민, 피리딘, 이미다졸, 이소프로필아민, 탄산칼륨, 탄산나트륨 및 탄산세슘 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

- [28] 구체예에서, 상기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰 화합물의 Z가 말단 이중결합을 가질 경우, 상기 커플링 반응은 Heck(Heck) 반응이고, 상기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰 화합물의 Z가 말단 삼중결합을 가질 경우, 상기 커플링 반응은 소노가시라(Sonogashira) 반응일 수 있다.

- [29] 구체예에서, 상기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 4로 표시되는 할로겐 화합물을 반응시키는 단계;를 포함하여 제조된 것일 수 있다:

- [30] [화학식 3]

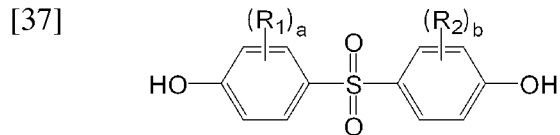


- [32] [화학식 4]

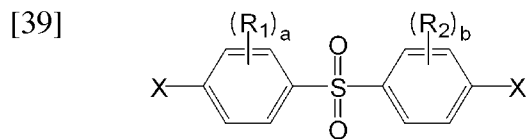
- [33] Z—X<sup>2</sup>

- [34] 상기 화학식 3 및 4에서,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $X$ ,  $Z$ ,  $a$ ,  $b$  및  $n$ 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,  $X^2$ 는 할로젠 원자이다.
- [35] 바람직하게는 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 디히드록시디페닐술폰 화합물 및 알칼리 금속 화합물을 반응시켜 디히드록시디페닐술폰염을 생성하는 단계; 상기 디히드록시디페닐술폰염 및 하기 화학식 6으로 표시되는 디할로게노디페닐술폰 화합물을 반응시키는 단계;를 포함하여 제조된 것일 수 있다.

[36] [화학식 5]



[38] [화학식 6]



- [40] 상기 화학식 5 및 6에서,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $X$ ,  $a$  및  $b$ 는 상기 화학식 1 및 2에서 정의한 바와 같다.

[41]

### 발명의 효과

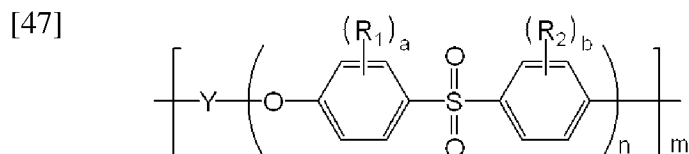
- [42] 본 발명은 말단에 커플링 반응에 의해 형성되는 이중결합 또는 삼중결합을 주쇄에 포함하여, 단분자량체에서 수평균분자량( $M_n$ ) 약 100,000 g/mol 이상의 고분자량체 까지 다양한 분자량을 가질 수 있으며, 내열성, 강성, 유연성 등이 우수한 폴리에테르술폰계 화합물 및 그 제조방법을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

[43]

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [44] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.
- [45] 본 발명에 따른 폴리에테르술폰계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함한다.

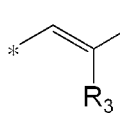
[46] [화학식 1]

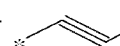


- [48] 상기 화학식 1에서,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 술포닐( $-SO_3H$ )기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6의 탄화수소기이고,  $Y$ 는 이중결합 또는 삼중결합을 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30,

바람직하게는 3 내지 20의 탄화수소기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, m은 약 2 이상의 정수, 예를 들면 약 4 이상의 정수, 바람직하게는 약 10 내지 약 20의 정수이고, n은 약 1 내지 약 300의 정수, 예를 들면, 약 10 내지 약 40의 정수, 바람직하게는 약 10 내지 약 30의 정수이다.

- [49] 본 발명의 명세서에서, "탄화수소기"는 선형, 분지형 또는 환형의 포화 또는 불포화 탄화수소기(hydrocarbon group)를 의미한다. 또한, 본 발명의 명세서에서, "치환"은 수소 원자가 산소 원자(=O), 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 이들의 조합 등의 치환기에 의해 치환된 것을 의미한다. 상기 치환기는 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 알킬기일 수 있다.

- [50] 상기 화학식 1로 표시되는 폴리에테르술폰계 화합물에 있어서, 상기 Y의 비한정적인 예로는  (여기서, R<sub>3</sub>는 수소 원자, 치환 또는 비치환된

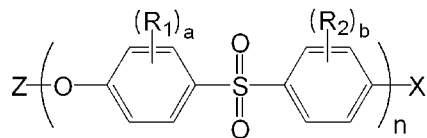
탄소수 1 내지 10의 탄화수소기, -OH, -OR<sub>6</sub>(여기서, R<sub>6</sub>는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 아릴기), -NH<sub>2</sub>, -COOH, -COOR<sub>7</sub>(여기서, R<sub>7</sub>은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 아릴기), 또는 -CONH<sub>2</sub>이고, R<sub>4</sub>는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, \*는 결합부위를 나타낸다), 또는  (여기서, R<sub>5</sub>는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, \*는 결합부위를 나타낸다)를 예시할 수 있다.

[51]

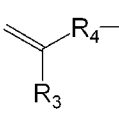
- [52] 상기 폴리에테르술폰계 화합물은 본 발명에 따른 폴리에테르술폰계 화합물의 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 상기 제조방법은 하기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰 화합물을 전이금속 촉매 존재 하에 커플링 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[53] [화학식 2]

[54]



- [55] 상기 화학식 2에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, a, b 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, X는 할로젠 원자, 예를 들면, 염소 원자(Cl), 불소 원자(F), 브롬 원자(Br), 및 요오드 원자(I), 바람직하게는 염소 원자(Cl)이며, Z는 말단이 이중결합 또는 삼중결합인 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30, 바람직하게는 3 내지 20의 탄화수소기이다.

