



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월10일
 (11) 등록번호 10-1704490
 (24) 등록일자 2017년02월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 75/20 (2016.01) *C08L 81/06* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C08G 75/20 (2013.01)
C08L 81/06 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0080211
 (22) 출원일자 2015년06월05일
 심사청구일자 2015년06월05일
 (65) 공개번호 10-2016-0082913
 (43) 공개일자 2016년07월11일
 (30) 우선권주장
 1020140190911 2014년12월26일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20030212244 A1*
 KR1020110138266 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 삼양사
 서울특별시 종로구 종로33길 31 (연지동)
 (72) 발명자
허성현
 부산광역시 강서구 대저1동 2748-3
노형진
 대전광역시 유성구 배울2로 6 111동 302호 (관평동, 한화꿈에그린)
임종관
 충청북도 청주시 서원구 사직대로157번길 18 102동 1002호 (사창동, 현대아파트)
 (74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 **인장특성이 우수한 폴리술폰계 공중합체 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 인장특성이 우수한 폴리술폰계 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 원료로서 생물기원 물질인 무수당 알코올을 사용함으로써 석유 자원 고갈의 문제를 해결할 수 있으며, 기존의 술폰계 공중합체에 비해 인장특성이 현저히 향상된 폴리술폰계 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 2261/61 (2013.01)

C08G 2261/71 (2013.01)

C08L 2203/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

디올 화합물 성분으로부터 유래된 반복 단위; 및 술폰 화합물 성분으로부터 유래된 반복 단위;를 포함하는 폴리술폰계 공중합체로서,

상기 디올 화합물 성분이, (i) 양 말단에 에틸렌 옥사이드 및 지방족 디올로부터 선택된 부가물이 하나 이상 부가된 무수당 알코올; 및 (ii) 방향족 디올, 지환족 디올 또는 이들의 조합;을 포함하고,

상기 술폰 화합물 성분이 디할로젠화 술폰 화합물이며,

상기 방향족 디올이 비스페놀 A, 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시디페닐 술폰, 4,4'-비스페놀, 3-(4-하이드록시)페놀 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고,

상기 지환족 디올이 1,4-사이클로헥산디메탄올, 1,3-사이클로헥산디메탄올, 1,2-사이클로헥산디메탄올, 트리시클로데칸디메탄올, 아다만탄디올, 펜타시클로펜타데칸디메탄올 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는,

폴리술폰계 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 무수당 알코올이 이소소르비드, 이소만니드, 이소이디드 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리술폰계 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 무수당 알코올의 양 말단에 부가되는 부가물의 수가 독립적으로 1~15개 범위 내인 것을 특징으로 하는 폴리술폰계 공중합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 부가물로서 지방족 디올이 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-부탄디올, 1,5-헵탄디올, 1,6-헥산디올 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리술폰계 공중합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 디올 화합물 성분이, 전체 디올 화합물 100몰%를 기준으로, 부가물이 부가된 무수당 알코올을 0.1~25몰% 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리술폰계 공중합체.

청구항 6

제1항에 있어서, 디할로젠화 술폰 화합물이 4,4'-디클로로디페닐술폰, 4,4'-디플루오로디페닐술폰 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리술폰계 공중합체.

청구항 7

제1항에 있어서, 디올 화합물 성분 유래 반복 단위 1몰 기준으로 술폰 화합물 성분 유래 반복 단위의 함량이 0.5~3몰인 것을 특징으로 하는 폴리술폰계 공중합체.

