



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102575102 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 09

(21) 申请号 201080045538. 4

B01J 20/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 09. 27

C07F 7/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08J 3/20 (2006. 01)

09171969. 0 2009. 10. 01 EP

B01D 69/14 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B01D 67/00 (2006. 01)

2012. 03. 31

B01D 61/36 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2010/064254 2010. 09. 27

US 2005/0087491 A1, 2005. 04. 28, 说明书实施例.

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 冯刚

W02011/039139 DE 2011. 04. 07

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 A·郎格 H-J·哈恩勒 S·斯潘格

C·施陶特 M·比斯库普斯基

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08L 83/02 (2006. 01)

权利要求书5页 说明书15页

(54) 发明名称

借助多相聚合物膜分离物质混合物的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种借助包含如下构成的无孔聚合物膜分离物质混合物的方法:(a) 至少一种无机或有机金属相, 和 (b) 至少一种有机聚合物相, 其中所述聚合物膜可通过使至少一种具有至少一种包含至少一种金属或半金属 M 的第一可聚合单体链段 A1 和至少一种经由共价化学键连接至可聚合单体链段 A1 的第二可聚合有机单体链段 A2 的单体在可聚合单体链段 A1 和可聚合有机单体链段 A2 都聚合且 A1 和 A2 之间共价化学键断裂的聚合条件下聚合而获得。本发明还涉及上述聚合物膜在渗透、气体分离或渗透汽化中的用途。

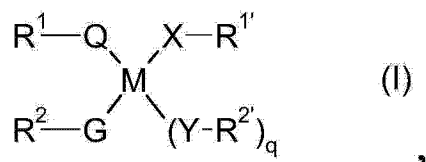
1. 一种借助具有如下构成的无孔聚合物膜分离脂族 / 芳族混合物的方法：

(a) 至少一种无机或有机金属相, 和

(b) 至少一种有机聚合物相,

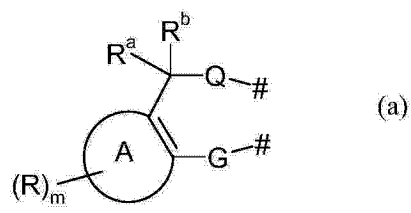
其中所述聚合物膜通过使至少一种具有至少一种包含至少一种金属或半金属 M 的第一可聚合单体链段 A1 和至少一种经由共价化学键连接至可聚合单体链段 A1 的第二可聚合有机单体链段 A2 的单体在可聚合单体链段 A1 和可聚合有机单体链段 A2 都聚合且 A1 和 A2 之间共价化学键断裂的聚合条件下聚合而获得,

其中具有至少一种单体链段 A1 和至少一种单体链段 A2 的单体通过通式 I 描述：



其中 M 为金属或半金属；

R^1 、 R^2 可相同或不同且各自为基团 $Ar-C(R^a, R^b)-$, 其中 Ar 为任选具有一个或两个选自卤素、CN、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基和苯基的取代基的芳族或杂芳族环, 且 R^a 、 R^b 各自独立地为氢或甲基或一起为氧原子, 或基团 R^1Q 和 R^2G 各自为式 a 的基团：



其中 A 为稠合至双键的芳族或杂芳族环, m 为 0、1 或 2, R 可相同或不同且选自卤素、CN、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基和苯基, 且 R^a 、 R^b 各自如上所定义；

G 为 O、S 或 NH；

Q 为 O、S 或 NH；

q 根据 M 的化合价为 0、1 或 2；

X、Y 可相同或不同且各自为 O、S、NH 或化学键；

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 可相同或不同且各自为 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_6 环烷基、芳基或其中 Ar' 如对 Ar 所定义且 $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ 各自如对 R^a 、 R^b 所定义的基团 $Ar'-C(R^{a'}, R^{b'})-$, 或如上所定义, $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 与 X 和 Y 一起为式 a 的基团,

其中芳族环是指碳环芳族环, 和

杂芳族环是指具有 5 或 6 个环成员的杂环芳环, 其中环成员之一为选自氮、氧和硫的杂原子, 且一个或两个其它环成员任选为氮原子且剩余环成员为碳。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其为用于气体分离的方法。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其为用于渗透汽化的方法。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中待聚合单体包含第一单体 M1 和至少一种第二单体 M2, 其中单体 M2 与单体 M1 的区别至少在于单体链段 A1 和 A2 中之一, 或待聚合单体除所述至少一种待聚合单体外还包含至少一种不具有单体链段 A1 且可与单体链段 A2 共聚的其它不同单体。

5. 根据权利要求 2 的方法, 其中待聚合单体包含第一单体 M1 和至少一种第二单体 M2, 其中单体 M2 与单体 M1 的区别至少在于单体链段 A1 和 A2 中之一, 或待聚合单体除所述至少一种待聚合单体外还包含至少一种不具有单体链段 A1 且可与单体链段 A2 共聚的其它不同单体。

6. 根据权利要求 3 的方法, 其中待聚合单体包含第一单体 M1 和至少一种第二单体 M2, 其中单体 M2 与单体 M1 的区别至少在于单体链段 A1 和 A2 中之一, 或待聚合单体除所述至少一种待聚合单体外还包含至少一种不具有单体链段 A1 且可与单体链段 A2 共聚的其它不同单体。

