



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118900870 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 05

(21) 申请号 202380023911.3

(22) 申请日 2023.02.23

(30) 优先权数据

22159256.1 2022.02.28 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/054580 2023.02.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/161357 EN 2023.08.31

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 M·韦伯 D·马尔科 J·史卓奇

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

专利代理师 孙美焕 侯婧

(51) Int.Cl.

C08G 65/40 (2006.01)

B01D 71/68 (2006.01)

C08G 75/23 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

H01M 4/92 (2006.01)

H01M 50/411 (2006.01)

权利要求书3页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

具有至少双峰态分子量分布的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)

(57) 摘要

本发明涉及具有至少双峰态分子量分布的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)、一种用于制备该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的方法、一种包含该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的膜(M)、一种用于制备该膜(M)的方法以及通过该方法获得的该膜(M)。

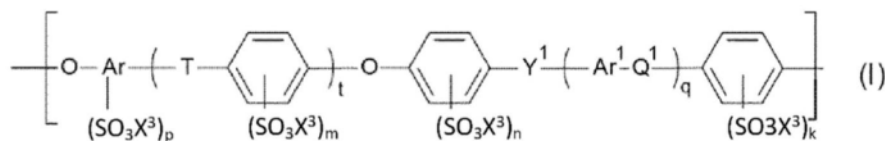
1. 磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP), 所述磺化聚亚芳基砜聚合物具有至少双峰态分子量分布, 所述至少双峰态分子量分布具有至少一个第一峰 (P1) 和至少一个第二峰 (P2), 其中所述第一峰 (P1) 的最大值具有在 800g/mol 至 5 000g/mol 范围内的相对分子质量, 并且所述第二峰 (P2) 的最大值具有在 8 000g/mol 至 300 000g/mol 范围内的相对分子质量, 其中所述相对分子质量是通过凝胶渗透色谱法、使用二甲基乙酰胺作为溶剂并且使用窄分布式聚(甲基丙烯酸甲酯)作为标准来确定。

2. 根据权利要求1所述的磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP), 其中所述第一峰 (P1) 的最大值显示出第一强度 (I1), 并且所述第二峰 (P2) 的最大值显示出第二强度 (I2), 其中所述第一强度 (I1) 与所述第二强度 (I2) 的比率在 1:10 至 1:1000 的范围内。

3. 根据权利要求1或2所述的磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP), 其中所述磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 具有在 20 000g/mol 至 250 000g/mol 范围内的重均分子量 (M_w), 其中所述重均分子量 (M_w) 是通过凝胶渗透色谱法、使用二甲基乙酰胺作为溶剂并且使用窄分布式聚(甲基丙烯酸甲酯)作为标准来确定。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP), 其中所述磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 包含基于所述磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 的总量, 15mol-% 至 80mol-% 的包含至少一个 $-SO_3X^3$ 基团的磺化重复单元, 其中 X^3 是氢或一个阳离子等同物。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP), 其中所述磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 包含通式 (I) 的磺化重复单元:



其中

t和q: 各自独立地为0、1、2或3,

Q^1 、T和 Y^1 : 各自独立地为化学键或选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N=N-$ 和 $-CR^aR^b-$, 其中 R^a 和 R^b 各自独立地为氢原子或 C_1-C_{12} -烷基、 C_1-C_{12} -烷氧基或 C_6-C_{18} -芳基基团, 并且其中Q、T和Y中的至少一者为 $-SO_2-$,

Ar和 Ar^1 : 各自独立地为 C_6-C_{18} 芳基, 其中所述 C_6-C_{18} 芳基为未取代的或被选自以下项的至少一种取代基取代: C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_6-C_{18} 芳基、卤素和 $-SO_3X$,

p、m、n和k: 各自独立地为0、1、2、3或4, 条件是p、m、n和k的总和不少于1, 并且

X^3 : 为氢或一个阳离子等同物。

6. 一种用于制备根据权利要求1至5中任一项所述的磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 的方法, 所述方法包括步骤i) 使反应混合物 (R_C) 转化, 所述反应混合物包含以下作为组分

(A) 芳族二卤素砜组分, 所述芳族二卤素砜组分包括至少一种磺化芳族二卤素砜 (组分 (A1)) 和至少一种非磺化芳族二卤素砜 (组分 (A2)),

(B) 至少一种芳族二羟基化合物, 和

(C) 至少一种碳酸盐化合物。

7. 根据权利要求6所述的方法, 所述方法包括以下步骤

i) 使反应混合物 (R_C) 转化, 所述反应混合物包含:

Xmol的芳族二卤素砒组分(组分(A)),所述芳族二卤素砒组分包含基于所述反应混合物(R_G)中的芳族二卤素砒组分(组分(A))的总摩尔量,

X^1 摩尔%的至少一种磺化芳族二卤素砒(组分(A1)),以及

X^2 摩尔%的至少一种非磺化芳族二卤素砒(组分(A2)),

其中 X^1 在15至80的范围内,并且 X^2 在20至85的范围内,

Y摩尔的至少一种芳族二羟基化合物(组分(B)),

Z摩尔的至少一种碳酸盐化合物(组分(C)),

其中

X与Y的比率在0.95至1.05的范围内,

并且其中

Z在P至Q的范围内,

其中P是根据以下公式来计算的:

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

并且其中Q是根据以下公式来计算的:

$$Q=Y*(1.05+X^1/100*1.4)。$$

8.根据权利要求6或7所述的方法,其中所述反应混合物(R_G)还包含至少一种非质子极性溶剂(组分(D))。

9.根据权利要求6至8中任一项所述的方法,其中在步骤i)之后,获得包含所述磺化聚亚芳基砒聚合物(sP)、所述至少一种非质子极性溶剂和至少一种无机卤化物化合物的产物混合物(P_G),并且其中所述方法还包括以下步骤

ii)从所述产物混合物(P_G)中分离所述至少一种无机卤化物,以获得包含所述磺化聚亚芳基砒聚合物(sP)和所述至少一种非质子极性溶剂的溶液(S),以及

iii)通过蒸发从所述溶液(S)中分离所述至少一种非质子极性溶剂,以获得所述磺化聚亚芳基砒聚合物(sP)。

10.根据权利要求6至9中任一项所述的方法,其中组分(A1)包含基于反应混合物(R_G)中的组分(A1)的总体重量,不小于80wt%的选自由以下项组成的组的至少一种化合物:4,4'-二氯二苯基砒-3,3'-二磺酸、4,4'-二氯二苯基砒-3,3'-二磺酸二钠盐、4,4'-二氯二苯基砒-3,3'-二磺酸二钾盐、4,4'-二氟二苯基砒-3,3'-二磺酸、4,4'-二氟二苯基砒-3,3'-二磺酸二钠盐和4,4'-二氟二苯基砒-3,3'-二磺酸二钾盐。

11.根据权利要求6至10中任一项所述的方法,其中组分(A2)包含基于反应混合物(R_G)中的组分(A2)的总体重量,不小于80wt%的选自由以下项组成的组的至少一种芳族二卤素砒:4,4'-二氯二苯基砒和4,4'-二氟二苯基砒。

12.根据权利要求6至11中任一项所述的方法,其中组分(B)包含基于反应混合物(R_G)中的组分(B)的总体重量,不小于80wt%的4,4'-二羟基联苯。

13.根据权利要求1至5中任一项所述的或通过根据权利要求6至12中任一项所述的方法获得的磺化聚亚芳基砒聚合物(sP)用于制备膜(M)的用途。

14.膜(M),所述膜包含根据权利要求1至5中任一项所述的或通过根据权利要求6至12中任一项所述的方法获得的磺化聚亚芳基砒聚合物(sP)。

15.一种用于制备包含根据权利要求1至5中任一项所述的磺化聚亚芳基砒聚合物(sP)

的膜 (M) 的方法,所述方法包括以下步骤

ii-1) 提供在根据权利要求9所述的步骤ii) 中获得的所述溶液 (S),所述溶液包含所述磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 和所述至少一种非质子极性溶剂,以及

iii-1) 从所述溶液 (S) 中分离所述至少一种非质子极性溶剂以获得所述膜 (M)。

16. 膜 (M),所述膜通过根据权利要求15所述的方法来获得。

具有至少双峰态分子量分布的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)

[0001] 本发明涉及一种具有至少双峰态分子量分布的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)、一种用于制备该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的方法、一种包含该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的膜(M)、一种用于制备该膜(M)的方法以及通过该方法获得的该膜(M)。

[0002] 政治、社会和工业旨在通过脱碳工业和移动性来减少CO₂排放。在这种情况下,绿色氢气由于其可替代烃用于化学和工业过程、能量转化和移动应用中的燃料电池推进而发挥战略性作用。可再生能源可用于操作电解槽以产生绿色可持续氢气。

[0003] 电解槽和电透析槽中的关键部件是所谓的聚合物电解质膜(PEM),其必须满足若干要求。它们需要是离子传导的,并且同时分离气体氢气和氧气。此外,膜对于长期操作和寿命而言必须是稳健且稳定的,具有恒定的性能。