- [56] 상기 Z의 비한정적인 예로는  (여기서, R<sub>3</sub>는 수소 원자, 치환 또는

비치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기, -OH, -OR<sub>6</sub>(여기서, R<sub>6</sub>는 탄소수 1 내지

10의 알킬기 또는 아릴기),  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-COOR_7$ (여기서,  $R_7$ 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 아릴기), 또는  $-CONH_2$ 이고,  $R_4$ 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, \*는 결합부위를 나타낸다), 또는  $\text{R}_5$ —\*

(여기서,  $R_5$ 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, \*는 결합부위를 나타낸다)를 예시할 수 있다.

[57]

[58] 본 발명의 제조방법에 사용되는 전이금속 촉매로는 팔라듐(Palladium)계 촉매, 니켈(Nickel)계 촉매, 구리(Copper)계 촉매, 아연(Zinc)계 촉매, 루테튬(Ruthenium)계 촉매, 로듐(Rhodium)계 촉매, 이리듐(Iridium)계 촉매, 플라티늄(Platinum)계 촉매 등을 사용할 수 있으며, 예를 들면, Heck(Heck) 반응, 소노가시라(Sonogashira) 반응 등의 교차 커플링(cross coupling) 반응에 사용되는 통상의 팔라듐계 촉매일 수 있고, 바람직하게는 아세트산팔라듐(II), 프로피온산팔라듐(II), 염화팔라듐(II), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐( $Pd(PPh_3)_4$ ), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐( $Pd(dba)_2$ ), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐( $Pd_2(dba)_3$ ) 및 [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]디클로로팔라듐(II)( $PdCl_2(dppf)$ ) 중 하나 이상을 포함하는 팔라듐계 촉매일 수 있다. 상기 전이금속 촉매는 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐( $Pd(PPh_3)_4$ ) 등과 같이, 전이금속 및 포스핀 리간드 등의 리간드를 포함하는 촉매 착체(complex)일 수 있다. 이 경우, 촉매 활성이 우수하여 커플링 반응이 더욱 효율적으로 수행될 수 있다.

[59] 상기 전이금속 촉매의 사용량은 상기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰 화합물 100 중량부에 대하여, 약 0.1 내지 약 10 중량부, 바람직하게는 약 1 내지 약 3 중량부일 수 있다. 상기 범위에서 효율적으로 교차 커플링 반응을 수행할 수 있다.

[60] 상기 Heck(Heck) 반응은 팔라듐을 촉매로 사용하여 알켄에 방향족이나 올레핀기를 붙여서 불포화기가 있는 화합물을 만드는 반응으로 정밀 화학에서 중요한 합성 기술이다. 팔라듐의 표면을 폴리(비닐피롤리돈)(PVP), 폴리스티렌-b-폴리-4-비닐피리딘과 같은 폴리머로 안정화하거나 MCM류와 같은 세공성 물질 등을 담체로 이용한 팔라듐계 촉매들이 Heck(Heck) 반응에 사용된다고 보고되었다. 이들 촉매들은 큰 표면적에 기인하여 브롬화 및 요오드화 알렌의 Heck(Heck) 올레핀화 반응에서 높은 촉매 활성도를 나타낸다(문헌 [B. M. Choudary, S. 등록특허 10-0532030 Madhi, N. S. Chowdari, M. L. Kantam, B. Sreedhar, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 14127] 참조). 본 발명은 이를 참조로서 포함한다.

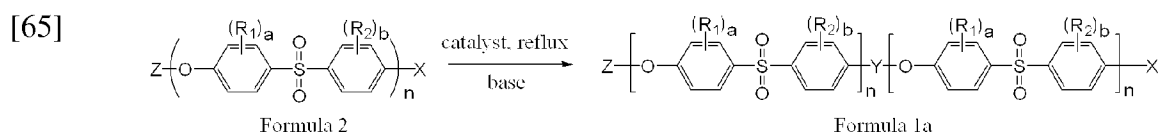
[61] 상기 소노가시라(Sonogashira) 반응은 할로젠화 아릴 또는 비닐과 말단 알킨을 팔라듐계 촉매의 존재 하에서 반응시켜 아릴 또는 비닐기와 알키닐기가 결합한

화합물을 생성하는 반응이다. 탄소-탄소 시그마 결합을 만드는 커플링 반응 가운데  $sp^2$  탄소와  $sp$  탄소를 결합하는 반응이 최근 많이 연구되고 있는 유기 합성 반응 가운데 하나다. 반응 예로, 소노가시라 등은 할로젠화 아릴 또는 비닐과 말단 알킨을  $(Ph_3P)_2PdCl_2$ 와  $CuI$  및 디에틸아민( $Et_2NH$ ) 존재 하에 반응시켜 아릴 또는 비닐 기와 알키닐기가 결합한 화합물을 얻었다(문헌 [K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 16, 4467] 참조). 본 발명은 이를 참조로서 포함한다.

[62]

[63] 구체예에서, 상기 커플링 반응은 예를 들면, 하기 반응식 1과 같이 수행될 수 있으며, 극성 비양자성 유기용매 및 염기 존재 하에 수행되는 것일 수 있다.

[64] [반응식 1]



[66] 상기 반응식 1에서,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $m$  및  $n$ 은 상기 화학식 1 및 2에서 정의한 바와 같다.

[67] 상기 반응식 1에서, 상기 폴리에테르술폰계 화합물(화학식 1a)의  $Y$ 는 사용되는 반응물(화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰 화합물)의  $Z$ 에 따라 결정되는 것이고,  $n$ 이 서로 다른 2종 이상의 반응물(화학식 2)을 사용할 경우, 폴리에테르술폰계 화합물(화학식 1)의  $n$ 이 서로 다른 화합물을 제조할 수 있다. 상기 화학식 1a의 폴리에테르술폰계 화합물(단분자량체)은 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리에테르술폰계 화합물의  $m$ 이 2인 경우에 해당하며, 반응 시간 등의 반응 조건에 따라, 화학식 1a의 폴리에테르술폰계 화합물(화학식 1의  $m$ 이 2인 경우)이 다시 반응물 또는 다른 제조된 폴리에테르술폰계 화합물과 커플링 반응을 일으켜 상기 화학식 1의  $m$ 이 3 이상인 폴리에테르술폰계 화합물이 제조될 수 있다.