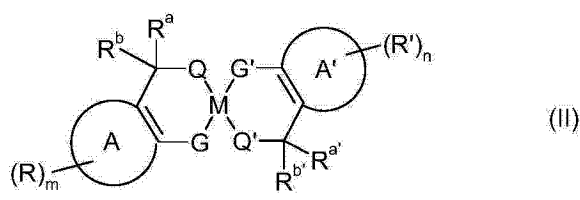
7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法, 其中单体链段 A1 的金属或半金属 M 选自 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb、Bi 及其混合物。

8. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法, 其中单体链段 A1 的金属或半金属 M 基于 M 的总量包含至少 90 摩尔 % 的硅。

9. 根据权利要求 7 的方法, 其中单体链段 A1 的金属或半金属 M 基于 M 的总量包含至少 90 摩尔 % 的硅。

10. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法, 其中具有至少一种单体链段 A1 和至少一种单体链段 A2 的待聚合单体包含第一单体 M1 和至少一种第二单体 M2, 其中单体 M2 与单体 M1 的区别至少在于单体链段 A1。

11. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法, 其中具有至少一种单体链段 A1 和至少一种单体链段 A2 的待聚合单体包含至少一种通式 II 的单体:



其中 M 为金属或半金属;

A 和 A' 各自为稠合至双键的芳族或杂芳族环;

m 和 n 各自独立地为 0、1 或 2;

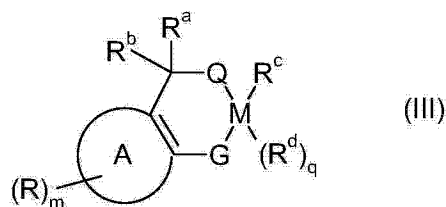
G 和 G' 相同或不同且各自独立地为 O、S 或 NH;

Q 和 Q' 相同或不同且各自独立地为 O、S 或 NH;

R 和 R' 相同或不同且各自独立地选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基;

R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 各自独立地选自氢和甲基, 或 R^a 和 R^b 和 / 或 R^{a'} 和 R^{b'} 在各种情况下一起为氧原子。

12. 根据权利要求 11 的方法, 其中具有至少一种单体链段 A1 和至少一种单体链段 A2 的待聚合单体包含第一单体 M1 和至少一种第二单体 M2, 其中单体 M2 与单体 M1 的区别至少在于单体链段 A1 和 A2 中之一, 其中单体 M1 选自式 II 的单体且所述至少一种其它单体 M2 选自式 III 的单体:



其中 M 为金属或半金属；

A 为稠合至双键的芳族或杂芳族环；

m 为 0、1 或 2；

G 为 O、S 或 NH；

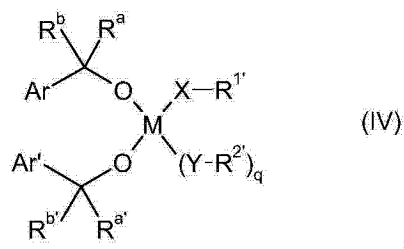
Q 为 O、S 或 NH；

R 独立地选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基；

R^a、R^b 各自独立地选自氢和甲基，或 R^a 和 R^b 一起为氧原子；

R^c、R^d 相同或不同且选自 C₁-C₆ 烷基、C₃-C₆ 环烷基和芳基。

13. 根据权利要求 11 的方法，其中具有至少一种单体链段 A1 和至少一种单体链段 A2 的待聚合单体包含第一单体 M1 和至少一种第二单体 M2，其中单体 M2 与单体 M1 的区别在于单体链段 A2 和任选 A1，其中单体 M1 选自式 II 的单体且所述至少一种其它单体 M2 选自式 IV 的单体：



其中 M 为金属或半金属；

Ar、Ar' 相同或不同且各自为任选具有一个或两个选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基的取代基的芳族或杂芳族环；

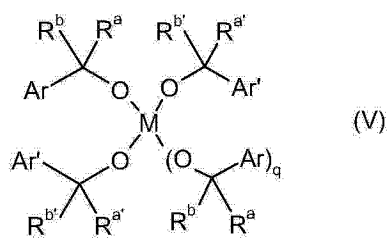
R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 各自独立地选自氢和甲基，或 R^a 和 R^b 和 / 或 R^{a'} 和 R^{b'} 在各种情况下一并为氧原子；

q 根据 M 的化学价为 0、1 或 2；

X、Y 可相同或不同且各自为 O、S、NH 或化学键；

R^{1'}、R^{2'} 可相同或不同且各自为 C₁-C₆ 烷基、C₃-C₆ 环烷基、芳基或基团 Ar''-C(R^{a''}, R^{b''})-，其中 Ar'' 如对 Ar 所定义，且 R^{a''}、R^{b''} 各自如对 R^a、R^b 所定义，或如上所定义，R^{1'}、R^{2'} 与 X 和 Y 一起为式 a 的基团。

14. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法，其中具有至少一种单体链段 A1 和至少一种单体链段 A2 的待聚合单体包含至少一种通式 V 的单体：



其中 M 为金属或半金属；

Ar、Ar' 相同或不同且各自为任选具有一个或两个选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基的取代基的芳族或杂芳族环；