[0004] 现有技术膜主要基于带有磺酸侧链的氟化聚合物(PFSA),其例如以商品名Nafion[®]已知。由于PFSA生产的复杂性,这些聚合物仍然是相当昂贵的。此外,氟化化学品的毒性和持久性对这些材料的生产、使用和再循环提出了若干挑战。因此,科学和工业试图开发更可持续的解决方案来替换PFSA膜。

[0005] 用于这些应用的有前景的一类材料是聚亚芳基砜聚合物。它们属于具有高耐热性、耐化学性、优异的机械特性和持久性的高性能聚合物的组(E.M.Koch,H.-M.Walter,Kunststoffe 80(1990)1146;E.Döring,Kunststoffe80,(1990)1149,N.Inchaurondo-Nehm,Kunststoffe 98,(2008)190)。

[0006] 除用作工程塑料之外,聚亚芳基砜聚合物也用作用于水处理的膜材料(US 9,199,205)。

[0007] 聚亚芳基砜聚合物可尤其经由氢氧化物法(其中首先由二羟基组分和氢氧化物形成盐)或者经由碳酸盐法来形成。

[0008] 关于通过氢氧化物法形成聚亚芳基砜聚合物的一般信息尤其见于R.N.Johnson等人,J.Polym.Sci.A-1 5(1967)2375中,而碳酸盐法描述于J.E.McGrath等人,Polymer 25(1984)1827中。

[0009] 由芳族双卤素化合物和芳族双酚或它们的盐在非质子溶剂中在一种或多种碱金属或铵的碳酸盐或碳酸氢盐的存在下形成聚亚芳基砜聚合物的方法是本领域技术人员已知的,并且例如描述于EP-A 297 363和EP-A 135130中。

[0010] 高性能热塑性塑料(诸如聚亚芳基砜聚合物)通过缩聚反应来形成,该缩聚反应通常在极性非质子溶剂(例如DMF(二甲基甲酰胺)、DMAc(二甲基乙酰胺)、环丁砜、DMSO(二甲基亚砜)和NMP(N-甲基-吡咯烷酮))中在高反应温度进行。

[0011] 对于作为水电解、电透析或燃料电池中的膜材料的用途,该聚合物必须显示出离子传导性,这可通过用磺酸基团使聚亚芳基砜聚合物官能化来实现。

[0012] 磺化聚亚芳基砜聚合物已经被发现了几十年。虽然聚亚芳基砜聚合物的直接磺化引起副反应并且允许对磺化程度仅有限的控制,但是使用二磺化芳族二卤素砜(如磺化二氯二苯砜(sDCDPS))作为共聚单体允许合成明确定义的磺化聚亚芳基砜聚合物。

[0013] 尽管磺化聚亚芳基砜聚合物显示出针对作为燃料电池、电透析槽中或用于电解的

离子传导性膜的用途的若干令人感兴趣的特性,但仍然必须解决的主要问题是生产方法本身。一个挑战是非常长的反应时间以及大规模后处理和分离这种共聚物,特别是如果使用大量的二磺化单体。缩合产生含有磺化共聚物(磺化聚亚芳基砜聚合物)和盐的聚合物悬浮液。在分离盐之后,通常在异丙醇中进行沉淀以分离磺化聚亚芳基砜聚合物,这致使大量溶剂混合物必须进行再加工或处置。此外,产物的一部分没有完全沉淀并且可在后续分离期间引起过滤器的堵塞。此外,为了产生膜,磺化共聚物必须再次溶解。

[0014] 因此,本发明的目的是提供一种磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)和一种用于制备该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的方法,该方法不保留现有技术的缺点或保留仅呈减弱形式的现有技术的缺点。该方法应当易于实施。磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)应当适用于制造膜,尤其是能够从含有氢气的气体混合物中分离氢气的膜。

[0015] 该目的通过磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)来实现,该磺化聚亚芳基砜聚合物具有至少双峰态分子量分布,该至少双峰态分子量分布具有至少一个第一峰(P1)和至少一个第二峰(P2),其中该第一峰(P1)的最大值具有在800g/mol至5 000g/mol范围内的相对分子质量,并且该第二峰(P2)的最大值具有在8 000g/mol至300 000g/mol范围内的相对分子质量,其中该相对分子质量是通过凝胶渗透色谱法、使用二甲基乙酰胺作为溶剂且使用窄分布式聚(甲基丙烯酸甲酯)作为标准来确定。

[0016] 令人惊讶地发现,具有至少双峰态分子量分布的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)适用于制备膜(M)。与包含具有单峰分子量分布的磺化聚亚芳基砜聚合物的膜(M)相比,包含具有至少双峰态分子量分布的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的膜(M)显示出改善的传导性。

[0017] 以下将更详细地描述本发明。

[0018] 磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)

[0019] 根据本发明的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)具有至少双峰态分子量分布。

[0020] 在本发明的上下文中,术语“至少双峰态分子量分布”是指根据本发明的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)内的分子量分布可以是双峰、三峰、四峰或五峰的,或者它可以包含甚至更高的峰态。然而,在一个优选的实施方案中,磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)是双峰的。

[0021] 根据本发明的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的分子量分布的峰态是由GPC图中的峰数来确定。

[0022] 除非另有说明,否则峰是在相应的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的凝胶渗透色谱法(GPC)图中确定的。GPC测量是使用二甲基乙酰胺(DMAc)作为溶剂且使用窄分布式聚(甲基)丙烯酸甲酯(PMMA)作为标准来进行。优选对于GPC,将聚合物(磺化聚亚芳基砜聚合物(sP))以4mg/ml的浓度溶解在DMAc中,然后通过使用0.2 μ m过滤器来过滤该溶液。将100 μ l这种溶液注入系统。流速通常设定为1ml/min,并且使用保持在40℃的温度的4个管柱进行分离。使用RI检测器作为检测器。从800g/mol至2200200g/mol对系统进行校准。所使用的溶剂也可能含有少量的盐,优选为LiBr。

[0023] 仅那些对GPC图中的总峰面积贡献大于0.3面积%,优选大于0.4面积%的峰才被考虑用于确定相应的峰态。在本发明的上下文中,术语“GPC图”是指通过GPC获得的图,显示在y轴上的峰强度相对于在x轴上的相对分子质量。

[0024] 换句话讲,当确定相应聚合物的峰态时,基线中具有非常低信噪比的相当小的峰不被视为峰。

[0025] 在本发明的上下文中,术语“相对分子质量”是指通过GPC确定的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的分子量,该分子量被设定为与具有已知分子量的窄分布式聚(甲基)丙烯酸酯标准的分子量相关。

[0026] 磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)通常具有至少双峰态分子量分布,该双峰态分子量分布具有至少一个第一峰(P1)和至少一个第二峰(P2)。

[0027] 第一峰(P1)的相对质量低于第二峰(P2)的相对质量。

[0028] 第一峰(P1)的最大值具有在800g/mol至5 000g/mol范围内、优选在1000g/mol至4500g/mol范围内并且更优选在1250g/mol至4000g/mol范围内的相对分子质量,其中该相对分子质量是通过凝胶渗透色谱法、使用二甲基乙酰胺作为溶剂且使用窄分布式聚(甲基丙烯酸甲酯)作为标准作为如上所述的标准来确定。

[0029] 第二峰(P2)的最大值具有在8 000g/mol至300 000g/mol范围内、优选在9000g/mol至275000g/mol范围内并且更优选在10000g/mol至270000g/mol范围内的相对分子质量,其中该相对分子质量是通过凝胶渗透色谱法、使用二甲基乙酰胺作为溶剂且使用窄分布式聚(甲基丙烯酸甲酯)作为如上所述的标准来确定。

[0030] 为了确定峰(P1和P2)的最大值的相对分子质量,从每个最大值向GPC图的x轴降下一条垂线。

[0031] 第一峰值(P1)的最大值优选地显示出比第二峰值(P2)更低的强度。

[0032] 第一强度(I1)与第二强度(I2)的比率通常在1:8至1:100的范围内,优选在1:8至1:50的范围内,并且更优选在1:8至1:40的范围内。

[0033] 目前术语强度优选被理解为GPC图中的峰的最大值的高度。

[0034] 图1示出了具有双峰态分子量分布的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的GPC图的优选实施方案。强度显示在y轴上。相对分子质量显示在x轴上。第一峰(P1)的最大值比第二峰(P2)的最大值具有更低的相对分子质量。为了确定第一峰(P1)的最大值的相对分子质量,从第一峰(P1)的最大值向x轴降下一条垂直(在图1中表示为I1)线(在图1中表示为I1)。相应地确定第二峰的最大值的相对分子质量。

[0035] 为了确定峰(P1)和(P2)的最大值的强度,测量峰的高度。

[0036] 因此,本发明的另一目的是磺化聚亚芳基砜聚合物(sP),其中第一峰(P1)的最大值显示出第一强度(I1),并且第二峰(P2)的最大值显示出第二强度(I2),其中第一强度(I1)与第二强度(I2)的比率在1:10至1:1000的范围内。