[68] 상기 극성 비양자성 유기용매로는  $N$ -메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭시드, 테트라히드로푸란, 디이소프로필에테르, 메틸-*tert*-부틸에테르, 1,1-디클로로에탄, 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸에틸케톤 등을 사용할 수 있으며, 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 극성 비양자성 유기용매의 사용량은 상기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰 화합물 100 중량부에 대하여, 약 300 내지 약 1,000 중량부, 바람직하게는 약 400 내지 약 600 중량부일 수 있다.

[69] 상기 염기는 촉매의 반응성을 증가시키는 역할을 하는 것으로서, 트리에틸아민, 디에틸아민, 피리딘, 이미다졸, 이소프로필아민, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산세슘 등을 사용할 수 있으며, 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 염기의 사용량은 상기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰 화합물 100 중량부에 대하여, 약 50 내지 약 300 중량부,

바람직하게는 약 100 내지 약 250 중량부일 수 있다.

- [70] 상기 커플링 반응은 약 120 내지 약 200°C, 바람직하게는 약 130 내지 약 180°C의 온도에서, 예를 들면, 약 1 내지 약 30 시간, 바람직하게는 약 10 내지 약 25 시간 동안 환류(reflux)시키면서 수행될 수 있다.

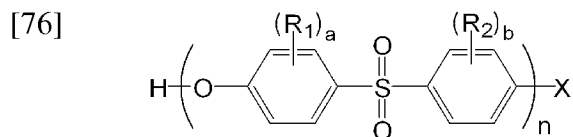
[71]

- [72] 일 구체예에서, 상기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰 화합물의 Z가 말단 이중결합을 가질 경우, 상기 커플링 반응은 헵(Heck) 반응일 수 있고, 상기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰 화합물의 Z가 말단 삼중결합을 가질 경우, 상기 커플링 반응은 소노가시라(Sonogashira) 반응일 수 있다.

[73]

- [74] 구체예에서, 상기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 4로 표시되는 할로젠 화합물을 반응시켜 얻을 수 있다.

[75] [화학식 3]



[77] [화학식 4]

[78]  $\text{Z}-\text{X}^2$

- [79] 상기 화학식 3 및 4에서,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{X}$ ,  $\text{Z}$ ,  $a$ ,  $b$  및  $n$ 은 상기 화학식 1 및 2에서 정의한 바와 같고,  $\text{X}^2$ 는 할로젠 원자, 예를 들면, 염소 원자(Cl), 불소 원자(F), 브롬 원자(Br), 및 요오드 원자(I), 바람직하게는 염소 원자(Cl)이다.

- [80] 상기 반응은 유기 용매 중에서, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 4로 표시되는 할로젠 화합물을 반응시키는 것일 수 있다. 여기서, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 상기 화학식 4로 표시되는 할로젠 화합물의 함량비(몰비)는 예를 들면, 1 : 약 1 내지 약 10, 바람직하게는 1 : 약 1 내지 약 3, 더욱 바람직하게는 1 : 약 1.1 내지 약 1.5일 수 있다. 상기 범위에서 제조되는 술폰계 화합물의 말단기(Z) 전환율이 약 100%에 근접하여 반응 수율이 우수하다.

- [81] 상기 반응에 사용되는 유기 용매로는 디메틸술폭시드, 헥사메틸렌술폭시드 등의 술폭시드계 용매, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드계 용매, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸-2-피페리돈 등의 피페리돈계 용매, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈 등의 2-이미다졸리돈계 용매, 술폴란 등의 술폴란계 용매, 이들 중 2종 이상의 혼합물 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 N-메틸-2-피롤리돈을 사용할 수 있다. 상기 유기 용매의 함량은 전체 반응물(화학식 2 및 3) 100 중량부에 대하여, 약 100 내지 약 500 중량부, 바람직하게는 약 150 내지 약 450 중량부, 더욱 바람직하게는 약 300 내지 약 400

중량부일 수 있다.

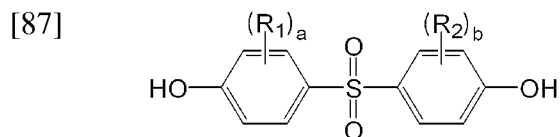
[82] 상기 반응은 필요에 따라, 촉매 등의 통상적인 첨가제를 더욱 추가하여 수행할 수 있다. 상기 촉매로는 트리에틸아민(triethylamine:  $\text{NEt}_3$ ) 등을 예시할 수 있으며, 상기 촉매의 사용량은 예를 들면, 전체 반응물(화학식 2 및 3) 100 중량부에 대하여, 약 0.1 내지 약 1 중량부일 수 있다.

[83] 상기 반응의 반응 온도는 예를 들면, 약 100 내지 약 200°C, 바람직하게는 약 120 내지 약 180°C일 수 있고, 반응 시간은 예를 들면, 약 1 내지 약 30시간, 바람직하게는 약 10 내지 약 25시간일 수 있다. 상기 범위에서 제조되는 술포계 화합물의 말단기(Z) 전환율이 약 100%에 근접하여 반응 수율이 우수하다.

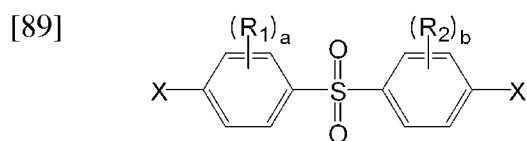
[84]

[85] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물로는 제품화된 말단 히드록시기 및 할로젠기를 갖는 폴리에테르술포 화합물 및 그 단량체를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 하기 화학식 5로 표시되는 디히드록시디페닐술포 화합물 및 알칼리 금속 화합물을 반응시켜 디히드록시디페닐술포염을 생성하는 단계; 및 상기 디히드록시디페닐술포염 및 하기 화학식 6으로 표시되는 디할로게노디페닐술포 화합물을 반응시키는 단계를 포함하여 제조된 화합물(선형 폴리에테르술포)을 사용할 수 있다.

[86] [화학식 5]



[88] [화학식 6]



[90] 상기 화학식 5 및 6에서,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ , X, a 및 b는 상기 화학식 1 및 2에서 정의한 바와 같다.