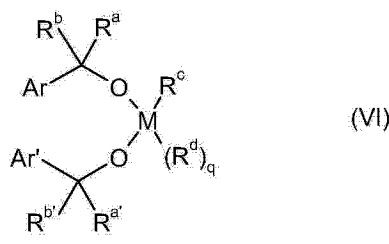
R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 各自独立地选自氢和甲基，或 R^a 和 R^b 和 / 或 R^{a'} 和 R^{b'} 在各种情况下一并为氧原子；

q 根据 M 的化学价为 0、1 或 2。

15. 根据权利要求 14 的方法，其中具有至少一种单体链段 A1 和至少一种单体链段 A2 的待聚合单体包含第一单体 M1 和至少一种第二单体 M2，其中单体 M2 与单体 M1 的区别至少在于单体链段 A1，其中单体 M1 选自式 V 的单体且所述至少一种其它单体 M2 选自式 V 的单体且与单体 M1 的区别在于（半）金属 M。

16. 根据权利要求 12 的方法，其中具有至少一种单体链段 A1 和至少一种单体链段 A2 的待聚合单体包含第一单体 M1 和至少一种第二单体 M2，其中单体 M2 与单体 M1 的区别在于单体链段 A1 和 A2，其中如权利要求 12 所定义，单体 M1 选自式 V 的单体且所述至少一种其它单体 M2 选自式 III 的单体。

17. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法，其中具有至少一种单体链段 A1 和至少一种单体链段 A2 的待聚合单体包含第一单体 M1 和至少一种第二单体 M2，其中单体 M2 与单体 M1 的区别至少在于单体链段 A1，其中单体 M1 选自式 V 的单体且所述至少一种其它单体 M2 选自式 VI 的单体：



其中 M 为金属或半金属；

Ar、Ar' 相同或不同且各自为任选具有一个或两个选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基的取代基的芳族或杂芳族环；

R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 各自独立地选自氢和甲基，或 R^a 和 R^b 和 / 或 R^{a'} 和 R^{b'} 在各种情况下一并为氧原子；

q 根据 M 的化学价为 0、1 或 2；

R^c、R^d 相同或不同且各自选自 C₁-C₆ 烷基、C₃-C₆ 环烷基和芳基。

18. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法，其中通过选自路易斯酸和布朗斯台德酸的引发剂 I 引发聚合。

19. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法，其包括如下步骤：

- (b) 使单体 M1 和任选 M2 在引发剂 I 和任选溶剂 (L) 存在下反应以产生预聚物 ;
- (d) 将来自步骤 (b) 的混合物施用至表面上 ;和
- (e) 使预聚物转化成聚合物膜。

20. 根据权利要求 19 的方法,其包括如下步骤 :

- (a) 提供各自如上所定义的单体 M1 和任选 M2,引发剂 I 和任选溶剂 (L) ;
- (b) 使单体 M1 和任选 M2 在引发剂 I 和任选溶剂 (L) 存在下反应以产生预聚物 ;
- (c) 使所得预聚物与溶剂 (L*) 混合 ;
- (d) 将来自步骤 (d) 的混合物施用至表面上 ;和
- (e) 使预聚物转化成聚合物膜。

21. 如权利要求 1-20 中任一项所定义获得的无孔聚合物膜在渗透、气体分离或渗透汽化中的用途。

借助多相聚合物膜分离物质混合物的方法

[0001] 本发明涉及一种借助具有如下构成的无孔聚合物膜分离物质混合物的方法：

[0002] (a) 至少一种无机或有机金属相，和

[0003] (b) 至少一种有机聚合物相，

[0004] 其中所述聚合物膜可通过使至少一种具有至少一种包含至少一种金属或半金属 M 的第一可聚合单体链段 A1 和至少一种经由共价化学键连接至可聚合单体链段 A1 的第二可聚合有机单体链段 A2 的单体在可聚合单体链段 A1 和可聚合有机单体链段 A2 都聚合且 A1 和 A2 之间共价化学键断裂的聚合条件下聚合而获得。

[0005] 本发明还涉及上述聚合物膜在渗透、气体分离或渗透汽化 (pervaporation) 中的用途。

[0006] 由复合材料组成的膜是本身已知的。例如，未公开的申请 EP09164339.5 公开了由双聚合物生产多孔膜材料。发现所得多孔复合材料在电化学电池中作为隔离物的用途。

[0007] 作为用于分离气体混合物或渗透汽化的膜的混合聚合物膜例如由 W003/072232 已知。这些膜的一个缺点为首先制备有机聚合物载体，然后将其配备无机填料。该方法复杂且有不希望的不均匀性的风险。该方法的本质特征为至少一种相，通常无机相是不连续的且相域结构通常远大于 50nm。

[0008] 因此，本发明的目的为提供一种分离物质混合物的方法，其在借助渗透分离物质的情况下，产生良好的分离性能，特别是高选择性和良好的分离性能。该方法应可用于气体分离和渗透汽化。与已知的聚合物薄膜或膜相比，该方法应具有改进的分离性能，良好的机械性能如高强度和 / 或弹性，良好的长期性能，在不同分离方法中宽的适用性，特别是在气体分离和 / 或渗透汽化中改进的选择性。