청구항 8

- (1) 알칼리금속염 촉매의 존재하에, 디올 화합물 성분 및 술폰 화합물 성분을 중합하는 단계;
- (2) 중합 반응 결과물을 희석한 후, 그로부터 알칼리금속 할로젠화물을 제거하는 단계; 및
- (3) 희석된 중합 반응 결과물을 침전시킨 후, 이를 세정하는 단계;를 포함하며,

상기 디올 화합물 성분이, (i) 양 말단에 에틸렌 옥사이드 및 지방족 디올로부터 선택된 부가물이 하나 이상 부가된 무수당 알코올; 및 (ii) 방향족 디올, 지환족 디올 또는 이들의 조합;을 포함하고,

상기 술폰 화합물 성분이 디할로겐화 술폰 화합물이며,

상기 방향족 디올이 비스페놀 A, 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시디페닐 술폰, 4,4'-비페놀, 3-(4-하이드록시)페놀 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고,

상기 지환족 디올이 1,4-사이클로헥산디메탄올, 1,3-사이클로헥산디메탄올, 1,2-사이클로헥산디메탄올, 트리시클로데칸디메탄올, 아다만탄디올, 펜타시클로펜타데칸디메탄올 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는,

폴리술폰계 공중합체의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 알칼리금속염 촉매가 탄산칼륨, 탄산나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리술폰계 공중합체의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 폴리술폰계 공중합체로 제조된 성형제품.

청구항 11

제10항에 있어서, 멤브레인인 것을 특징으로 하는 성형제품.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 인장특성이 우수한 폴리술폰계 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 원료로서 생물기원 물질인 무수당 알코올을 사용함으로써 석유 자원 고갈의 문제를 해결할 수 있으며, 기존의 술폰계 공중합체에 비해 인장특성이 현저히 향상된 폴리술폰계 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수소화 당(“당 알코올”이라고도 함)은 당류가 갖는 환원성 말단기에 수소를 부가하여 얻어지는 화합물을 의미하는 것으로, 일반적으로 HOCH₂(CHOH)_nCH₂OH (여기서, n은 2 내지 5의 정수)의 화학식을 가지며, 탄소수에 따라 테트리톨, 펜티톨, 헥시톨 및 헵티톨(각각, 탄소수 4, 5, 6 및 7)로 분류된다. 그 중에서 탄소수가 6개인 헥시톨에는 소르비톨, 만니톨, 이디톨, 갈락티톨 등이 포함되며, 소르비톨과 만니톨은 특히 효용성이 큰 물질이다.

[0003] 무수당 알코올은 분자 내 하이드록시기가 두 개인 디올(diol) 형태를 가지며, 전분에서 유래하는 헥시톨을 활용하여 제조할 수 있다(예컨대, 한국등록특허 제10-1079518호, 한국공개특허공보 제10-2012-0066904호). 무수당 알코올은 재생 가능한 천연자원으로부터 유래한 친환경 물질이라는 점에서 오래 전부터 많은 관심과 함께 그 제조방법에 관한 연구가 진행되어 오고 있다. 이러한 무수당 알코올 중에서 솔비톨로부터 제조된 이소소르비드가 현재 산업적 응용범위가 가장 넓다.

[0004] 무수당 알코올의 용도는 심장 및 혈관 질환 치료, 패치의 접착제, 구강 청정제 등의 약제, 화장품 산업에서 조

성물의 용매, 식품산업에서는 유화제 등 매우 다양하다. 무수당 알코올은 천연물 유래의 친환경소재이기 때문에 바이오 플라스틱 등 플라스틱 산업에서도 매우 유용하다. 또한, 접착제, 친환경 가스제, 생분해성 고분자, 수용성 락카의 친환경 용매로도 사용될 수 있는 것으로 알려져 있다.

[0005] 이렇듯 무수당 알코올은 그 다양한 활용가능성으로 인해 많은 관심을 받고 있으며, 실제 산업에의 이용도도 점차 증가하고 있다.

[0006] 멤브레인의 소재로 유용하게 사용되는 화합물 중 하나로 숄폰계 중합체가 있다. 그러나, 상기 폴리숄폰은 일반적으로 석유 자원에서 유도되는 원료를 사용하여 제조가 되는데, 유한자원의 고갈 우려 때문에 식물 등의 바이오매스 자원에서 얻어지는 원료를 사용한 폴리숄폰의 제공이 요구되고 있다. 또, 이산화탄소 배출량의 증가, 축적에 의한 지구 온난화가 기후 변동 등을 초래하는 것이 우려되고 있는 점에서도, 사용 후 폐기 처분을 해도 카본 뉴트럴(carbon-neutral)한, 식물 유래 모노머를 원료로 한 폴리숄폰의 개발이 요구되고 있다. 나아가, 기존의 숄폰계 멤브레인의 경우 기계적 물성은 강하나 인장특성이 부족하여 평막(Plate Membrane)의 형태로만 사용될 수밖에 없고, 장기적인 운전시 멤브레인의 내구성이 떨어지는 등 용도적인 한계가 있었다.