[91]

[92] 상기 알칼리 금속 화합물은 상기 디히드록시디페닐술포 화합물의 낮은 반응성(친핵성)을 증가시키기 위하여, 상기 디히드록시디페닐술포 화합물의 금속염을 제조하기 위해 첨가되는 것으로서, 예를 들면, 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 수소화물, 알칼리 금속 알콕사이드 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는, 탄산칼륨, 탄산나트륨 등의 알칼리 금속 탄산염을 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 탄산칼륨 무수물, 탄산나트륨 무수물 등의 알칼리 금속염 무수물을 사용할 수 있다.

[93] 상기 알칼리 금속 화합물은 상기 디히드록시디페닐술포 화합물 100 몰부에 대하여, 약 200 내지 약 300 몰부, 바람직하게는 약 210 내지 약 220 몰부 사용될

수 있다. 상기 범위에서 디히드록시디페닐술포염을 제조할 수 있다.

[94]

[95] 상기 디히드록시디페닐술포염은 비양자성 유기 용매 및 공비 용매의 혼합 용매 중에서 제조될 수 있다. 상기 비양자성 유기 용매로는 폴리에테르술포 중합 시 사용되는 통상의 비양자성 유기 용매를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 디메틸술포폭시드, 헥사메틸렌술포폭시드 등의 술포폭시드계 용매, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드계 용매, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸-2-피페리돈 등의 피페리돈계 용매, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논 등의 2-이미다졸리논계 용매, 술폴란 등의 술폴란계 용매, 이들 중 2종 이상의 혼합물 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 N-메틸-2-피롤리돈을 사용할 수 있다.

[96]

또한, 중합 시에 미량의 수분, 반응 중에 외부로부터 들어오는 수분, 중합 시에 발생하는 물 등은 중합의 진행을 저해하기 때문에, 이들 반응계 내의 물을 분리하는 목적으로 비양자성 극성 용매와 상용성이고, 약 0.101 MPa 압력 하에 물과 공비 혼합물을 형성하는 공비 용매를 사용한다. 이러한 공비 용매로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔 등의 탄화수소계 용매, 디이소프로필에테르, 에틸부틸에테르, 디옥산 등의 에테르계 용매, 아세틸아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, 이소부틸 알코올, 헥산올, 벤질 알코올 등의 알코올계 용매, 아세트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산부틸, 부티르산부틸, 벤조산메틸 등의 에스테르계 용매 등, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 발레르산, 벤조산 등의 카르복실산계 용매, 클로로포름, 브로모포름, 1,2-디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 사염화탄소, 클로로벤젠, 헥사플루오로이소프로판올 등의 할로젠계 용매, 에틸렌디아민, 아닐린, 피리딘, 메틸피리딘 등의 아민계 용매 등을 예시할 수 있고, 바람직하게는 탄화수소, 더욱 바람직하게는 벤젠, 클로로벤젠, 및 톨루엔 중 1종 이상을 사용할 수 있고, 가장 바람직하게는 톨루엔을 사용할 수 있다.

[97]

전체 단량체(상기 디히드록시디페닐술포 화합물 및 상기 디할로게노디페닐술포 화합물)와 상기 비양자성 유기 용매의 몰비는 1 : 약 0.8 내지 약 1.5, 바람직하게는 1 : 약 1.0 내지 약 1.3이다. 상기 범위에서, 원하는 분자량의 선형 폴리에테르술포를 얻을 수 있고, 세정 단계에서 쉽게 수득한 고분자를 처리할 수 있다.

[98]

또한, 상기 공비 용매의 사용량은 계 내의 수분을 제거할 수 있는 양이면 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, 전체 단량체 100 중량부에 대하여, 약 0.01 내지 약 10 중량부, 바람직하게는 약 0.02 내지 약 5 중량부일 수 있다.

[99]

상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 메틸술포폭시드(DMSO) 용매 중에 300 MHz <sup>1</sup>H-NMR 장치를 사용하여 측정 시, 할로게노페닐기의 할로젠기에 이웃하는 H 시그널(약 7.79 내지 약 7.76 ppm 시그널)과 히드록시페닐기의

히드록시기에 이웃하는 H 시그널(약 6.94 내지 약 6.91 ppm 시그널)의 면적비가 약 40 내지 약 60 : 약 40 내지 약 60인 것일 수 있다. 또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 상기와 같이 <sup>1</sup>H-NMR 측정 시, 말단 히드록시기(-OH)에서 유래하는 H 시그널(피크)이 약 10.4 내지 약 10.8 ppm에 존재하는 것이다. 즉, 본 발명의 선형 폴리에테르술폰은 비스페놀 S에서 나타나는 말단 히드록시기(-OH)에서 유래하는 약 10.4 내지 약 10.8 ppm 부근의 H 시그널이 존재하는 것이다.

[100] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 유리전이온도(Tg)가 약 210 내지 약 230°C, 바람직하게는 약 220 내지 약 225°C일 수 있고, 색차 데이터 L이 약 84.6 내지 약 85.0이고, a가 약 2.10 내지 약 2.60이며, b가 약 9.30 내지 약 10.4일 수 있다.

[101]

[102] 본 발명의 폴리에테르술폰계 화합물은 예를 들면, GPC(Gel Permeation Chromatography)로 측정한 수평균분자량(Mn)이 약 100,000 g/mol 이상인 중합체일 수 있고, 화학식 1의 m이 2이고, n이 1인 단분자량체 형태일 수도 있다. 상기 폴리에테르술폰계 화합물은 중량평균분자량이 증가함에 따라, 내열성, 강성, 유연성 등이 개선될 수 있다.