[0037] 磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)通常具有在20 000g/mol至250 000g/mol范围内、优选在30 000g/mol至225 000g/mol范围内并且更优选在40 000g/mol至200 000g/mol范围内的重均分子量(M_w),其中该重均分子量(M_w)是通过凝胶渗透色谱法、使用二甲基乙酰胺作为溶剂且使用窄分布式聚(甲基丙烯酸甲酯)作为如上所述的标准来确定。

[0038] 因此,本发明的另一目的是磺化聚亚芳基砜聚合物(sP),其中该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)具有在20 000g/mol至250 000g/mol范围内的重均分子量(M_w),其中该重均分子量(M_w)是通过凝胶渗透色谱法、使用二甲基乙酰胺作为溶剂并且使用窄分布式聚(甲基丙烯酸甲酯)作为标准来确定。

[0039] 在一个优选的实施方案中,该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)包含基于磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的总量,15mol-%至80mol-%、优选在20mol-%至70mol-%范围内并且更优

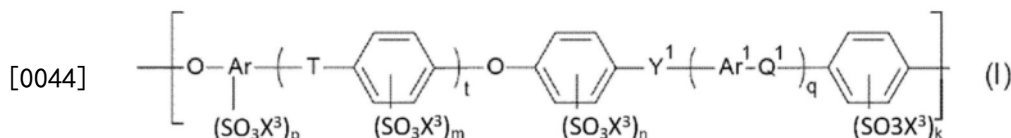
选在25mol-%至65mol-%范围内的包含至少一个-SO₃X³基团的磺化重复单元,其中X³是氢或一个阳离子等同物。

[0040] 重复单元优选被理解是指衍生于一种芳族二卤素砒和一种芳族二羟基化合物的单元;例如,重复单元可以衍生于一个4,4'-二羟基联苯和一个4,4'-二氯二苯基砒,得到非磺化重复单元,或者重复单元可以衍生于一个4,4'-二羟基联苯和一个4,4'-二氯二苯基砒-3,3'-二磺酸,得到磺化重复单元。

[0041] 术语重复单元是本领域技术人员已知的,并且也称为重复单元或重复单元。

[0042] 因此,本发明的另一目的是磺化聚亚芳基砒聚合物(sP),其中该磺化聚亚芳基砒聚合物(sP)包含基于该磺化聚亚芳基砒聚合物(sP)的总量,15mol-%至80mol-%的包含至少一个-SO₃X³基团的磺化重复单元,其中X³是氢或一个阳离子等同物。

[0043] 优选的磺化聚亚芳基砒聚合物(sP)包含通式I的磺化重复单元:



[0045] 其中

[0046] t和q:各自独立地为0、1、2或3,

[0047] Q¹、T和Y¹:各自独立地为化学键或选自-O-、-S-、-SO₂-、

[0048] -S(=O)-、-C(=O)-、-N=N-和-CR^aR^b-,

[0049] 其中R^a和R^b各自独立地为氢原子或C₁-C₁₂-烷基、C₁-C₁₂-烷氧基或C₆-C₁₈-芳基基团,并且其中Q、T和Y中的至少一者为-SO₂-,

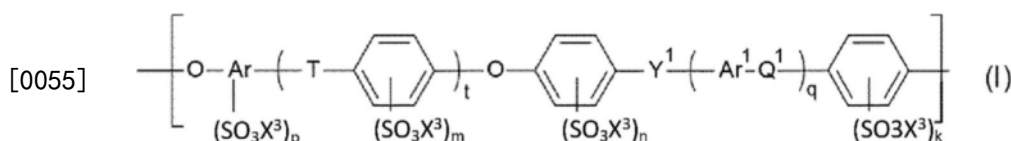
[0050] Ar和Ar¹:各自独立地为C₆-C₁₈芳基,其中所述C₆-C₁₈芳基为未取代的或被选自以下项的至少一种取代基取代:C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、C₆-C₁₈芳基、卤素和-SO₃X,

[0051] p、m、n和k:各自独立地为0、1、2、3或4,条件是p、m、

[0052] n和k的总和不少于1,并且

[0053] X³:为氢或一个阳离子等同物。

[0054] 因此,本发明的另一个目的是一种磺化聚亚芳基砒聚合物(sP),其中磺化聚亚芳基砒聚合物(sP)包含通式(I)的重复单元:



[0056] 其中

[0057] t和q:各自独立地为0、1、2或3,

[0058] Q¹、T和Y¹:各自独立地为化学键或选自-O-、-S-、-SO₂-、

[0059] -S(=O)-、-C(=O)-、-N=N-和-CR^aR^b-,

[0060] 其中R^a和R^b各自独立地为氢原子或C₁-C₁₂-烷基、

[0061] C₁-C₁₂-烷氧基或C₆-C₁₈-芳基基团,并且其中Q、T

[0062] 和Y中的至少一者为-SO₂-,

[0063] Ar和Ar¹:各自独立地为C₆-C₁₈芳基,其中所述C₆-C₁₈芳基为未取代的或被选自以下

项的至少一种取代基取代：

[0064] C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_6-C_{18} 芳基、卤素和-

[0065] SO_3X ,

[0066] p 、 m 、 n 和 k :各自独立地为0、1、2、3或4,条件是 p 、 m 、 n 和

[0067] k 的总和不少于1,并且

[0068] X^3 :为氢或一个阳离子等同物。

[0069] 在一个优选的实施方案中,基于磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的总重量计,磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)包含至少80重量%的通式(I)的重复单元。

[0070] 如果在上述前提条件下 Q^1 、 T 或 Y^1 为化学键,那么这意味着左手侧上的相邻基团和右手侧上的相邻基团通过化学键彼此直接连接。

[0071] R^a 和 R^b 各自独立地为氢或 C_1-C_{12} 烷基。

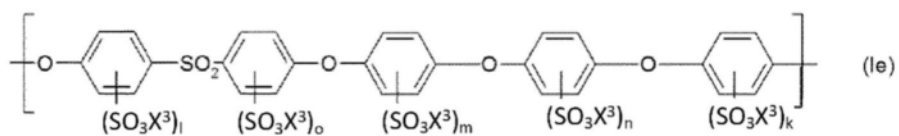
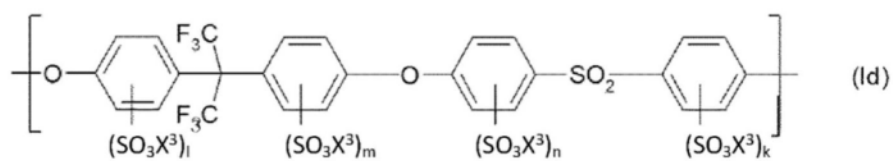
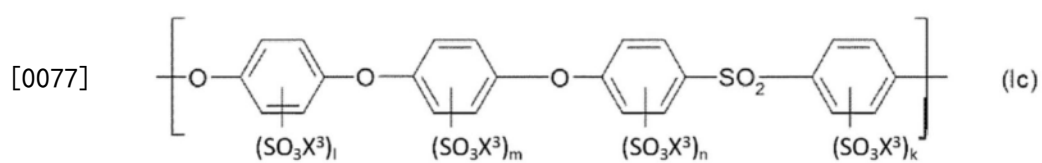
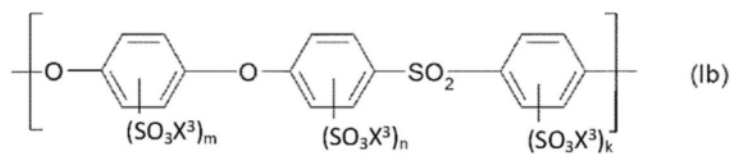
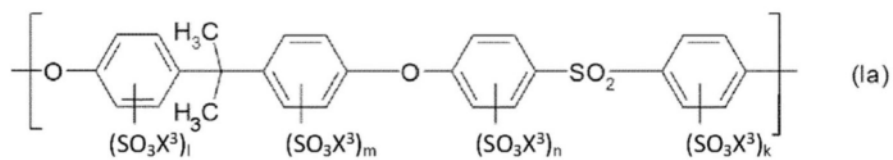
[0072] 优选的 C_1-C_{12} 烷基基团包括具有1至12个碳原子的直链和支链饱和烷基基团。以下部分是特别合适的: C_1-C_6 烷基,诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、2-甲基戊基或3-甲基戊基,以及相对长链部分,诸如非支链庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、月桂基,以及它们的支链类似物。