[0007] 따라서, 인장특성이 강화되어 멤브레인에 적용시 우수한 내구성 및 우수한 신축성을 가질 수 있고, 섬유로의 용도 전개도 가능한, 새로운 숄폰계 중합체의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로, 원료로서 생물기원 물질인 무수당 알코올을 사용함으로써 석유 자원 고갈의 문제를 해결할 수 있으며, 기존의 숄폰계 공중합체에 비해 인장특성이 현저히 향상된 폴리숄폰계 공중합체 및 그 제조방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 기술적 과제를 해결하고자 본 발명은, 양 말단에 에틸렌 옥사이드 및 지방족 디올로부터 선택된 부가물이 하나 이상 부가된 무수당 알코올을 포함하는 디올 화합물 성분으로부터 유래된 반복 단위; 및 숄폰 화합물 성분으로부터 유래된 반복 단위;를 포함하는 폴리숄폰계 공중합체를 제공한다.

[0010] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (1) 알칼리금속염 촉매의 존재하에, 양 말단에 에틸렌 옥사이드 및 지방족 디올로부터 선택된 부가물이 하나 이상 부가된 무수당 알코올을 포함하는 디올 화합물 성분 및 숄폰 화합물 성분을 중합하는 단계; (2) 중합 반응 결과물을 회석한 후, 그로부터 알칼리금속 할로겐화물을 제거하는 단계; 및 (3) 회석된 중합 반응 결과물을 침전시킨 후, 이를 세정하는 단계;를 포함하는 폴리숄폰계 공중합체의 제조방법이 제공된다.

[0011] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 폴리숄폰계 공중합체를 압출 또는 사출 성형하여 제조된 성형제품이 제공된다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 폴리숄폰계 공중합체는 원료로서 생물기원 물질인 무수당 알코올을 사용함으로써 석유 자원 고갈의 문제를 해결할 수 있으며, 기존의 숄폰계 공중합체에 비해 현저히 향상된 인장특성을 나타내기 때문에, 기존 용도인 멤브레인에 적용시 신축성 향상으로 인한 내구성 증가를 기대할 수 있고, 섬유 용도에도 매우 적합하게 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0014] 본 발명의 숄폰계 공중합체는, 양 말단에 에틸렌 옥사이드 및 지방족 디올로부터 선택된 부가물이 하나 이상 부가된 무수당 알코올을 포함하는 디올 화합물 성분으로부터 유래된 반복 단위; 및 숄폰 화합물 성분으로부터 유래된 반복 단위;를 포함한다.

[0015] 상기 에틸렌 옥사이드 및 지방족 디올로부터 선택된 부가물이 하나 이상 부가된 무수당 알코올은 일반적으로 수소화 당(hydrogenated sugar) 또는 당 알코올(sugar alcohol)이라고 불리우는, 당류가 갖는 환원성 말단기에

수소를 부가하여 얻어지는 화합물로부터 하나 이상의 물 분자를 제거하여 얻은 물질인 무수당 알코올의 양 말단에, 에틸렌 옥사이드 및 지방족 디올로부터 선택된 부가물을 하나 이상 부가하여 얻어지는 화합물을 의미한다. 이에 한정되는 것은 아니나, 무수당 알코올의 양 말단에 부가되는 부가물의 수는 독립적으로 1~15개 범위 내일 수 있다.