[0009] 这些目的以及其它目的通过本发明方法实现。

[0010] 因此，本发明涉及一种借助具有如下构成的无孔聚合物膜分离物质混合物的方法：

[0011] (a) 至少一种无机或有机金属相，和

[0012] (b) 至少一种有机聚合物相，

[0013] 其中所述聚合物膜可通过使至少一种具有至少一种包含至少一种金属或半金属 M 的第一可聚合单体链段 A1 和至少一种经由共价化学键连接至可聚合单体链段 A1 的第二可聚合有机单体链段 A2 的单体在可聚合单体链段 A1 和可聚合有机单体链段 A2 都聚合且 A1 和 A2 之间共价化学键断裂的聚合条件下聚合而获得。

[0014] 优选实施方案描述在下文以及权利要求中。优选实施方案的组合不离开本发明范围。

[0015] 无孔聚合物膜应理解为是指孔隙率（孔在总体积中的体积比）小于 0.10，特别是小于 0.05，更优选小于 0.02，最优选小于 0.005 的聚合物膜。就本发明而言，孔隙率根据 DIN 66133，通过压汞测量法测定。

[0016] 因此，无孔聚合物膜为基本上无孔的聚合物膜，其至多可具有引起微小且可忽略的孔隙的缺陷。根据本发明使用的聚合物膜无论如何也不具有已知为开孔的孔隙（相互连

接的孔)。

[0017] 这种无孔聚合物膜应严格区别于多孔聚合物膜,这例如由未公开的申请 EP 09164339.5 已知。在后一申请中,无孔聚合物膜通过特定处理,通过至少部分除去有机聚合物相 A2 并将其转变为孔而转变为多孔聚合物膜。

[0018] 聚合物膜为由厚度为至多 1000 μm ,特别是至多 500 μm ,优选至多 300 μm 的聚合物材料组成的自支撑的两维结构。自支撑聚合物膜的厚度为至少 10 μm ,特别是至少 50 μm 。聚合物材料应理解是指无机的,特别是氧化的,有机或混合的无机/有机材料(复合材料)。

[0019] 物质混合物应理解是指至少两种气相物质的混合物,以及至少两种液体物质的混合物。

[0020] 有利的是,将本发明聚合物膜用作膜或用于膜。聚合物膜本身可为膜(用作膜)或多层膜的部分(用于膜)。相应的多层膜结构是本领域熟练技术人员已知的。更具体而言,取决于待进行分离的类型,本领域熟练技术人员选择合适的膜结构。将本发明聚合物膜用作选择性可渗透膜层(或膜),即用于借助渗透分离物质,其中对于待分离物质聚合物膜具有不同的渗透性。

[0021] 双聚合为至少一种具有至少一种第一可聚合单体链段 A1 和至少一种经由共价化学键连接至可聚合单体链段 A1 的第二可聚合单体链段 A2 的单体在可聚合单体链段 A1 和可聚合有机单体链段 A2 都聚合且 A1 和 A2 之间共价化学键断裂的聚合条件下的聚合。

[0022] 术语“单体链段”指单体的一个或多个区域。单体链段特别包含单体的一个或多个官能团,即术语“链段”或“区域”应从功能方面理解且不一定指单体中空间分隔的区域。

[0023] 在本发明方法中用于分离物质混合物的聚合物膜可通过双聚合获得。就本发明方法而言,聚合导致呈聚合物膜形式的复合材料,其中所述复合材料具有至少一种无机或有机金属相 A1 * 和至少一种有机聚合物相 A2 *。

[0024] 术语“无机相”涉及无机,特别是氧化的相,术语“有机金属相”指存在连接至金属或半金属的有机基团。

[0025] 选择双聚合的聚合条件,以使在单体聚合过程中单体链段 A1 和 A2 同步聚合,其中第一单体链段 A1 形成包含金属或半金属 M 的氧化聚合物材料,第二单体链段同时形成由第二单体链段形成的有机聚合物(聚合物相 A2 *)。术语“同步”不一定指第一和第二单体链段的聚合以相同速度进行。实际上,“同步”应理解是指第一和第二单体链段在动力学上相伴随且由相同的聚合条件,通常阳离子聚合条件引发,即同时进行。

[0026] 在聚合条件下,在第一无机或有机金属相(即(半)金属氧化物相 A1 *)中存在局部或完全的相分离,以及存在由第二单体链段形成的有机聚合物形成的第二相(第二聚合物材料,聚合物相 A2 *)。以该方式获得由(半)金属氧化物相 A1 * 和聚合物相 A2 * 组成的复合材料。

[0027] 由于同步聚合,形成由无机或有机金属相 A1 * 和聚合物相 A2 * 组成的非常小的相区域,其尺寸通常为数十纳米范围内,其中相 A1 * 和聚合物相 A2 * 的相域优选具有共连续排列。相邻相界之间的距离,或相邻相同相的相域之间的距离非常小且平均不超过 10nm,常常不超过 5nm,尤其不超过 2nm,特别是不超过 1nm。不存在宏观可见的形成特定相的不连续相域的分

[0028] 如上所说明,存在于无机或有机金属相 A1 * 中且与键接至(半)金属原子 M 的烃基来自在聚合中至少部分使用的那些双单体,其带有至少一个经由碳原子与键接至双单体的(半)金属原子 M 的烃基。