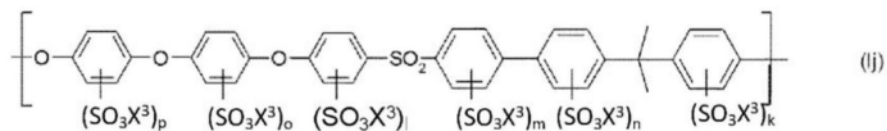
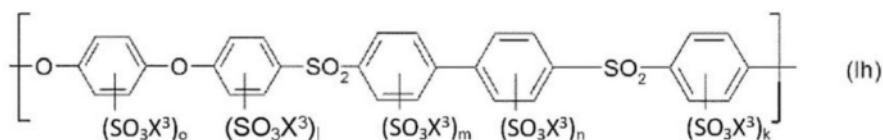
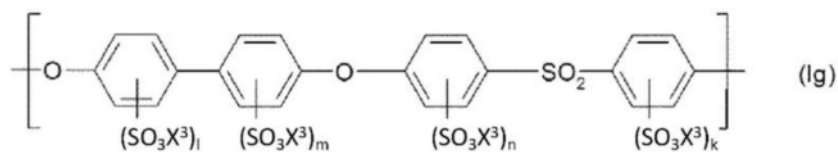
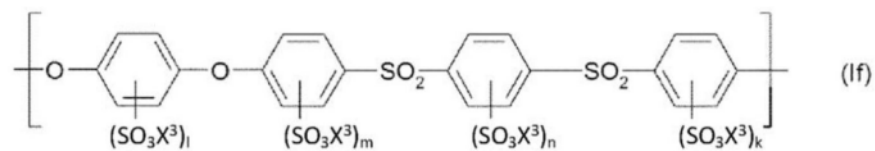
[0073] 所使用的 C_1-C_{12} 烷氧基基团中的烷基部分包括上文定义的具有1至12个碳原子的烷基基团。优选地使用的环烷基部分特别地包括 C_3-C_{12} 环烷基部分,例如,环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环丙基甲基、环丙基乙基、环丙基丙基、环丁基甲基、环丁基乙基、环戊基乙基、环戊基丙基、环戊基丁基、环戊基戊基、环戊基己基、环戊基环己基甲基、-环戊基二甲基、环戊基三甲基。

[0074] Ar 和 Ar^1 各自独立地为 C_6-C_{18} 芳基。来自于下文起始材料, Ar 优选地衍生于非常易于受到亲电子攻击的富电子芳族物质,优选地选自以下项组成的组:磺化或非磺化对苯二酚、间苯二酚、二羟基萘,特别是2,7-二羟基萘。 Ar^1 优选地为未取代的 C_6 或 C_{12} 亚芳基基团。

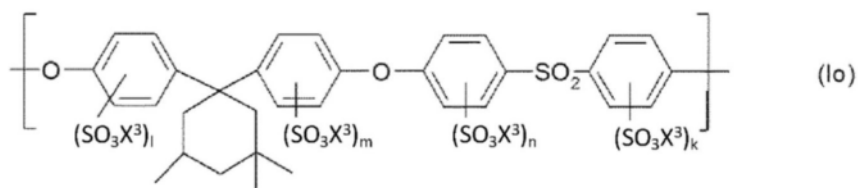
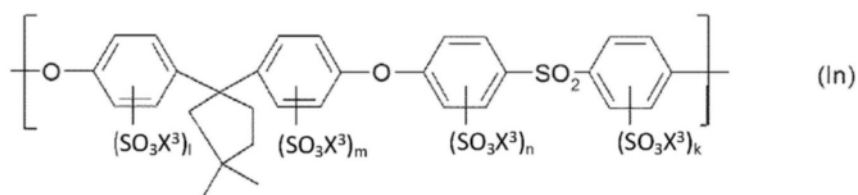
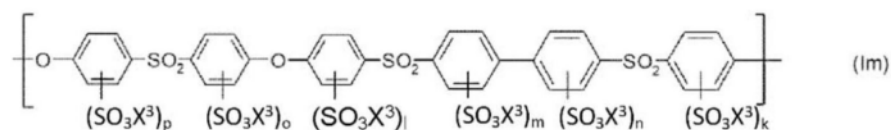
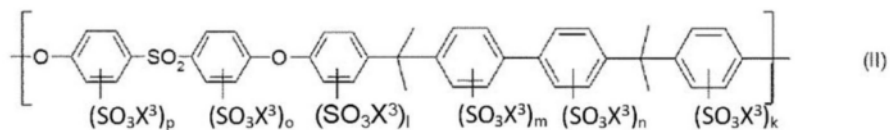
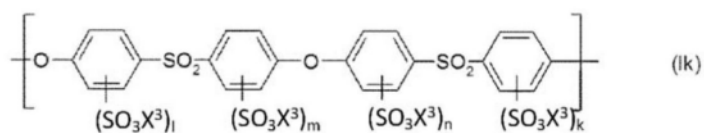
[0075] 在优选的实施方案中,式(I)的 Ar 和 Ar^1 优选地各自独立地选自磺化或非磺化1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、亚萘基,特别是2,7-二羟基萘。

[0076] 优选的是具有以下结构单元(Ia)至(Io)中的一者或多者的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP):





[0078]



[0079] 其中

[0080] 1、k、m、n、o、p各自独立地为0、1、2、3或4,前提条件是1、k、m、n、o和p的总和为 ≥ 1 ,

并且

[0081] X^3 是氢或一个阳离子等同物。

[0082] 在本发明的上下文中,提及“一个阳离子等同物”意指单个正电荷的一个阳离子或带有两个或更多个正电荷的阳离子的一个电荷等同物,例如Li、Na、K、Mg、Ca、 NH_4 ,优选地Na、K。

[0083] 除优选的构件(Ia)至(Io)之外,还优选的是其中一个或多个磺化或非磺化1,4-二羟基苯基单元被间苯二酚或二羟基萘替换的那些结构单元。

[0084] 由各种结构单元组合构成或者由磺化和非磺化结构单元构成的共聚物也是可使用的。

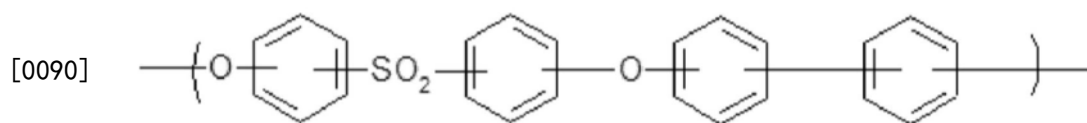
[0085] 在特别优选的情况下,使用结构单元(Ia)、(Ib)、(Ig)和(Ik)或它们的共聚物作为通式(I)的重复单元。

[0086] 在一个特别优选的实施方案中,Ar为1,4-亚苯基,t为1,T为化学键, Y^1 为 $-SO_2-$,q为0,p为0,m为0,n为1并且k为1。由该列举的结构重复单元构成的磺化聚亚苯基砜表示为sPPSU。

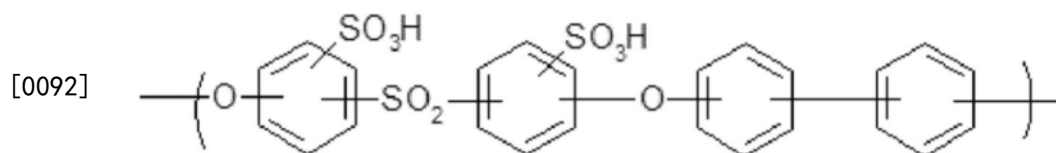
[0087] 在一个特别优选的实施方案中,Ar为1,4-亚苯基,t为0,Y为 $-SO_2-$,q为0,n为0并且k为0。由该列举的结构重复单元构成的聚亚芳基砜被称为磺化聚醚醚砜(sPESU)。

[0088] 在一个有利的实施方案中,磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)包含:

[0089] 式(1)的非磺化重复单元



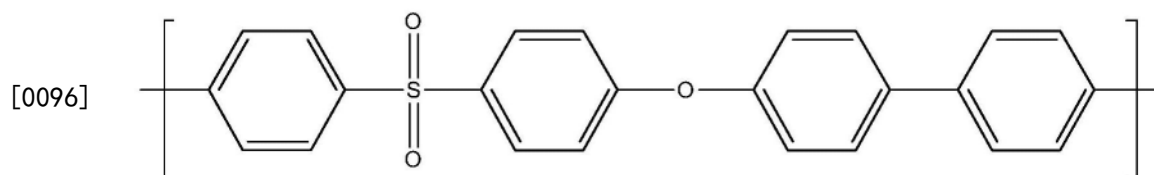
[0091] 以及式(2)的磺化重复单元



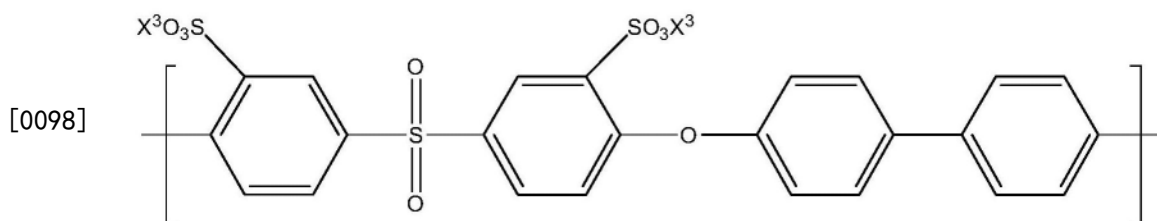
[0093] 具体地,磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)唯一地由式(1)的非磺化重复单元和式(2)的磺化重复单元组成。