[0016] 상기 부가물로서 지방족 디올로는 지방족 디하이드록시 화합물, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-부탄디올, 1,5-헵탄디올, 1,6-헥산디올 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0017] 상기 무수당 알코올로는 헥시톨의 탈수물인 디안하이드로헥시톨이 바람직하게 사용될 수 있으며, 보다 바람직하게 상기 무수당 알코올은 이소소르비드(1,6-디안하이드로소르비톨), 이소만니드(1,6-디안하이드로만니톨), 이소이디드(1,6-디안하이드로이디톨) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 디올 화합물 성분은, 상기 부가물이 부가된 무수당 알코올 이외의 디올 화합물을 더 포함할 수 있으며, 예컨대, 방향족 디올, 지방족 디올, 지환족 디올 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

[0019] 상기 방향족 디올로는, 비스페놀 A, 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시디페닐 술폰(DHDPS), 4,4'-비페놀, 3-(4-하이드록시페녹시)페놀 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것을 사용할 수 있고, 상기 지방족 디올로는 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-부탄디올, 1,5-헵탄디올, 1,6-헥산디올 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것을 사용할 수 있고, 상기 지환식 디올로는 1,4-사이클로헥산디메탄올, 1,3-사이클로헥산디메탄올, 1,2-사이클로헥산디메탄올, 트리시클로데칸디메탄올, 아다만탄디올, 펜타시클로펜타데칸디메탄올 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

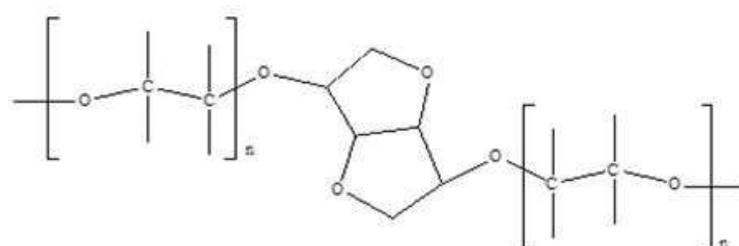
[0020] 상기 디올 화합물 성분은, 전체 디올 화합물 100몰%를 기준으로 바람직하게는 상기 부가물을 부가한 무수당 알코올을 0.1~25몰%, 보다 바람직하게는 0.5~20몰%, 보다 더 바람직하게는 1~20몰%의 양으로 포함하며, 상기 부가물이 부가된 무수당 알코올 이외의 디올 화합물(예컨대, 방향족 디올 또는 지방족 디올, 바람직하게는 방향족 디올)을 나머지의 양으로 포함한다. 디올 화합물 성분 내의 상기 부가물이 부가된 무수당 알코올 함량이 0.1몰% 미만이면 결과 공중합체의 인장특성 향상 효과가 충분치 않을 수 있고, 25몰%를 초과하면 제조 원가가 상승하고 유리전이온도가 저하되어 기계적 물성이 나빠질 수 있다.

[0021] 상기 술폰 화합물 성분은 바람직하게는 디할로젠화 술폰 화합물일 수 있고, 보다 구체적으로는 디할로젠화 디아릴 술폰일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 4,4'-디클로로디페닐술폰, 4,4'-디플루오로디페닐술폰 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 폴리술폰계 공중합체에 포함되는 디올 화합물 성분 유래 반복 단위와 술폰 화합물 성분 유래 반복 단위의 함량비에는 특별한 제한이 없으나, 디올 화합물 성분 유래 반복 단위 1몰 기준으로 술폰 화합물 성분 유래 반복 단위의 함량이 바람직하게는 0.5~3몰일 수 있고, 보다 바람직하게는 0.8~1.5몰일 수 있다. 폴리술폰계 공중합체에 포함되는 전체 디올 성분 반복 단위에 비하여 술폰 화합물 반복 단위의 양이 지나치게 적거나 반대로 지나치게 많으면 디올 성분과 술폰 화합물간의 반응이 적절히 이루어지지 않아 원하는 분자량 획득에 어려움이 생길 수 있다.