[103] 또한, 상기 폴리에테르술폰계 화합물은 말단이 말단봉지체 등에 의해 봉지된 형태일 수 있고, 말단이 수소 원자, 할로젠 원자일 경우, 이를 사용하여 커플링 반응, 라디칼 반응 등을 더욱 수행할 수 있다. 커플링 반응 수행 시, 분자량이 더욱 증가된 중합체를 얻을 수 있고, 라디칼 반응 수행 시, 블록 공중합체를 형성할 수도 있다. 구체적으로는, 말단에 이중결합을 포함하는 상기 폴리에테르술폰계 화합물 및 라디칼 중합이 가능한 단량체, 라디칼 개시제 등을 사용하여, 통상의 괴상(bulk) 라디칼 중합 방법, 용액 라디칼 중합 방법, 현탁 중합 방법 또는 유화 중합 방법 등을 사용하여 간단하게 폴리에테르술폰 블록 공중합체를 제조할 수 있다.

[104]

### 발명의 실시를 위한 형태

[105] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[106] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

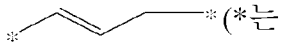
[107]

[108] 실시예

[109] 실시예 1

[110] 콘덴서(condenser) 및 딘-스타크 트랩(Dean-Stark trap)을 장착한 250 ml

둥근바닥 플라스크에 비스페놀 S(bisphenol S) 5 g(20 mmol), 탄산칼륨( $K_2CO_3$ ) 6.08 g(44 mmol), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone: NMP) 35 ml, 및 톨루엔(toluene) 30 ml를 첨가한 후, 질소( $N_2$ ) 분위기 하에서 180 내지 200°C의 온도로 2시간 동안 가열하고, 생성되는 물을 톨루엔과의 공비로 제거하였다. 다음으로, 온도를 150°C로 내리고, 디클로로디페닐술포 5.743 g(20 mmol)을 첨가한 후, 220°C의 온도에서 2 시간 동안 반응시켰다. 반응 혼합물의 온도를 100°C로 낮춘 다음, 알릴 브로마이드(allyl bromide) 1.71 ml(20 mmol)을 5분 동안 천천히 한 방울씩 첨가하고 1시간 동안 교반시켰다. 반응 생성물은 밝은 오렌지색(bright orange)을 나타내었으며, 이를 1 L의 메탄올에 넣어 침전시키고 침전물을 여과한 후, 이를 NMP에 다시 녹이고, 상기 침전과정을 반복하여 여과한 침전물을 80°C의 진공오븐에서 10시간 동안 진공 건조하여 알릴 말단기 및 할로젠 말단기(Cl)를 갖는 흰색의 고분자형 폴리에테르술포 화합물을 제조하였다(수율: 97%, 중량평균분자량: 7,000 g/mol).

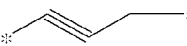
- [111] 다음으로, air-free flask에 상기 폴리에테르술포 화합물 2.74 g(10 mmol) 및 탄산세슘( $Cs_2CO_3$ ) 3.25 g(10 mmol)을 넣고, 아르곤 가스를 사용하여 3번 배기 및 충전시킨 다음, 무수 NMP 15 ml를 넣고 아르곤 가스로 10분간 퍼징(purging)하였다. 퍼징 후, 상기 반응물 100 몰부에 대하여, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐( $Pd_2(dba)_3$ ) 5 몰부 및 t-부틸포스핀( $P(t-Bu)_3$ ) 5 몰부를 첨가하고, 150°C에서 20 시간 동안 가열하였다. 가열 종료 후, 반응 혼합물을 셀라이트에 통과시켜 팔라듐계 촉매를 제거하고, 이를 500 ml의 물 및 메탄올(1:1)에 넣어 침전시키고 침전물(crude polymer)을 여과하였다. 상기 침전물을 메탄올로 2번 세척하고, NMP에 다시 녹인 다음, 다시 메탄올에 넣어 재침전시키고 침전물을 여과하였다. 여과한 침전물을 진공 건조하여 플로피 화이트(floppy white)색 고체 형태인 상기 화학식 1의 Y가  (\*는 결합부위를 나타냄)이고, a 및 b가 0이며, n이 약 340인 폴리에테르술포계 화합물(말단은 수소 및/또는 할로젠 원자) 1.53g을 수득하였다(수율: 56%, 중량평균분자량: 120,000 g/mol).

[112]

[113] 실시예 2

- [114] 콘덴서(condenser) 및 딘-스타크 트랩(Dean-Stark trap)을 장착한 250 ml 둥근바닥 플라스크에 비스페놀 S(bisphenol S) 5 g(20 mmol), 탄산칼륨( $K_2CO_3$ ) 6.08 g(44 mmol), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone: NMP) 35 ml, 및 톨루엔(toluene) 30 ml를 첨가한 후, 질소( $N_2$ ) 분위기 하에서 180 내지 200°C의 온도로 2.5시간 동안 가열하고, 생성되는 물을 톨루엔과의 공비로 제거하였다. 다음으로, 온도를 150°C로 내리고, 디클로로디페닐술포 5.743 g(20 mmol)을 첨가한 후, 220°C의 온도에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 혼합물의 온도를 120°C로 낮춘 다음, 프로파질 브로마이드(propargyl bromide) 1.72 ml(20mmol)을

5분 동안 천천히 한 방울씩 첨가하고 1시간 동안 교반시켰다. 반응 생성물은 밝은 갈색(bright brown)을 나타내었으며, 이를 1 L의 메탄올에 넣어 침전시키고 침전물을 여과한 후, 이를 NMP에 다시 녹이고, 상기 침전과정을 반복하여 여과한 침전물을 80°C의 진공오븐에서 10시간 동안 진공 건조하여 아세틸렌 말단기 및 할로젠 말단기(Cl)를 갖는 흰색의 고분자형 폴리에테르술폰 화합물을 제조하였다(수율: 99%, 중량평균분자량: 6,000 g/mol).