[0094] 在一个非常有利的实施方案中,磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)包含:

[0095] 式(1a)的非磺化重复单元



[0097] 以及式(2a)的磺化重复单元



[0099] 具体地,磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)唯一地由式(1a)的非磺化重复单元和式(2a)的磺化重复单元组成。

[0100] 方法

[0101] 根据本发明的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)优选地通过以下来制备:使包含芳族二卤素砜组分、至少一种芳族二羟基化合物和至少一种碳酸盐化合物的反应混合物(R_G)转化。在一个优选的实施方案中,反应混合物(R_G)还包含至少一种非质子极性溶剂。

[0102] 芳族二卤素砜组分也被称为组分(A)。本发明中的术语“芳族二卤素砜组分”和“组分(A)”同义地使用并且因此具有相同的含义。

[0103] 该至少一种芳族二羟基化合物也被称为组分(B)。本发明中的术语“至少一种芳族二羟基化合物”和“组分(B)”同义地使用并且因此具有相同的含义。

[0104] 该至少一种碳酸盐化合物也被称为组分(C)。本发明中的术语“至少一种碳酸盐化合物”和“组分(C)”同义地使用并且因此具有相同的含义。

[0105] 该至少一种非质子极性溶剂也被称为组分(D)。本发明中的术语“至少一种非质子极性溶剂”和“组分(D)”同义地使用并且因此具有相同的含义。

[0106] 因此,本发明的另一个目的是一种用于制备磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的方法,该方法包括步骤i)使反应混合物(R_G)转化,该反应混合物包含以下作为组分

[0107] (A) 芳族二卤素砜组分,所述芳族二卤素砜组分包括

[0108] 至少一种磺化芳族二卤素砜(组分(A1))和至少一种非磺化芳族二卤素砜(组分(A2)),

[0109] (B) 至少一种芳族二羟基化合物,和

[0110] (C) 至少一种碳酸盐化合物。

[0111] 因此,本发明的另一个目的是一种方法,其中反应混合物(R_G)还包含至少一种非质子极性溶剂(组分(D))。

[0112] 反应混合物(R_G)是被提供用于形成磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的混合物。本文与反应混合物(R_G)有关的所有组分因此都涉及在缩聚之前存在的混合物。通过组分(A)和组分(B)的缩聚,发生缩聚以使反应混合物(R_G)转化为目标产物磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)。

[0113] 在步骤i)中,组分(A)和组分(B)进入缩聚反应。组分(C)充当碱以使组分(B)的羟基基团去质子化。组分(D)(如果存在的话)充当溶剂。

[0114] 缩聚之后获得的包含磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)目标产物的混合物也被称为产物混合物(P_G)。产物混合物(P_G)优选地还包含卤化物和优选地该至少一种非质子极性溶剂(组分(D))。在反应混合物(R_G)的转化期间形成卤化物。首先在转化期间,组分(C)与组分(B)反应以使组分(B)去质子化。然后,经去质子化的组分(B)与组分(A)反应,其中形成卤化物。这个过程是本领域技术人员已知的。

[0115] 反应混合物(R_G)的组分优选地同时反应。各组分可以在上游步骤中混合并随后反

应。还可以将各组分供入反应器中,在该反应器中将这些组分混合然后反应。

[0116] 在根据本发明的方法中,反应混合物(R_c)的各组分优选地在步骤i)中优选地同时反应。该反应优选地在一个阶段中进行。这意味着组分(B)的去质子化以及组分(A)与组分(B)之间的缩合反应在单个反应阶段中发生,而不分离中间产物,例如组分(B)的经去质子化的物质。

[0117] 此外,优选的是反应混合物(R_c)不包含甲苯或一氯苯。特别优选的是,反应混合物(R_c)不包含任何与水形成共沸物的物质。

[0118] 组分(A)与组分(B)的比率原则上得自缩聚反应的化学计量,该缩聚反应在理论上消除氯化氢的情况下进行,并且由本领域技术人员以已知方式建立。

[0119] 优选地,衍生于组分(A)的卤素端基与衍生于组分(B)的酚端基的比率通过受控地建立相对于作为起始化合物的组分(B)过量的组分(A)来调节。

[0120] 优选地,该缩聚反应中的转化率为至少0.9。

[0121] 用于制备磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的方法步骤i)优选地在所谓的“碳酸盐法”的条件下进行。这意味着反应混合物(R_c)在所谓的“碳酸盐法”的条件下反应。缩聚反应通常在80°C至250°C范围内、优选100°C至220°C范围内的温度下进行。该温度的上限优选地由该至少一种非质子极性溶剂(组分(D))在标准压力(1013.25mbar)下的沸点决定。该反应通常在标准压力下进行。该反应优选地在0.5小时至14小时,特别是1小时至12小时范围内的时间间隔内进行。

[0122] 在一个优选的实施方案中,在步骤i)中,使反应混合物(R_c)转化,该反应混合物包含

[0123] X mol的芳族二卤素砜组分(组分A),该芳族二卤素砜组分包含基于该反应混合物(R_c)中的芳族二卤素砜组分(组分A)的总摩尔量,

[0124] X^1 摩尔%的至少一种磺化芳族二卤素砜(组分(A1)),以及

[0125] X^2 mol.-%的至少一种非磺化芳族二卤素砜(组分(A2)),其中

[0126] X^1 在15至80的范围内,并且

[0127] X^2 在20至85的范围内,

[0128] Y摩尔 的至少一种芳族二羟基化合物(组分(B)),

[0129] Z摩尔 的至少一种碳酸盐化合物(组分(C)),

[0130] 其中

[0131] X与Y的比率在0.95至1.05的范围内,

[0132] 并且其中

[0133] Z在P至Q的范围内,

[0134] 其中P是根据以下公式来计算的:

[0135] $P = Y * (1.05 + X^1 / 100 * 1.05)$,

[0136] 并且其中Q是根据以下公式来计算的:

[0137] $Q = Y * (1.05 + X^1 / 100 * 1.4)$ 。

[0138] 更优选地,组分(A)与组分(B)的摩尔比为0.95至1.05,尤其是0.96至1.04,最优选0.97至1.03。

[0139] 在一个优选的实施方案中,X与Y的比率为0.95至1.05,尤其是0.96至1.04,最优选

0.97至1.03。

[0140] 在一个优选的实施方案中,不从产物混合物(P_0)中分离在步骤i)中获得的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)。

[0141] 在一个优选的实施方案中,在步骤i)后获得的产物混合物(P_0)通过如下所述的步骤ii)和iii)进一步后处理。

[0142] 因此,在一个优选的实施方案中,在步骤i)之后,获得包含磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)、该至少一种非质子极性溶剂和至少一种无机卤化物化合物的产物混合物(P_0),并且该方法还包括以下步骤

[0143] ii) 从该产物混合物(P_0)中分离该至少一种无机卤化物,以获得包含磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)和该至少一种非质子极性溶剂的溶液(S),以及

[0144] iii) 通过蒸发从该溶液(S)中分离该至少一种非质子极性溶剂,以获得该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)。

[0145] 在步骤iii)之后,该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)可以进一步处理,例如通过用溶剂提取,优选极性溶剂如水提取。

[0146] 在步骤ii)中,从产物混合物(P_0)中除去在步骤i)中在缩合反应期间形成的无机卤化物化合物。为获得包含该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)和该至少一种非质子极性溶剂(组分(D))的溶液(S)。

[0147] 无机卤化物化合物可通过本领域公知的措施移除,如过滤、离心、倾析等。

[0148] 因此,本发明还提供一种方法,其中该方法包括步骤

[0149] ii) 对在步骤i)中获得的产物混合物(P_0)进行过滤、离心和/或倾析以获得溶液(S)。

[0150] 在一个优选的实施方案中,在步骤ii)中获得的溶液(S)不包含固体无机卤化物化合物。在进一步优选的实施方案中,在步骤ii)中获得的溶液(S)包含基于在步骤ii)中获得的溶液(S)的总重量,小于3wt%、更优选小于1.5wt%并且特别优选小于0.5wt%的无机卤化物组分。

[0151] 在一个更优选的实施方案中,在步骤ii)中获得的溶液(S)不包含固体无机化合物。

[0152] 在进一步优选的实施方案中,在步骤ii)中获得的溶液(S)包含基于在步骤ii)中获得的溶液(S)的总重量,小于0.4wt%、更优选小于0.3wt%并且特别优选小于0.2wt%的无机组分。

[0153] 在一个优选的实施方案中,不从溶液(S)中分离步骤ii)中的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)。

[0154] 在进一步优选的实施方案中,在进行步骤iii)之前,步骤ii)中的溶液(S)中的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)保持溶解形式。