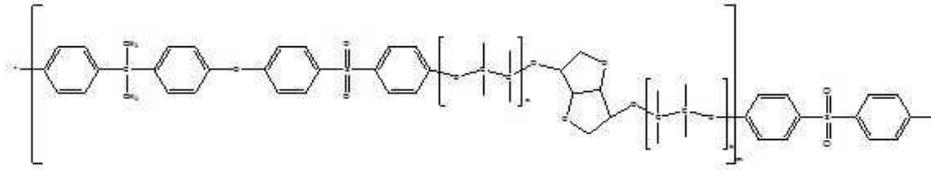
[0023] 이에 특별히 한정되는 것은 아니나, 본 발명의 일부 구체예들에 따르면, 본 발명의 폴리술폰계 공중합체는 하기 화학식 1 내지 5 중 어느 하나로 표시되는 구조를 공중합체 내에 포함할 수 있다(여기서, 괄호 []로 표시된 부분은 반복단위를 나타내며, n은 1 내지 15의 정수이고, m은 1 내지 10의 정수이다).

[0024] [화학식 1]



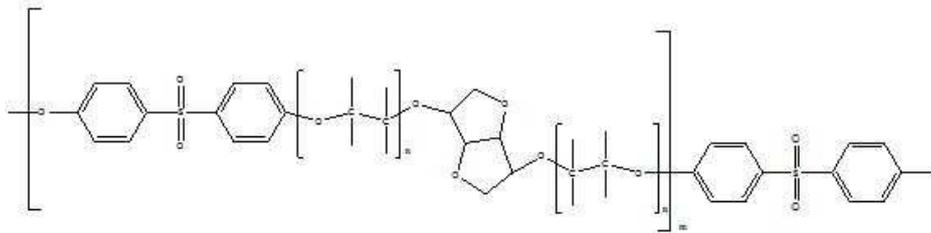
[0025]

[0026] [화학식 2]



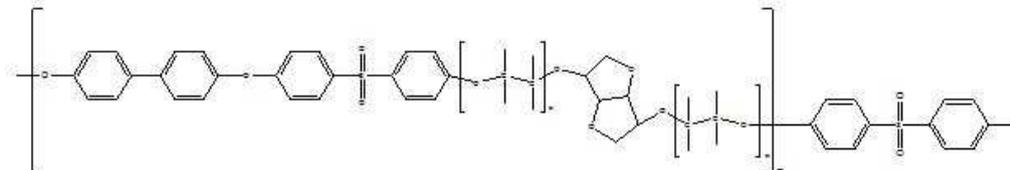
[0027]

[0028] [화학식 3]



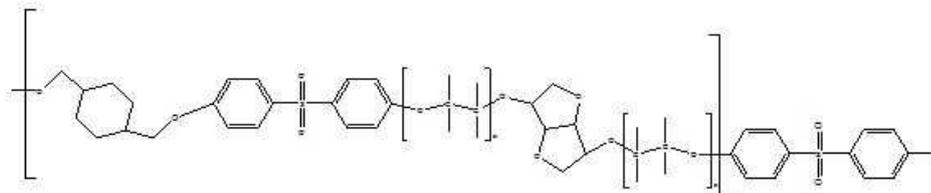
[0029]

[0030] [화학식 4]



[0031]

[0032] [화학식 5]



[0033]

[0034] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (1) 알칼리금속염 촉매의 존재하에, 양 말단에 에틸렌 옥사이드 및 지방족 디올로부터 선택된 부가물이 하나 이상 부가된 무수당 알코올을 포함하는 디올 화합물 성분 및 술폰 화합물 성분을 중합하는 단계; (2) 중합 반응 결과물을 회석한 후, 그로부터 알칼리금속 할로겐화물을 제거하는 단계; 및 (3) 회석된 중합 반응 결과물을 침전시킨 후, 이를 세정하는 단계;를 포함하는 폴리술폰계 공중합체의 제조방법이 제공된다.

[0035] 본 발명의 폴리술폰계 공중합체의 제조에 사용되는 술폰 화합물로는 바람직하게 디할로겐화 술폰 화합물, 보다 구체적으로는 디할로겐화 디아릴 술폰이 사용될 수 있으며, 보다 더 구체적으로는, 4,4'-디클로로디페닐술폰, 4,4'-디플루오로디페닐술폰 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것이 사용될 수 있다.