[0029] 双聚合原则上是已知的且关于四糠基氧基硅烷与多糠醇和二氧化硅的阳离子聚合,以及关于二糠基氧基二甲基硅烷与多糠醇和聚二甲基硅氧烷的阳离子聚合,首次由 S. Spange 等人,Angew. Chem. Int. Ed., 46 (2007) 628-632 描述。此外,WO 2009/083083 描述了任选取代的 2,2'-螺[4H-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷(benzodioxasilin)](在下文中称作 SPISI)的双聚合。参考 WO 2009/083083 中关于该问题的公开内容。

[0030] 优选用于本发明方法的单体为其中单体链段 A1 包含至少一种金属或半金属 M 的那些,M 选自第 3 主族(根据 IUPAC,第 3 族)的金属和半金属,特别是 B 或 Al,元素周期表第 4 主族(根据 IUPAC,第 14 族)的金属和半金属,特别是 Si、Ge、Sn 或 Pb,元素周期表第 5 主族(根据 IUPAC,第 15 族)的半金属,特别是 As、Sb 和 Bi,元素周期表第 4 过渡族的金属,特别是 Ti、Zr 和 Hf,以及元素周期表第 5 过渡族的金属,特别是 V。单体链段 A1 的金属或半金属 M 优选选自 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb、Bi 及其混合物。

[0031] 特别优选用于本发明方法的那些单体特别如下:其中单体链段 A1 包含选自元素周期表第 4 主族的金属和半金属,特别是 Si、Ge、Sn 或 Pb,以及元素周期表第 4 过渡族的金属,特别是 Ti、Zr 和 Hf 和硼。

[0032] 特别优选用于本发明方法的单体为其中单体链段 A1 包含选自 Si、B 和 Ti 的金属或半金属的那些。

[0033] 就本发明方法而言,非常特别优选其中至少在部分或全部单体中单体链段 A1 基本上仅包含硅的那些单体。在非常特别优选的实施方案中,存在于双单体中的至少 90 摩尔%,特别是全部金属或半金属 M 为硅。

[0034] 在同样特别优选的实施方案中,存在于双单体中的至少 90 摩尔%,特别是全部金属或半金属 M 选自硅与至少一种其它(半)金属原子,特别是硼或钛的组合。此处硅与其它(半)金属原子的摩尔比例优选为 10 : 1 至 1 : 10,特别是 1 : 5 至 5 : 1。

[0035] 有利的是,根据本发明使用的聚合物膜可通过使第一单体 M1 和至少一种其它单体 M2 聚合而获得,即双聚合优选为双共聚。双共聚描述在国际申请 PCT/EP2010/054404 中。

[0036] 就优选共聚合而言,待聚合单体包含第一单体 M1 以及单体链段 A1 和 A2 中至少一个区别于单体 M1 的至少一种第二单体 M2(实施方案 1),或待聚合单体除所述至少一种待聚合单体外 M1 还包含至少一种不具有单体链段 A1 且可与单体链段 A2 共聚的其它不同单体(实施方案 2)。合适单体在下文中说明。

[0037] 在特别优选的实施方案 1 中,待聚合单体包含第一单体 M1 以及单体链段 A1 和 A2 中至少一个区别于单体 M1 的至少一种第二单体 M2。

[0038] 在实施方案 1 的优选构造中,单体 M1 和 M2 在单体链段 A1 的类型上不同。

[0039] 这种区别可为单体链段 A1 中金属或半金属的类型;例如,可使双单体相互共聚,其中一个单体(单体 M1)包含硅作为半金属,第二单体 M2 包含选自除了硅之外的金属或半金属的金属或半金属,如硼或元素周期表第 4 过渡族的金属,如 Ti、Zr 或 Hf,特别是 Ti。

[0040] 这种区别还可为双单体中金属或半金属 M 的配体的类型,其未涉及有机相的聚

合。例如当在单体 M2 的单体链段 A1 中,金属或半金属 M,特别是硅具有在聚合条件下为惰性且在聚合条件下不消除的无机或有机配体时,例如借助碳或氮键接的惰性烃基如烷基、环烷基或任选取代的苯基,这些惰性基团变为无机或有机金属相的部分。在这种单体 M2 与在单体链段 A1 的(半)金属原子上不带有这类配体,而是仅带有形成可聚合单元 A2 且优选经由氧键接的配体的单体 M1 共聚的情况下,结果通常为无机混合相,或具有由单体 M1 产生的通常氧化(或氮化或硫化)的组分以及由单体 M2 产生的氧化、硫化、氮化或有机金属组分的两种无机或有机金属相的混合物。

[0041] 例如当单体 M1 中(半)金属原子为仅具有氧键接的 A2 基团的硅、硼或钛,且单体 M2 中的(半)金属原子为除了优选经由氧键接的 A2 基团,还带有惰性的碳键接的配体的硅时,聚合不仅形成二氧化硅或二氧化钛,而且 还形成聚硅氧烷或由硅氧烷单元改性的二氧化硅或二氧化钛。