[0155] 在一个特别优选的实施方案中,本发明方法中的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)保持溶解,直到步骤iii)进行。

[0156] 在进一步特别优选的实施方案中,在进行步骤iii)之前,磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)没有被分离。

[0157] 在下文中将更详细地描述用于制备磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的本发明方法中

所使用的组分。

[0158] 组分(A)

[0159] 组分(A) (其也被称为芳族二卤素砒组分) 包含至少一种磺化芳族二卤素砒和至少一种非磺化芳族二卤素砒。

[0160] 该至少一种磺化芳族二卤素砒也被称为组分(A1)。本发明中的术语“至少一种磺化芳族二卤素砒”和“组分(A1)”同义地使用并且因此具有相同的含义。

[0161] 该至少一种非磺化芳族二卤素砒也被称为组分(A2)。本发明中的术语“至少一种非磺化芳族二卤素砒”和“组分(A2)”同义地使用并且因此具有相同的含义。

[0162] 在本文中提及“至少一种磺化芳族二卤素砒”是意指恰好一种磺化芳族二卤素砒以及两种或更多种磺化芳族二卤素砒的混合物。优选地使用恰好一种磺化芳族二卤素砒。

[0163] 在本文中提及“至少一种非磺化芳族二卤素砒”是意指恰好一种非磺化芳族二卤素砒以及两种或更多种非磺化芳族二卤素砒的混合物。优选地使用恰好一种非磺化芳族二卤素砒。

[0164] “X”优选地意指反应混合物(R_G)中的组分(A)的摩尔量。“X”在本文中优选地意指反应混合物(R_G)中的芳族二卤素砒组分(组分(A))的总摩尔量。换句话讲,“X”优选地意指组分(A)中含有的、优选地反应混合物(R_G)中含有的组分(A1)和组分(A2)的摩尔量的总和。基于反应混合物(R_G)中的组分(A)的总摩尔量计,“X¹”在本文中意指组分(A1)以摩尔%计的摩尔量,并且“X²”在本文中意指组分(A2)以摩尔%计的摩尔量。

[0165] X¹例如在mol.-% 15至80mol.-%的范围内,优选在20mol.-%至70mol.-%的范围内,更优选在25mol.-%至65mol.-%的范围内,并且最优选在27.5mol.-%至62.5mol.-%的范围内,在每种情况下均是基于反应混合物(R_G)中的芳族二卤素砒组分(组分(A))的总摩尔量。

[0166] X²通常在20mol.-%至85mol.-%的范围内,优选在30mol.-%至80mol.-%的范围内,更优选在35mol.-%至75mol.-%的范围内,并且最优选在37.5mol.-%至72.5mol.-%的范围内,在每种情况下均是基于反应混合物(R_G)中的芳族二卤素砒组分(组分(A))的总摩尔量。

[0167] X¹和X²的量通常总计达100摩尔%。

[0168] 组分(A1)

[0169] 组分(A1) (其也被称为磺化芳族二卤素砒) 优选地包含至少一个-SO₃X³基团。

[0170] 组分(A1) 优选地包含至少一个-SO₃X³基团。在本文中提及“至少一个-SO₃X³基团”是意指组分(A1)可包含恰好一个-SO₃X³基团以及两个或更多个-SO₃X³基团。组分(A1) 更优选地包含两个-SO₃X³基团。

[0171] 通式-SO₃X³包含磺酸官能团以及磺酸官能团的衍生物诸如磺酸盐。在-SO₃X³基团中,X³可以为氢和/或一个阳离子等同物。

[0172] 在本发明的上下文中,提及“一个阳离子等同物”意指单个正电荷的一个阳离子或带有两个或更多个正电荷的阳离子的一个电荷等同物,例如Li、Na、K、Mg、Ca、NH₄, 优选地Na、K。特别优选的是Na或K。

[0173] 组分(A1) 优选地选自由以下项组成的组:4,4'-二氯二苯砒-3,3'-二磺酸和4,4'-二氟二苯砒-3,3'-二磺酸以及它们的衍生物。

[0174] 在本发明的上下文中,术语“磺酸”和“-SO₃X³基团”同义地使用并且具有相同的含义。因此,4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸和4,4'-二氟二苯砜-3,3'-二磺酸中的术语“磺酸”意指“-SO₃X³基团”,其中X³为氢或阳离子等同物。

[0175] 在一个实施方案中,组分(A1)优选地包含带有阳离子等同物的-SO₃X³基团。尤其优选地,组分(A1)选自由以下项组成的组:4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸、4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸二钠盐、4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸二钾盐、4,4'-二氟二苯砜-3,3'-二磺酸、4,4'-二氟二苯砜-3,3'-二磺酸二钠盐和4,4'-二氟二苯砜-3,3'-二磺酸二钾盐。

[0176] 因此,本发明的另一个目的是一种方法,其中组分(A1)包含选自由以下项组成的组的至少一种化合物:4,4'-二氯二苯基砜-3,3'-二磺酸、4,4'-二氯二苯基砜-3,3'-二磺酸二钠盐、4,4'-二氯二苯基砜-3,3'-二磺酸二钾盐、4,4'-二氟二苯砜-3,3'-二磺酸、4,4'-二氟二苯砜-3,3'-二磺酸二钠盐和4,4'-二氟二苯砜-3,3'-二磺酸二钾盐。

[0177] 在一个实施方案中,基于反应混合物(R_C)中的组分(A1)的总体重量计,组分(A1)包含不小于70重量%、优选地不小于90重量%、以及更优选地不小于98重量%的至少一种芳族二卤素砜组分,该至少一种芳族二卤素砜组分包含选自由以下项组成的组的至少一个-SO₃X³基团:4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸、4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸二钠盐、4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸二钾盐、4,4'-二氟二苯砜-3,3'-二磺酸、4,4'-二氟二苯砜-3,3'-二磺酸二钠盐和4,4'-二氟二苯砜-3,3'-二磺酸二钾盐。

[0178] 在另一个特别优选的实施方案中,组分(A1)基本上由至少一种芳族二卤素砜组成,该至少一种芳族二卤素砜包含选自由以下项组成的组的至少一个-SO₃X³基团:4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸、4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸二钠盐、4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸二钾盐、4,4'-二氟二苯砜-3,3'-二磺酸、4,4'-二氟二苯砜-3,3'-二磺酸二钠盐和4,4'-二氟二苯砜-3,3'-二磺酸二钾盐。

[0179] 在这些实施方案中,4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸二钾盐和4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸二钠盐对于作为组分(A1)的用途是特别优选的。

[0180] 在另一个特别优选的实施方案中,组分(A1)由4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸二钾盐或4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸二钠盐组成。

[0181] 组分(A2)

[0182] 组分(A2)(其也被称为非磺化芳族二卤素砜组分)优选地不包含-SO₃X³基团。

[0183] 优选地,基于反应混合物(R_C)中的组分(A2)的总体重量计,组分(A2)包含不小于80重量%、优选地不小于90重量%、以及更优选地不小于98重量%的选自由以下项组成的组的至少一种芳族二卤素砜:4,4'-二氯二苯砜和4,4'-二氟二苯砜。此处与组分(A2)有关的重量百分比进一步涉及所使用的4,4'-二氯二苯砜和所使用的4,4'-二氟二苯砜的总和。

[0184] 因此,本发明的另一个目的是一种方法,其中基于反应混合物(R_C)中的组分(A2)的总体重量计,组分(A2)包含不小于80重量%的选自由以下项组成的组的至少一种芳族二卤素砜:4,4'-二氯二苯砜和4,4'-二氟二苯砜。

[0185] 在另一个特别优选的实施方案中,组分(A2)基本上由选自由以下项组成的组的至少一种芳族二卤素砜组成:4,4'-二氯二苯砜和4,4'-二氟二苯砜。在这些实施方案中,4,4'-二氯二苯砜对于作为组分(A2)的用途是特别优选的。

[0186] 优选地,组分(A2)选自由以下项组成的组:4,4'-二氯二苯砜和4,4'-二氟二苯砜。

[0187] 组分(B)

[0188] 组分(B) (其也被称为芳族二羟基化合物) 通常包含两个羟基基团。

[0189] 在本文中提及“至少一种芳族二羟基化合物”是恰好一种芳族二羟基化合物以及两种或更多种芳族二羟基化合物的混合物。优选地使用恰好一种芳族二羟基化合物。

[0190] “Y”优选地意指反应混合物(R_c)中的组分(B)的摩尔量。“Y”在本文中优选地意指反应混合物(R_c)中的芳族二羟基化合物(组分(B))的总摩尔量。

[0191] 优选地, 组分(B)选自由以下项组成的组: 4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基二苯砜、双酚A(2,2-双(4-羟基苯基)丙烷)、4,4'-二羟基二苯甲酮和对苯二酚。从上述芳族二羟基组分当中, 4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基二苯砜、双酚A是优选的, 而4,4'-二羟基联苯是特别优选的。