- [115] 다음으로, air-free flask에 상기 폴리에테르술폰 화합물 2.72g(10 mmol)을 넣고, 아르곤 가스를 사용하여 3번 배기 및 충전시킨 다음, 상기 폴리에테르술폰 화합물 100 몰부에 대하여, 2.5 몰부의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ), 2.5 몰부의 요오드화 구리( $\text{CuI}$ ) 및 20 ml의 디이소프로필아민( $\text{i-Pr}_2\text{NH}$ ) 및 NMP(3:7)를 넣고 아르곤 가스로 15분간 퍼징(purging)하였다. 퍼징 후, 150°C에서 20시간 동안 교반하며 가열하였다. 가열 종료 후, 500 ml의 물 및 메탄올(1:1)에 넣어 침전시키고 침전물(crude polymer)을 여과하였다. 상기 침전물을 메탄올로 2번 세척하고, NMP에 다시 녹인 다음, 다시 메탄올에 넣어 재침전시키고 침전물을 여과하였다. 여과한 침전물을 80°C의 진공오븐에서 10시간 동안 진공 건조하여 상기 화학식 1의 Y가  (\*는 결합부위를 나타냄)이고, a 및 b가 0이며, n이 약 480인 폴리에테르술폰계 화합물(말단은 수소 및/또는 할로젠 원자) 1.31g을 수득하였다(수율: 48%, 중량평균분자량: 130,000 g/mol).

[116]

- [117] 상기 실시예에 따라 제조된 폴리에테르술폰계 화합물은 커플링 반응(헵스 반응 또는 소노가시라 반응)을 통해 형성되는 이중결합 또는 삼중결합을 주쇄에 포함하는 것이다. 상기 커플링 반응을 통하여, 반응성이 낮은 비스페놀 S 등의 디히드록시디페닐술폰 화합물을 반응물로 사용한 상기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰 화합물(본 발명의 반응물)이 얻을 수 없는 중량평균분자량인 100,000 g/mol 이상의 중량평균분자량을 갖는 고분자량체를 제조할 수 있었다.

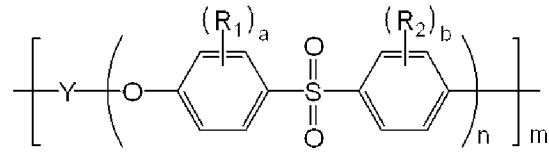
[118]

- [119] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

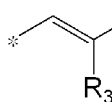
## 청구범위

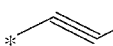
[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 술폰닐( $-\text{SO}_3\text{H}$ )기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, Y는 이중결합 또는 삼중결합을 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 탄화수소기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, m은 2 이상의 정수이고, n은 1 내지 300의 정수이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 Y는  (여기서,  $R_3$ 는 수소 원자,

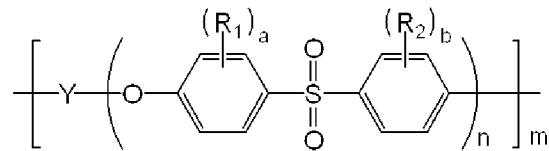
치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}_6$  (여기서,  $R_6$ 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 아릴기),  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}_7$  (여기서,  $R_7$ 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 아릴기), 또는  $-\text{CONH}_2$ 이고,  $R_4$ 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, \*는 결합부위를 나타낸다), 또는  (여기서,  $R_5$ 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며, \*는 결합부위를 나타낸다)인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 화합물.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리에테르술폰계 화합물은 m이 4 이상이고, n이 10 내지 30인 중합체인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 화합물.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 폴리에테르술폰계 화합물은 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 화합물.

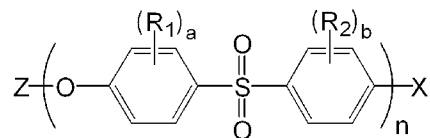
[청구항 5] 하기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰 화합물을 전이금속 촉매 존재 하에 커플링 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리에테르술폰계 화합물의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 술포닐( $-\text{SO}_3\text{H}$ )기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고,  $Y$ 는 이중결합 또는 삼중결합을 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 탄화수소기이며,  $a$  및  $b$ 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,  $m$ 은 2 이상의 정수이고,  $n$ 은 1 내지 300의 정수이다;

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $a$ ,  $b$  및  $n$ 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,  $X$ 는 할로젠 원자이고,  $Z$ 는 말단이 이중결합 또는 삼중결합인 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 탄화수소기이다.

[청구항 6]

제5항에 있어서, 상기  $Z$ 는  $\text{C}(\text{R}_3)=\text{C}(\text{R}_4)-*$ (여기서,  $R_3$ 는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}_6$ (여기서,  $R_6$ 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 아릴기),  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}_7$ (여기서,  $R_7$ 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 아릴기), 또는  $-\text{CONH}_2$ 이고,  $R_4$ 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며,  $*$ 는 결합부위를 나타낸다), 또는  $\text{C}\equiv\text{C}(\text{R}_5)-*$

(여기서,  $R_5$ 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이며,  $*$ 는 결합부위를 나타낸다)인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술포계 화합물의 제조방법.

[청구항 7]

제5항에 있어서, 상기 전이금속 촉매는 팔라듐계 촉매인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술포계 화합물의 제조방법.

[청구항 8]

제7항에 있어서, 상기 팔라듐계 촉매는 아세트산팔라듐(II), 프로피온산팔라듐(II), 염화팔라듐(II), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐( $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ) 및 [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]디클로로팔라듐(II)( $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ ) 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르술포계 화합물의 제조방법.

[청구항 9]

제5항에 있어서, 상기 커플링 반응은 극성 비양자성 유기용매 및

염기 존재 하에 수행되는 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 화합물의 제조방법.

[청구항 10]

제9항에 있어서, 상기 극성 비양자성 유기용매는 N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭시드, 테트라히드로푸란, 디이소프로필에테르, 메틸-*tert*-부틸에테르, 1,1-디클로로에탄, 아세톤, 메틸이소부틸케톤 및 메틸에틸케톤 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 화합물의 제조방법.

[청구항 11]

제9항에 있어서, 상기 염기는 트리에틸아민, 피리딘, 이미다졸, 이소프로필아민, 탄산칼륨, 탄산나트륨 및 탄산세슘 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 화합물의 제조방법.

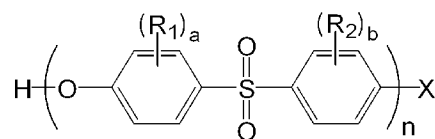
[청구항 12]

제5항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰 화합물의 Z가 말단 이중결합을 가질 경우, 상기 커플링 반응은 헵(Heck) 반응이고, 상기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰 화합물의 Z가 말단 삼중결합을 가질 경우, 상기 커플링 반응은 소노가시라(Sonogashira) 반응인 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 화합물의 제조방법.