[0042] 在实施方案 1 的另一特别优选配置中,单体 M1 和 M2 在单体链段 A2 的类型上有区别。以该方式获得由有机聚合物相改性的复合材料。例如当单体 M1 和 M2 各自分别具有可相互共聚的单体链段 A21 和 A22 时,双聚合形成了由有机聚合物相 A21 * /A22 * 形成的共聚物。当单体链段 A21 和 A22 不可相互共聚时,在有机聚合物相中,双共聚形成了相互非常密切混合的两种不同聚合物的共混物,其中一种聚合物主要由有机聚合物相 A21 * 形成,另一种聚合物主要由有机聚合物相 A22 * 形成。

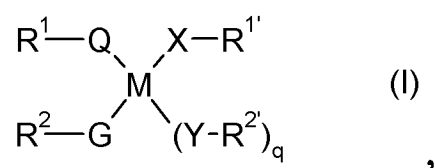
[0043] 在实施方案 1 中,单体 M1 与所述至少一种其它单体 M2 的摩尔比例通常为 5 : 95 至 95 : 5,优选 10 : 90 至 90 : 10,尤其是 15 : 85 至 85 : 15,特别是 20 : 80 至 80 : 20。

[0044] 在本发明实施方案 2 中,除了所述至少一种单体 M1 之外,待聚合单体还包含除了单体 M1 之外至少一种其它单体 M' (共聚单体 M'),即不具有单体链段 A1 且可与单体链段 A2 共聚的常规单体。以该方式,双聚合形成了由以反应过的形式包含共聚单体 M' 的有机聚合物相 A2 * 形成的共聚物。特别是当单体链段 A2 为任选取代的苄基、糠基或噻吩基甲基单元时,这种共聚单体例如可为甲醛或甲醛前体,如多聚甲醛或三 噁烷。

[0045] 优选单体 M1 和 M2 在下文中详细说明。

[0046] 优选单体可由通式 I 描述:

[0047]

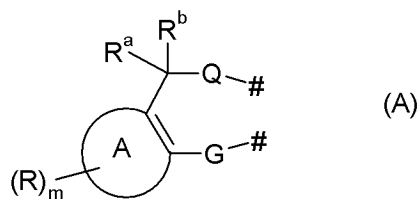


[0048] 其中 M 为金属或半金属,优选元素周期表第 3 或 4 主族或第 4 或 5 过渡族的金属或半金属,特别是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi,更优选 Si、Ti、Zr 或 Sn,甚至更优选 Si 或 Ti,特别是 Si;

[0049] R^1 、 R^2 可相同或不同且各自为基团 $\text{Ar-C}(\text{R}^a, \text{R}^b)\text{---}$,其中 Ar 为任选具有一个或两个选自卤素、CN、 $\text{C}_1\text{---C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1\text{---C}_6$ 烷氧基和苯基的取代基的芳族或杂芳族环,且 R^a 、 R^b 各自独立地为氢或甲基或一起为氧原子,尤其是均为氢;

[0050] 或基团 R^1Q 和 R^2G 各自为式 A 的基团:

[0051]



[0052] 其中 A 为稠合至双键的芳族或杂芳族环, m 为 0、1 或 2, R 可相同或不同且选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基, 且 R^a、R^b 各自如上所定义;

[0053] G 为 O、S 或 NH, 特别是 O;

[0054] Q 为 O、S 或 NH, 特别是 O;

[0055] q 根据 M 的化合价为 0、1 或 2, 特别是 1;

[0056] X、Y 可相同或不同且各自为 O、S、NH 或化学键, 特别是氧或化学键; R^{1'}、R^{2'} 可相同或不同且各自为 C₁-C₆ 烷基、C₃-C₆ 环烷基、芳基或其中 Ar' 如对 Ar 所定义且 R^{a'}、R^{b'} 各自如对 R^a、R^b 所定义且尤其为氢的基团 Ar' -C(R^{a'} R^{b'})-, 或如上所定义, R^{1'}、R^{2'} 与 X 和 Y 一起为式 A 的基团, # 为用于式 (I) 的相应结构元素的占位符。

[0057] 在式 I 的单体中, 相应于基团 R¹Q 和 R²G 的分子结构部分构成了可聚合的单体链段 A2。当 X 和 Y 不是化学键且 R^{1'} X 和 R^{2'} 不是惰性基团如 C₁-C₆ 烷基、C₃-C₆ 环烷基或芳基时, 基团 R^{1'} X 和 R^{2'} Y 同样构成可聚合的单体链段 A2。相反, 金属原子 M 任选与基团 Q 和 Y 一起构成单体链段 A1 的主要成分。

[0058] 就本发明而言, 芳基应理解是指碳环芳族烃基, 如苯基或萘基。

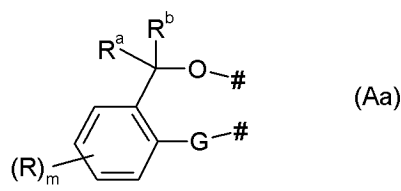
[0059] 就本发明而言, 杂芳基应理解是指通常具有 5 或 6 个环成员的杂环芳基, 其中环成员之一为选自氮、氧和硫的杂原子, 且一个或两个其它环成员可任选为氮原子且剩余环成员为碳。杂芳基的实例为呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡唑基、咪唑基、噁唑基、异噁唑基、吡啶基或噻唑基。