[0192] 因此, 本发明还提供了一种方法, 其中组分(B)选自由以下项组成的组: 4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基二苯砜、双酚A、4,4'-二羟基二苯甲酮和对苯二酚。

[0193] 优选地, 基于反应混合物(R_c)中的组分(B)的总体重量计, 组分(B)包含不小于80重量%、优选地不小于90重量%、以及更优选地不小于98重量%的4,4'-二羟基联苯。

[0194] 因此, 本发明的另一个目的是一种方法, 其中基于反应混合物(R_c)中的组分(B)的总体重量计, 组分(B)包含不小于80重量%的4,4'-二羟基联苯。

[0195] 此处与组分(B)有关的重量百分比进一步涉及所使用的4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基二苯砜、双酚A(2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷)、4,4'-二羟基二苯甲酮和对苯二酚的总和。

[0196] 在另一个特别优选的实施方案中, 组分(B)基本上由选自由以下项组成的组的至少一种芳族二羟基组分组成: 4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基二苯砜、双酚A(2,2-双(4-羟基-苯基)丙烷)、4,4'-二羟基二苯甲酮和对苯二酚。在这些实施方案中, 4,4'-二羟基联苯、双酚A和4,4'-二羟基二苯砜对于作为组分(B)的用途是特别优选的, 而4,4'-二羟基联苯是最优选的。

[0197] 组分(C)

[0198] 反应混合物(R_c)包含至少一种碳酸盐化合物作为组分(C)。在这种情况下, 术语“至少一种碳酸盐化合物”应理解为表示恰好一种碳酸盐化合物, 并且也表示两种或更多种碳酸盐化合物的混合物。该至少一种碳酸盐化合物优选地为至少一种金属碳酸盐。该金属碳酸盐优选地是无水的。在这种情况下, 术语“至少一种碳酸盐化合物”和“组分(C)”同义地使用并且因此具有相同的含义。

[0199] 优选的是碱金属碳酸盐和/或碱土金属碳酸盐作为金属碳酸盐。选自由碳酸钠、碳酸钾和碳酸钙组成的组的至少一种金属碳酸盐特别优选地作为金属碳酸盐。碳酸钾是最优选的。

[0200] 例如, 基于反应混合物(R_c)中的该至少一种碳酸盐组分的总重量计, 组分(C)包含不小于50重量%、更优选的按重量计不小于70重量%、以及最优选的不小于90重量%的碳酸钾。

[0201] 因此, 本发明的另一个目的是一种方法, 其中基于反应混合物(R_c)中的组分(C)的总重量计, 组分(C)包含不小于50重量%的碳酸钾。

[0202] 在一个优选的实施方案中, 组分(C)由碳酸钾组成。具有小于200 μm 、更优选小于

100 μm 、甚至更优选小于70 μm 、以及最优选小于50 μm 的经体积加权的平均粒度的碳酸钾优选为碳酸钾。使用粒度分析仪在碳酸钾在混合物氯苯/环丁砜(按重量计60/40)中的悬浮液中确定碳酸钾的经体积加权的平均粒度。

[0203] “Z”优选地意指反应混合物(R_G)中的组分(C)的摩尔量。“Z”在本文中优选地意指反应混合物(R_G)中的该至少一种碳酸盐组分(组分(C))的总摩尔量。

[0204] Z在P至Q的范围内。

[0205] “P”是根据以下公式来计算的：

$$[0206] \quad P = Y * (1.05 + X^1 / 100 * 1.05)$$

[0207] 在该公式中,Y为反应混合物(R_G)中的组分(B)的摩尔量的值,并且 X^1 为反应混合物(R_G)中的组分(A1)的摩尔%的值。

[0208] “Q”是根据以下公式来计算的：

$$[0209] \quad Q = Y * (1.05 + X^1 / 100 * 1.4)$$

[0210] 在该公式中,Y也为反应混合物(R_G)中的组分(B)的摩尔量的值,并且 X^1 也为反应混合物(R_G)中的组分(A1)的摩尔%的值。

[0211] 组分(D)

[0212] 反应混合物(R_G)优选地包含至少一种非质子极性溶剂作为组分(D)。根据本发明,“至少一种非质子极性溶剂”应理解为意指恰好一种非质子极性溶剂,并且也意指两种或更多种非质子极性溶剂的混合物。在这种情况下,术语“至少一种非质子极性溶剂”和“组分(D)”同义地使用并且因此具有相同的含义。

[0213] 合适的非质子极性溶剂例如选自苯甲醚、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、环丁砜、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮和N-二甲基乙酰胺。

[0214] 优选地,组分(D)选自由以下项组成的组:N-甲基吡咯烷酮、N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜和二甲基甲酰胺。N-甲基吡咯烷酮作为组分(D)是特别优选的。

[0215] 优选的是,基于反应混合物(R_G)中的组分(D)的总重量计,组分(D)包含不小于50重量%、优选地不小于70重量%、以及更优选地不小于90重量%的选自由以下项组成的组的至少一种溶剂:N-甲基吡咯烷酮、N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜和二甲基甲酰胺。N-甲基吡咯烷酮作为组分(D)是特别优选的。

[0216] 因此,本发明的另一个目的是一种方法,其中基于反应混合物(R_G)中的组分(D)的总重量计,组分(D)包含不小于50重量%的选自由以下项组成的组的至少一种溶剂:N-甲基吡咯烷酮、N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜和二甲基甲酰胺。

[0217] 在一个优选的实施方案中,组分(D)由N-甲基吡咯烷酮组成。N-甲基吡咯烷酮也称为NMP或N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0218] 膜(M)

[0219] 本发明的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)适用于制备膜(M)。根据本发明的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)可用于膜(M)。

[0220] 因此,本发明的另一个目的还是能够通过本发明的方法获得的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)在膜(M)中的用途。

[0221] 膜(M)可通过本领域技术人员已知的任何方法由根据本发明的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)来制备。

[0222] 优选地,包含根据本发明的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的膜(M)通过包括以下步骤的方法来制备

[0223] i) 提供溶液(S),该溶液包含磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)和至少一种溶剂,

[0224] ii) 从该溶液(S)中分离该至少一种溶剂,以获得膜(M)。

[0225] 因此,本发明的另一个目的是一种用于制备膜(M)的方法,该膜包含通过本发明的方法获得的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP),该方法包括以下步骤

[0226] i) 提供溶液(S),该溶液包含通过本发明的方法获得的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)以及至少一种溶剂,

[0227] ii) 从该溶液(S)中分离该至少一种溶剂,以获得膜(M)。

[0228] 在一个优选的实施方案中,用于制备包含根据权利要求1至5中任一项所述的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的膜(M)的方法包括以下步骤

[0229] ii-1) 提供在根据权利要求9所述的步骤ii)中获得的溶液(S),该溶液包含该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)和该至少一种非质子极性溶剂,以及

[0230] iii-1) 从该溶液(S)中分离该至少一种非质子极性溶剂以获得该膜(M)。

[0231] 本发明的另一个目的是一种膜(M),该膜包含磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)。

[0232] 本发明的另一个目的是一种膜(M),该膜包含通过本发明的方法获得的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)。

[0233] 基于膜(M)的总重量计,膜(M)优选地包含至少50重量%的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)、更优选地至少70重量%、以及最优选地至少90重量%的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)。

[0234] 膜(M)适用于从气体混合物中分离气体,尤其适用于从含有氢气的气体混合物分离氢气。

[0235] 因此,本发明的另一个目的是通过本发明的方法获得的膜(M)用于从气体混合物中分离气体的用途

[0236] 本发明更特别地通过以下实施例来阐明而不限于此。

[0237] 使用的组分:

[0238] DCDPS 4,4'-二氯二苯砜,

[0239] sDCDPS 4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸二钠盐

[0240] BP 4,4'-二羟基联苯,

[0241] K_2CO_3 : 碳酸钾,无水,平均粒度32.6 μm

[0242] NMP: N-甲基吡咯烷酮,无水

[0243] 在0.5重量%NMP溶液中根据DIN ISO 1628-1来测量磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的粘度数VN。

[0244] 在 $CDCl_3$ 中通过 ^1H -NMR来确定sDCDPS的掺入比率(掺入速度)。

[0245] 具有单峰分子量分布的磺化聚亚芳基砜聚合物(比较实施例C1、C2、C3、C4、C7、C8、C9和C10)和具有双峰态分子量分布的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)(实施例5和6)的分子量分布是通过GPC使用DMAc作为溶剂并且使用如上所述的窄分布式PMMA来确定。

[0246] 在比较实施例的情况下,将沉淀的磺化聚亚芳基砜聚合物以与在本发明实施例中获得的对应溶液相同的浓度(20wt. %)溶解在NMP中。将适当量的该溶液溶解在DMAc中,以使聚合物浓度为4mg/ml。然后将100 μl 该溶液注入GPC系统。