[0036] 추가로, 디할로겐화 술폰 화합물 외에, 기타의 디할로겐화 화합물을 더 사용할 수 있다. 바람직하기로는, 디할로겐화 술폰 화합물 100중량부에 대하여 디할로겐화 화합물 1~50중량부를 추가로 사용할 수 있다.

[0037] 상기 알칼리금속염 촉매로는 탄산칼륨, 탄산나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 촉매의 사용량에는 특별한 제한이 없으나, 촉매의 사용량이 너무 적으면 반응 속도가 느려지고, 반대로 너무 많으면 잔류 촉매가 제품의 색상을 변색시키거나 물성을 저하시킬 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 예컨대 전체 디올 성분 1몰 기준으로, 촉매 0.8~3몰, 보다 바람직하게는 1~1.5몰이 사용될 수 있다.

[0038] 상기 중합 반응은, 예컨대, 160 내지 200℃의 온도 및 상압 압력 하에서 5 내지 10시간 동안, 반응용매(예컨대, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸 설펝사이드(DMSO), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아

마이드(DMF), 설폴란(Sulfolane), 디페닐 술폰(DPS), 디메틸술폰(DMS) 등, 또는 이들의 혼합용매) 및 임의로 공 용매(예컨대, 클로로벤젠, 테트라하이드로퓨란(THF) 등, 또는 이들의 혼합용매)의 존재하에 수행될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 중합이 완료된 후, 중합 반응 결과물을 회석하고(회석용매로는 중합반응 용매와 동일한 것을 사용할 수 있으며, 예컨대, NMP를 사용할 수 있다), 회석된 반응 결과물로부터, 반응 중에 생성된 알칼리 금속 할로겐화물(알칼리금속염 촉매에서 나온 알칼리금속과 디할로젠화 술폰 화합물로부터 나온 할로겐의 염, 예컨대 KCl)을, 예컨대 셀라이트 filter 통과 또는 비중차이를 이용해서 경사 분리기(decanter centrifuge), 원심분리기 등의 방법으로 제거한다. 그후, 회석 및 여과된 반응 결과물을 용매(예컨대, 메탄올과 같은 알코올 또는 초순수 물)에서 침전시킨 후, 증류수 등으로 세정하여 본 발명의 폴리술폰계 공중합체를 제조할 수 있다.

[0039] 상기 설명한 바와 같은 본 발명의 폴리술폰계 공중합체는 원료로서 생물기원 물질인 무수당 알코올을 사용하기 때문에 석유 자원 고갈의 문제를 해결할 수 있으며, 기존의 술폰계 중합체에 비해 기계적 물성이 현저히 우수하므로, 각종 성형 재료 및 멤브레인과 같은 수지 가공품 용도에 적합하게 사용될 수 있다. 또한, 기존의 술폰계 공중합체에 비해 현저히 향상된 인장특성을 나타내기 때문에, 기존 용도인 멤브레인에 적용시 신축성 향상으로 인한 내구성 증가를 기대할 수 있고, 섬유 용도에도 매우 적합하게 사용될 수 있다.

[0040] 따라서, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 폴리술폰계 공중합체를 이용하여 제조된 성형제품, 바람직 하게는 멤브레인이 제공될 수 있다. 상기 성형 공정으로는 용액방사, 캐스팅(코팅), 압출, 사출 등을 들 수 있 으나, 이에 한정되지는 않으며, 본 발명에 따라 제공되는 멤브레인의 적용분야는 수처리 R/O막, 연료전지 전해 질막, 의료용 혈액 투석막, 전기전자 커넥터, 자동차 부품용도 등일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 본 발 명의 폴리술폰계 공중합체를 사용하여 멤브레인 등의 성형제품을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 수 지 성형품 제조에 일반적으로 사용되는 방법을 그대로 또는 적절히 변형하여 사용할 수 있다.

[0041] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이들로 한정되 는 것은 아니다.