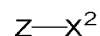
[청구항 13]

제5항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르술폰 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 4로 표시되는 할로젠 화합물을 반응시키는 단계;를 포함하여 제조된 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 화합물의 제조방법:

[화학식 3]



[화학식 4]

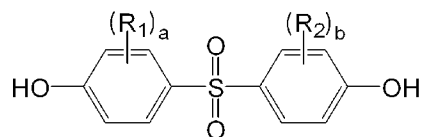


상기 화학식 3 및 4에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, X, Z, a, b 및 n은 상기 화학식 1 및 2에서 정의한 바와 같고, X<sup>2</sup>는 할로젠 원자이다.

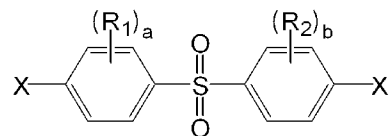
[청구항 14]

제13항에 있어서, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 디히드록시디페닐술폰 화합물 및 알칼리 금속 화합물을 반응시켜 디히드록시디페닐술폰염을 생성하는 단계; 상기 디히드록시디페닐술폰염 및 하기 화학식 6으로 표시되는 디할로게노디페닐술폰 화합물을 반응시키는 단계;를 포함하여 제조된 것을 특징으로 하는 폴리에테르술폰계 화합물의 제조방법:

[화학식 5]



[화학식 6]



상기 화학식 5 및 6에서,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 술폰닐( $-\text{SO}_3\text{H}$ )기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, X는 할로젠 원자이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2013/002530****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08G 75/23(2006.01)i, C08L 81/06(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 75/23; C08L 81/06; C08F 230/08; C07C 317/22; B41M 5/30; C07C 147/02; C07C 147/04; C07C 315/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: polyethersulfone, coupling, transition metal, catalyst

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | EP 0450790 A2 (AMOCO CORPORATION) 09 October 1991<br>See abstract; page 2, lines 11-24; page 6, lines 20-43; claim 1.                                                             | 1-14                  |
| A         | US 2009-0018265 A1 (KAILASAM, Ganesh et al.) 15 January 2009<br>See abstract; paragraphs [0010], [0041] and [0042].                                                               | 1-14                  |
| A         | YU, YUN-WU et al., "Allyl-containing Poly(aryl ether sulfone): Synthesis and Crosslinking", CHEM. RES. CHINESE UNIVERSITIES, 2011, vol. 3, no. 3, pages 520-523.<br>See scheme 2. | 1-14                  |
| A         | KR 10-2007-0114853 A (NIPPON SODA CO., LTD. et al.) 04 December 2007<br>See abstract; paragraphs [0025]-[0037], [0163]-[0167] and [0212]; claim 1.                                | 1-14                  |
| A         | US 5840652 A (ODA, Shigeru et al.) 24 November 1998<br>See abstract; claim 1.                                                                                                     | 1-14                  |
| A         | US 4886916 A (ONISHI, Takashi et al.) 12 December 1989<br>See abstract; claim 1.                                                                                                  | 1-14                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**05 JULY 2013 (05.07.2013)**

Date of mailing of the international search report

**08 JULY 2013 (08.07.2013)**

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2013/002530**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| EP 0450790 A2                             | 09/10/1991          | CA 2038575 A1           | 07/10/1991          |
|                                           |                     | CA 2038575 C            | 21/07/1998          |
|                                           |                     | DE 69126358 D1          | 10/07/1997          |
|                                           |                     | DE 69126358 T2          | 16/10/1997          |
|                                           |                     | EP 0450790 A3           | 15/07/1992          |
|                                           |                     | EP 0450790 B1           | 04/06/1997          |
|                                           |                     | JP 04-227659 A          | 17/08/1992          |
|                                           |                     | JP 3118012 B2           | 18/12/2000          |
|                                           |                     | SG 47834 A1             | 17/04/1998          |
|                                           |                     | US 5086130 A            | 04/02/1992          |
| US 2009-0018265 A1                        | 15/01/2009          | CN 10 1802099 A         | 11/08/2010          |
|                                           |                     | CN 10 1802099 B         | 11/07/2012          |
|                                           |                     | EP 2164904 A1           | 24/03/2010          |
|                                           |                     | JP 2010-532815 A        | 14/10/2010          |
|                                           |                     | US 8034857 B2           | 11/10/2011          |
|                                           |                     | WO 2009-009525 A1       | 15/01/2009          |
| KR 10-2007-0114853 A                      | 04/12/2007          | CN 1318399 C            | 30/05/2007          |
|                                           |                     | CN 1455768 A            | 12/11/2003          |
|                                           |                     | CN 1455768 C            | 06/09/2006          |
|                                           |                     | CN 1740148 C            | 23/04/2008          |
|                                           |                     | CN 1740149 A            | 01/03/2006          |
|                                           |                     | EP 1273570 A1           | 08/01/2003          |
|                                           |                     | EP 1930318 A2           | 11/06/2008          |
|                                           |                     | JP 2002-284759 A        | 03/10/2002          |
|                                           |                     | JP 2002-348274 A        | 04/12/2002          |
|                                           |                     | JP 2002-363153 A        | 18/12/2002          |
|                                           |                     | JP 4219593 B2           | 04/02/2009          |
|                                           |                     | JP 4219608 B2           | 04/02/2009          |
|                                           |                     | KR 10-0561896 B1        | 16/03/2006          |
|                                           |                     | KR 10-0826493 B1        | 02/05/2008          |
|                                           |                     | KR 10-0898541 B1        | 19/05/2009          |
|                                           |                     | KR 10-2005-0052551 A    | 02/06/2005          |
|                                           |                     | US 2003-0092941 A1      | 15/05/2003          |
|                                           |                     | US 2005-0065377 A1      | 24/03/2005          |
|                                           |                     | US 6831201 B2           | 14/12/2004          |
|                                           |                     | US 7619120 B2           | 17/11/2009          |
|                                           |                     | WO 02-057221 A1         | 25/07/2002          |
| US 5840652 A                              | 24/11/1998          | EP 0791578 A2           | 27/08/1997          |
|                                           |                     | EP 0791578 A3           | 22/10/1997          |
|                                           |                     | EP 0791578 B1           | 10/11/1999          |
|                                           |                     | JP 09-227502 A          | 02/09/1997          |
|                                           |                     | JP 3736885 B2           | 18/01/2006          |
|                                           |                     | US 6040470 A            | 21/03/2000          |
| US 4886916 A                              | 12/12/1989          | EP 0282915 A1           | 21/09/1988          |
|                                           |                     | EP 0282915 B1           | 17/04/1991          |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2013/002530**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
|                                           |                     | JP 2048591 C            | 25/04/1996          |
|                                           |                     | JP 2108312 C            | 06/11/1996          |
|                                           |                     | JP 63-227564 A          | 21/09/1988          |
|                                           |                     | JP 63-227565 A          | 21/09/1988          |
|                                           |                     | JP 7084431 B2           | 13/09/1995          |
|                                           |                     | JP 8022844 B2           | 06/03/1996          |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