[0247] 具有单峰分子量分布的磺化聚亚芳基砜聚合物的分离是通过在室温使磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 的NMP溶液沉淀到异丙醇中来进行的。落差高度为0.5m。吞吐量为约2.51/小时。然后将获得的沉淀物用处于85℃的水(水吞吐量160l/h)提取二十小时。然后将材料在低于玻璃化转变温度 T_g 的温度干燥至残余含水量小于2重量%。

[0248] 使用具有5 μ m孔径和3巴 N_2 压力的过滤器在经加热的金属压力过滤器中进行对产物混合物的过滤。将过滤器加热至60℃以降低反应混合物的粘度。

[0249] 通过重量分析来确定磺化聚亚芳基砜聚合物的收率。

[0250] 比较实施例1;具有单峰分子量分布的磺化聚亚芳基砜聚合物:

[0251] 在配有温度计、进气管和Dean-Stark分离器的4升玻璃反应器中,于氮气气氛中,将384.81g (1.34mol)的DCDPS、343.84g (0.70mol)的sDCDPS、372.42g (2.00mol)的BP和400.81g (2.90mol)的具有32.6 μ m的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于1250ml NMP中。

[0252] 将混合物在一小时内加热至190℃。在下文中,反应时间应理解为反应混合物保持在190℃的时间。将反应中形成的水通过蒸馏连续除去,NMP中的损失得到补充。

[0253] 在8小时的反应时间之后,通过添加1750ml NMP并且冷却至室温(在一小时内)来使反应停止。将反应中形成的氯化钾通过过滤除去。使获得的聚合物溶液在异丙醇中沉淀,分离所得聚合物沉淀物,并且随后用热水(85℃)提取20h。然后将沉淀物在减压(<100毫巴)下在120℃干燥24h。

[0254] 比较实施例2;具有单峰分子量分布的磺化聚亚芳基砜聚合物:

[0255] 在配有温度计、进气管和Dean-Stark分离器的4升玻璃反应器中,于氮气气氛中,将370.45g (1.29mol)的DCDPS、368.40g (0.75mol)的sDCDPS、372.42g (2.00mol)的BP和407.72g (2.95mol)的具有32.6 μ m的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于1250ml NMP中。

[0256] 将混合物在一小时内加热至190℃。在下文中,反应时间应理解为反应混合物保持在190℃的时间。将反应中形成的水通过蒸馏连续除去,NMP中的损失得到补充。

[0257] 在8小时的反应时间之后,通过添加1750ml NMP并且冷却至室温(在一小时内)来使反应停止。将反应中形成的氯化钾通过过滤除去。使获得的聚合物溶液在异丙醇中沉淀,分离所得聚合物沉淀物,并且随后用热水(85℃)提取20h。然后将沉淀物在减压(<100毫巴)下在120℃干燥24h。

[0258] 比较实施例3;具有单峰分子量分布的磺化聚亚芳基砜聚合物:

[0259] 在配有温度计、进气管和Dean-Stark分离器的4升玻璃反应器中,于氮气气氛中,将364.69g (1.27mol)的DCDPS、378.26g (0.77mol)的sDCDPS、372.42g (2.00mol)的BP和414.63g (3.00mol)的具有32.6 μ m的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于1250ml NMP中。

[0260] 将混合物在一小时内加热至190℃。在下文中,反应时间应理解为反应混合物保持在190℃的时间。将反应中形成的水通过蒸馏连续除去,NMP中的损失得到补充。

[0261] 在8小时的反应时间之后,通过添加1750ml NMP并且冷却至室温(在一小时内)来使反应停止。将反应中形成的氯化钾通过过滤除去。使获得的聚合物溶液在异丙醇中沉淀,分离所得聚合物沉淀物,并且随后用热水(85℃)提取20h。然后将沉淀物在减压(<100毫巴)下在120℃干燥24h。

[0262] 比较实施例4;具有单峰分子量分布的磺化聚亚芳基砜聚合物:

[0263] 在配有温度计、进气管和Dean-Stark分离器的4升玻璃反应器中,于氮气气氛中,

将356.07g (1.24mol)的DCDPS、393.00g (0.80mol)的sDCDPS、372.42g (2.00mol)的BP和421.54g (3.05mol)的具有32.6 μ m的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于1250ml NMP中。

[0264] 将混合物在一小时内加热至190℃。在下文中,反应时间应理解为反应混合物保持在190℃的时间。将反应中形成的水通过蒸馏连续除去,NMP中的损失得到补充。

[0265] 在8小时的反应时间之后,通过添加1750ml NMP并且冷却至室温(在一小时内)来使反应停止。将反应中形成的氯化钾通过过滤除去。使获得的聚合物溶液在异丙醇中沉淀,分离所得聚合物沉淀物,并且随后用热水(85℃)提取20h。然后将沉淀物在减压(<100毫巴)下在120℃干燥24h。

[0266] 实施例5;具有双峰态分子量分布的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP):

[0267] 在配有温度计、进气管和Dean-Stark分离器的4升玻璃反应器中,于氮气气氛中,将384.81g (1.34mol)的DCDPS、343.84g (0.70mol)的sDCDPS、372.42g (2.00mol)的BP和400.81g (2.90mol)具有32.6 μ m的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于1250ml NMP中。

[0268] 将混合物在一小时内加热至190℃。在下文中,反应时间应理解为反应混合物保持在190℃的时间。将反应中形成的水通过蒸馏连续除去,NMP中的损失得到补充。

[0269] 在8小时的反应时间之后,通过添加1750ml NMP并且冷却至室温(在一小时内)来使反应停止。将反应中形成的氯化钾通过过滤除去。将获得的聚合物溶液用于膜制备。该溶液的聚合物含量为23.9wt. %。

[0270] 实施例6;具有双峰态分子量分布的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP):

[0271] 在配有温度计、进气管和Dean-Stark分离器的4升玻璃反应器中,于氮气气氛中,将370.45g (1.29mol)的DCDPS、368.40g (0.75mol)的sDCDPS、372.42g (2.00mol)的BP和407.72g (2.95mol)具有32.6 μ m的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于1250ml NMP中。

[0272] 将混合物在一小时内加热至190℃。在下文中,反应时间应理解为反应混合物保持在190℃的时间。将反应中形成的水通过蒸馏连续除去,NMP中的损失得到补充。

[0273] 在8小时的反应时间之后,通过添加1750ml NMP并且冷却至室温(在一小时内)来使反应停止。将反应中形成的氯化钾通过过滤除去。将获得的聚合物溶液用于膜制备。该溶液的聚合物含量为24.0wt. %。

[0274] 比较实施例7、8、9和10:具有单峰分子量分布的磺化聚合物:

[0275] 将在实施例5中获得的小部分聚合物溶液在水(比较实施例C7)、乙醇(比较实施例C8)、甲醇(比较实施例C9)和水/乙醇1/1(体积比)(比较实施例C10)中沉淀。将获得的聚合物用热水提取20h,然后在120℃干燥,然后在减压(<100毫巴)下在120℃干燥24h。

[0276] 为了制备膜,使用17.5wt. %的聚合物含量制备来自实施例C1、C2、C3、C4、C7、C8、C9和C10的分离的聚合物的溶液。用NMP稀释实施例5和6的溶液以获得17.5wt. %的聚合物含量。通过用刮刀在60℃的温度下以5mm/s的速度将溶液流延到玻璃板上,由这些溶液制备膜。将玻璃板转移到真空炉中,并且温度逐渐升高到100℃并保持12h。冷却到室温后,将板放入水浴中,这导致膜从玻璃板上脱离。然后将湿膜固定并在120℃真空干燥12h。

[0277] 将如所述制备的膜切割成所需的尺寸(即5×5cm)。为了活化,将膜浸入80℃的0.5M H₂SO₄中2h。随后,将膜浸入80℃的去离子水中(MiliQ18.2M Ω m)另外2h,并且最后在室温储存在新批次的去离子水中。为了确定传导性,将膜夹置在配有两个矩形金电极(0.25cm²)的特制teflon电池中。通过将4个螺钉的扭矩调节至4Nm来实现恒定压力。

[0278] 表1:

	C1	C2	C3	C4	5	6	C7	C8	C9	C10
缩合时间[h]	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
M _w [g/mol]	34500	34400	34100	33900	32800	31900	34000	34300	34200	34200
M _n [g/mol]	16200	16100	16000	15800	12900	12700	15400	15700	15600	15500
V.N.[ml/g]	67.2	66.0	67.1	65.9	n.d	n.d.	66.3	66.6	66.4	66.3
[0279] sDCDPS 对 照, 在聚合物/ 膜中[mol%]	32.5	33.2	34.9	36.0	34.1	35.8	32.6	32.9	32.7	32.8
分子量分布	单	单	单	单	双	双	单	单	单	单
传导性 [mS/cm]	10.0	10.2	10.7	11.3	13.6	14.0	10.1	10.2	10.1	10.2

[0280] 具有双峰态分子量分布的膜(M)显示出更高的传导性。