[0042] [실시예]

[0043] 실시예 1~3

[0044] 교반기, 온도계, 콘덴서가 장착된 1L 3구 플라스크에, 비스페놀 A(bisphenol A, BPA)(0.95 mole), 양 말단에 에틸렌 옥사이드가 부가된 이소소르비드(EO-ISB, 각 말단에 부가된 에틸렌 옥사이드 수: 15개)(0.05 mole), 4,4 '-디클로로디페닐 술폰(4,4'-dichlorodiphenyl sulfone, DCDPS)(1.0 mole), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)(10.1 mole), 탄산칼륨(1.1 mole) 및 클로로벤젠(1.11 mole)을 공급하였다. 질소 퍼징 하에 서 상기 반응 혼합물을 빠른 속도로 반응 온도(160℃)까지 승온한 후, 반응을 진행하였다. 공용매로 넣어준 클 로로벤젠이 반응시간이 지남에 따라 반응 부산물인 H₂O를 공비시켜 유출되는 것을 확인할 수 있었다. 온도 192℃ 에서 반응시간 9시간 후, 최종 반응 혼합물은 진한 갈색 빛으로 변화하였으며, 육안으로 반응 혼합물의 점도를 확 인할 수 있었다.

[0045] 상기 최종 반응 혼합물을 상온에서 냉각시킨 후, 미리 준비된 용매 NMP에 회석하였다. 회석된 반응 혼합물을 셀 라이트(celite)에 거른 후, 메탄올에 침전시켰다. 침전된 생성물을 증류수에서 세정하고, 여과한 후 건조시켜, 에틸렌 옥사이드가 부가된 이소소르비드(ISB)가 함유된 실시예 1의 폴리술폰계 공중합체를 제조하였다.

[0046] 또한, 하기 표 1에 나타낸 몰비의 원료들을 사용하여 실시예 1과 동일한 공정으로 실시예 2 및 3의 폴리술폰계 공중합체를 각각 제조하였다.

표 1

(원료 몰비)

	BPA	EO-ISB	DCDPS	NMP	탄산칼륨	클로로벤젠
실시예 1	0.95	0.05	1.0	10.1	1.1	1.11
실시예 2	0.9	0.1	1.0	10.1	1.1	1.11
실시예 3	0.85	0.15	1.0	10.1	1.1	1.11

[0047]

[0048] 실시예 4~6

[0049] 원료로서, 4,4' -디하이드록시디페닐 술폰(4,4' -dihydroxydiphenyl sulfone, DHDPS)(0.95 mole), 실시예 1과 동일한 에틸렌 옥사이드-부가 이소소르비드(EO-ISB)(0.05 mole), 4,4' -디클로로디페닐 술폰(DCDPS)(1.0 mole), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) (10.1 mole), 탄산칼륨(1.1 mole) 및 클로로벤젠(1.11 mole)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 공정으로 실시예 4의 폴리술폰계 공중합체를 제조하였다.

[0050] 또한, 하기 표 2에 나타난 몰비의 원료들을 사용하여 실시예 4와 동일한 공정으로 실시예 5 및 6의 폴리술폰계 공중합체를 각각 제조하였다.

표 2

(원료 몰비)

	DHDPS	EO-ISB	DCDPS	NMP	탄산칼륨	클로로벤젠
실시예 4	0.95	0.05	1.0	10.1	1.1	1.11
실시예 5	0.9	0.1	1.0	10.1	1.1	1.11
실시예 6	0.85	0.15	1.0	10.1	1.1	1.11

[0051]

실시예 7-9

[0053] 원료로서, 4,4' -비페놀(즉, 4,4' -디하이드록시비페닐(4,4' -dihydroxybiphenyl, DHP)) (0.95 mole), 실시예 1과 동일한 에틸렌 옥사이드-부가 이소소르비드(EO-ISB)(0.05 mole), 4,4' -디클로로디페닐 술폰(DCDPS)(1.0 mole), N-메틸-2-피롤리돈(NMP)(10.1 mole), 탄산칼륨(1.1 mole) 및 클로로벤젠(1.11 mole)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 공정으로 실시예 7의 폴리술폰계 공중합체를 제조하였다.