[0060] 就本发明而言, 稠合芳基或环应理解是指碳环芳族二价烃基, 如邻亚苯基 (苯并) 或 1,2- 亚萘基 (萘并)。

[0061] 就本发明而言, 稠合杂芳基或环应理解是指如上所定义的杂环芳基, 其中两个相邻碳原子形成式 A 或式 II 和 III 所示双键。

[0062] 在式 I 单体的第一个优选实施方案中, 基团 R¹Q 和 R²G 一起为如上所定义的式 A 的基团, 特别是式 Aa 的基团:

[0063]

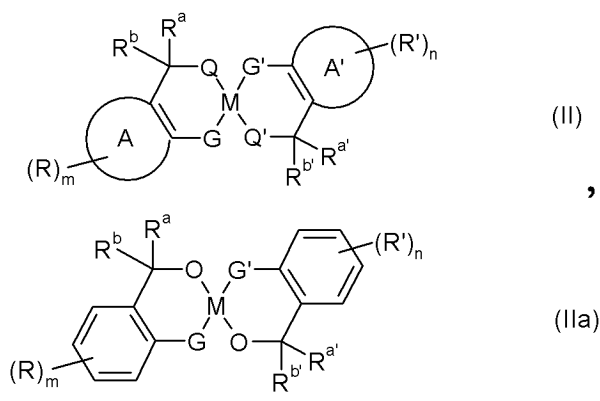


[0064] 其中 #、m、R、R^a 和 R^b 各自如上所定义。在式 A 和 Aa 中, 变量 m 特别为 0。当 m 为 1 或 2 时, R 特别为甲基或甲氧基。在式 A 和 Aa 中, R^a 和 R^b 特别是各自为氢。在式 A 中, Q 特别为氧。在式 A 和 Aa 中, G 特别为氧或 NH, 特别是氧。

[0065] 在第一个实施方案的单体中, 尤其特别优选下述式 I 的那些单体, 其中 q = 1 且其中基团 X-R^{1'} 和 Y-R^{2'} 一起为式 A 的基团, 特别是式 Aa 的基团。这类单体可通过下式 II 和

IIa 描述：

[0066]



[0067] 在式 II 中,变量各自如下所定义：

[0068] M 为金属或半金属,优选元素周期表第 3 或 4 主族或第 4 或 5 过渡族的金属或半金属,特别是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi,更优选 Si、Ti、Zr 或 Sn,特别是 Si；

[0069] A、A' 各自独立地为稠合至双键的芳族或杂芳族环；

[0070] m、n 各自独立地为 0、1 或 2,特别是 0；

[0071] G、G' 各自独立地为 O、S 或 NH,尤其是 0 或 NH,特别是 0；

[0072] Q、Q' 各自独立地为 O、S 或 NH,尤其是 0；

[0073] R、R' 各自独立地选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基,且特别为甲基或甲氧基；

[0074] R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 各自独立地选自氢和甲基,或 R^a 和 R^b 和 / 或 R^{a'} 和 R^{b'} 在各种情况下一起为氧原子；R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 尤其各自为氢。

[0075] 在式 IIa 中,变量各自如下所定义：

[0076] M 为金属或半金属,优选元素周期表第 3 或 4 主族或第 4 或 5 过渡族的金属或半金属,特别是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi,更优选 Si、Ti、Zr 或 Sn,特别是 Si；

[0077] m、n 各自独立地为 0、1 或 2,特别是 0；

[0078] G、G' 各自独立地为 O、S 或 NH,尤其是 0 或 NH,特别是 0；

[0079] R、R' 各自独立地选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基,且特别为甲基或甲氧基；

[0080] R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 各自独立地选自氢和甲基,或 R^a 和 R^b 和 / 或 R^{a'} 和 R^{b'} 在各种情况下一起为氧原子；R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 尤其各自为氢。

[0081] 作为式 II 或 IIa 的单体,非常特别优选的实施方案为 2,2'-螺双[4H-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷](式 IIa 的化合物,其中 M = Si, m = n = 0, G = O, R^a = R^b = R^{a'} = R^{b'} = 氢)。这类单体由 WO 2009/083083 已知或可通过其中所述的方法制备。

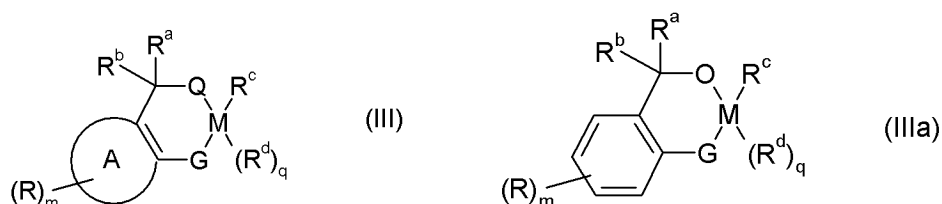
[0082] 在单体 II 和 IIa 中,MQQ' 或 MOO 单元构成可聚合的 A1 单元,而单体 II 或 IIa 的剩余部分(即式 A 或 Aa 的基团减去 Q 或 Q' 原子(或减去 Aa 中的氧原子))构成可聚合的 A2 单元。