C08G 75/23(2006.01)i, C08L 81/06(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류 기재)

C08G 75/23; C08L 81/06; C08F 230/08; C07C 317/22; B41M 5/30; C07C 147/02; C07C 147/04; C07C 315/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리에테르술폰, 커플링, 전이금속, 촉매

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                                                                                     | 관련 청구항 |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| A     | EP 0450790 A2 (AMOCO CORPORATION) 1991.10.09<br>요약; 페이지 2, 라인 11-24; 페이지 6, 라인 20-43; 청구항 1 참조.                                                                                | 1-14   |
| A     | US 2009-0018265 A1 (KAILASAM, GANESH 외 2명) 2009.01.15<br>요약; 단락 [0010], [0041], [0042] 참조.                                                                                     | 1-14   |
| A     | YU, YUN-WU 외 4명, "Allyl-containing Poly(aryl ether sulfone): Synthesis and Crosslinking", CHEM. RES. CHINESE UNIVERSITIES, 2011, Vol. 3, No. 3, pages 520-523.<br>Scheme 2 참조. | 1-14   |
| A     | KR 10-2007-0114853 A (닛뽕소다 가부시카가이샤 외 1명) 2007.12.04<br>요약; 단락 [0025]-[0037], [0163]-[0167], [0212]; 청구항 1 참조.                                                                  | 1-14   |
| A     | US 5840652 A (ODA, SHIGERU 외 1명) 1998.11.24<br>요약; 청구항 1 참조.                                                                                                                   | 1-14   |
| A     | US 4886916 A (ONISHI, TAKASHI 외 4명) 1989.12.12<br>요약; 청구항 1 참조.                                                                                                                | 1-14   |

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 07월 05일 (05.07.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 07월 08일 (08.07.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청  
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-8647



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 공개일                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|-----------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| EP 0450790 A2         | 1991/10/09 | CA 2038575 A1<br>CA 2038575 C<br>DE 69126358 D1<br>DE 69126358 T2<br>EP 0450790 A3<br>EP 0450790 B1<br>JP 04-227659 A<br>JP 3118012 B2<br>SG 47834 A1<br>US 5086130 A                                                                                                                                                                                                                             | 1991/10/07<br>1998/07/21<br>1997/07/10<br>1997/10/16<br>1992/07/15<br>1997/06/04<br>1992/08/17<br>2000/12/18<br>1998/04/17<br>1992/02/04                                                                                                                                                           |
| US 2009-0018265 A1    | 2009/01/15 | CN 101802099 A<br>CN 101802099 B<br>EP 2164904 A1<br>JP 2010-532815 A<br>US 8034857 B2<br>WO 2009-009525 A1                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 2010/08/11<br>2012/07/11<br>2010/03/24<br>2010/10/14<br>2011/10/11<br>2009/01/15                                                                                                                                                                                                                   |
| KR 10-2007-0114853 A  | 2007/12/04 | CN 1318399 C<br>CN 1455768 A<br>CN 1455768 C<br>CN 1740148 C<br>CN 1740149 A<br>EP 1273570 A1<br>EP 1930318 A2<br>JP 2002-284759 A<br>JP 2002-348274 A<br>JP 2002-363153 A<br>JP 4219593 B2<br>JP 4219608 B2<br>KR 10-0561896 B1<br>KR 10-0826493 B1<br>KR 10-0898541 B1<br>KR 10-2005-0052551 A<br>US 2003-0092941 A1<br>US 2005-0065377 A1<br>US 6831201 B2<br>US 7619120 B2<br>WO 02-057221 A1 | 2007/05/30<br>2003/11/12<br>2006/09/06<br>2008/04/23<br>2006/03/01<br>2003/01/08<br>2008/06/11<br>2002/10/03<br>2002/12/04<br>2002/12/18<br>2009/02/04<br>2009/02/04<br>2006/03/16<br>2008/05/02<br>2009/05/19<br>2005/06/02<br>2003/05/15<br>2005/03/24<br>2004/12/14<br>2009/11/17<br>2002/07/25 |
| US 5840652 A          | 1998/11/24 | EP 0791578 A2<br>EP 0791578 A3<br>EP 0791578 B1<br>JP 09-227502 A<br>JP 3736885 B2<br>US 6040470 A                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1997/08/27<br>1997/10/22<br>1999/11/10<br>1997/09/02<br>2006/01/18<br>2000/03/21                                                                                                                                                                                                                   |
| US 4886916 A          | 1989/12/12 | EP 0282915 A1<br>EP 0282915 B1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 1988/09/21<br>1991/04/17                                                                                                                                                                                                                                                                           |

국제조사보고서에서  
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

|                |            |
|----------------|------------|
| JP 2048591 C   | 1996/04/25 |
| JP 2108312 C   | 1996/11/06 |
| JP 63-227564 A | 1988/09/21 |
| JP 63-227565 A | 1988/09/21 |
| JP 7084431 B2  | 1995/09/13 |
| JP 8022844 B2  | 1996/03/06 |