[0054] 또한, 하기 표 3에 나타난 몰비의 원료들을 사용하여 실시예 7과 동일한 공정으로 실시예 8 및 9의 폴리술폰계 공중합체를 각각 제조하였다.

표 3

(원료 몰비)

	DHP	EO-ISB	DCDPS	NMP	탄산칼륨	클로로벤젠
실시예 7	0.95	0.05	1.0	10.1	1.1	1.11
실시예 8	0.9	0.1	1.0	10.1	1.1	1.11
실시예 9	0.85	0.15	1.0	10.1	1.1	1.11

[0055]

실시예 10-12

[0057] 원료로서, 비스페놀 A(BPA)(0.45 mole), 1,4-사이클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol, CHDM)(0.5mole), 실시예 1과 동일한 에틸렌 옥사이드-부가 이소소르비드(EO-ISB)(0.05 mole), 4,4' -디클로로디페닐 술폰(DCDPS)(1.0 mole), N-메틸-2-피롤리돈(NMP)(10.1 mole), 탄산칼륨(1.1 mole) 및 클로로벤젠(1.11 mole)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 공정으로 실시예 10의 폴리술폰계 공중합체를 제조하였다.

[0058] 또한, 하기 표 4에 나타난 몰비의 원료들을 사용하여 실시예 10과 동일한 공정으로 실시예 11 및 12의 폴리술폰계 공중합체를 각각 제조하였다.

표 4

(원료 몰비)

	BPA	CHDM	EO-ISB	DCDPS	NMP	탄산칼륨	클로로벤젠
실시예 10	0.45	0.5	0.05	1.0	10.1	1.1	1.11
실시예 11	0.4	0.5	0.1	1.0	10.1	1.1	1.11
실시예 12	0.35	0.5	0.15	1.0	10.1	1.1	1.11

[0059]

[0060] **비교예 1**

[0061] 원료로서, 비스페놀 A(BPA)(1.0 mole), 4,4'-디클로로디페닐 술폰(DCDPS)(1.0 mole), N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)(10.1 mole), 탄산칼륨(1.1 mole) 및 클로로벤젠 (1.11 mole)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 공정으로 비교예 1의 폴리술폰계 공중합체를 제조하였다.

[0062] **비교예 2**

[0063] 비교예 2로는 Solvay사에서 제조한 멤브레인용 PSU 제품(SOLVAY P-3500)을 사용하였다.

[0064] 상기 실시예 및 비교예 각각의 공중합체의 인장특성(신장율, %)을, 인장강도 측정기(Tensile Tester H5K-T, 제조사: Hounsfield, 영국)를 사용하여 하기 방법에 따라 측정하여 하기 표 5에 기재하였다.

[0065] <인장특성 측정방법>

[0066] 1. 먼저, 시험대상 공중합체를 DMAc에 25%의 농도로 완전히 용해한다.

[0067] 2. 각 고분자 용액을 도포기(Applicator)를 이용하여 폴리프로필렌(polypropylene, PP)필름으로 된 지지체 상에 두께 200um, 0.2m/min의 속도로 캐스팅하고, 온도 20~30℃, 습도 30~80%의 공기 중에 상층부를 약 2분간 노출시킨 후, MeOH 응고조에서 3분간 1차 탈용매시킨다. 그 후, PP 지지체에서 시험대상 공중합체 필름을 박리시킨다. 그 후 박리된 필름을 H₂O 응고조에 침지시킨 후, 약 3시간 정도를 두어 완전 탈용매시키고, 80℃에서 3시간 건조시킨다.

[0068] 3. 완전 건조된 필름을 시편절단기를 이용해 세로 6cm * 가로 1cm의 크기로 잘라 시편을 제작한 후, 제작된 시편의 인장특성을 인장강도 측정기(H5K-T)를 이용해 측정한다.

표 5

시료	인장특성(신장율, %)
실시예 1	95
실시예 2	140
실시예 3	175
실시예 4	110
실시예 5	165
실시예 6	198
실시예 7	91
실시예 8	130
실시예 9	161
실시예 10	115
실시예 11	160
실시예 12	200
비교예 1	60
비교예 2	62

[0069]