[0083] 在优选实施方案 1a 中,使两种或更多种单体 M1 和 M2 的混合物共聚,其中单体 M1

为式 II 或 IIa 的单体,且另一单体 M2 同样选自式 II 和 IIa 的单体,其中单体 M1 与单体 M2 的区别在于可聚合的 A1 单元的类型,即特别是(半)金属原子 M。更具体而言,单体 M1 中(半)金属原子 M 为硅,且单体 M2 中的(半)金属原子 M 为除了硅之外的(半)金属原子,尤其是 Ti、Zr、Hf 或 Sn,特别是 Ti。

[0084] 在另一优选实施方案 1b 中,使两种或更多种单体 M1 和 M2 的混合物共聚,其中单体 M1 为式 II 或 IIa 的单体,且另一单体 M2 选自下文所定义的式 III 和 IIIa 的单体。此处单体 M1 与单体 M2 的区别也在于可聚合的 A1 单元的类型,特别在于单体 M2 具有可在聚合条件下保留在金属上的配体。更具体而言,单体 M1 中(半)金属原子 M 为硅或钛,且单体 M2 中的(半)金属原子 M 为硅。

[0085]



[0086] 在式 III 中,变量各自如下所定义:

[0087] M 为金属或半金属,优选元素周期表第 3 或 4 主族或第 4 或 5 过渡族的金属或半金属,特别是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi,更优选 Si、Ti、Zr 或 Sn,特别是 Si;

[0088] A 为稠合至双键的芳族或杂芳族环;

[0089] m 为 0、1 或 2,特别是 0;

[0090] G 为 O、S 或 NH,尤其是 O 或 NH,特别是 O;

[0091] Q 为 O、S 或 NH,尤其是 O;

[0092] R 独立地选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基,且特别为甲基或甲氧基;

[0093] R^a、R^b 各自独立地选自氢和甲基,或 R^a 和 R^b 一起为氧原子,且特别是均为氢;

[0094] R^c、R^d 相同或不同且选自 C₁-C₆ 烷基、C₃-C₆ 环烷基和芳基,且特别是各自为甲基。

[0095] 在式 IIIa 中,变量各自如下所定义:

[0096] M 为金属或半金属,优选元素周期表第 3 或 4 主族或第 4 或 5 过渡族的金属或半金属,特别是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi,更优选 Si、Ti、Zr 或 Sn,特别是 Si;

[0097] m 为 0、1 或 2,特别是 0;

[0098] G 为 O、S 或 NH,尤其是 O 或 NH,特别是 O;

[0099] R 独立地选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基,且特别为甲基或甲氧基;

[0100] R^a、R^b 各自独立地选自氢和甲基,或 R^a 和 R^b 一起为氧原子,且特别是均为氢;

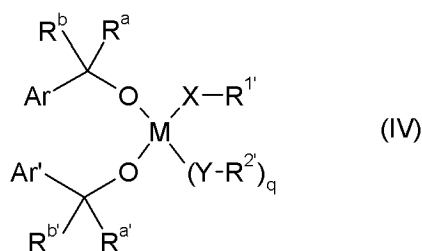
[0101] R^c、R^d 相同或不同且选自 C₁-C₆ 烷基、C₃-C₆ 环烷基和芳基,且特别是各自为甲基。

[0102] 在非常特别优选的实施方案中,所用式 III 或 IIIa 的单体为 2,2-二甲基-4H-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷(式 IIIa 的化合物,其中 M = Si, q = 1, m = 0, G = O, R^a = R^b = 氢, R^c = R^d = 甲基)、2,2-二甲基-4H-1,3,2-苯并氧杂氮杂环己硅烷(benzooxazasilin)(式 IIIa 的化合物,其中 M = Si, q = 1, m = 0, G = NH, R^a = R^b = 氢, R^c = R^d = 甲基)、2,2-二甲基-4-氧-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷(式 IIIa 的化合物,其中 M = Si, q = 1, m

$= 0, G = 0, R^a + R^b = 0, R^c = R^d = \text{甲基}$) 或 2,2-二甲基-4-氧-1,3,2-苯并氧杂氮杂环己硅烷(式 IIIa 的化合物,其中 $M = \text{Si}, q = 1, m = 0, G = \text{NH}, R^a + R^b = 0, R^c = R^d = \text{甲基}$)。这类单体例如由 Wieber 等人, Journal of Organometallic Chemistry;1, (1963), 93, 94 已知。

[0103] 在另一优选实施方案 1c 中,使两种或更多种单体 M1 和 M2 的混合物共聚,其中单体 M1 为式 II 或 IIa 的单体,且其中另一单体 M2 选自下文所定义的式 IV、V、Va、VI 或 VIa 的单体。此处,特别是当单体 M2 具有除了单体 M1 的(半)金属原子 M 之外的(半)金属原子 M 时,单体 M1 与单体 M2 的区别在于可聚合的 A2 单元的类型以及任选可聚合的 A1 单元的类型。

[0104]



[0105] 在式 IV 中,变量各自如下所定义:

[0106] M 为金属或半金属,优选元素周期表第 3 或 4 主族或第 4 或 5 过渡族的金属或半金属,特别是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi,更优选 Si、Ti、Zr 或 Sn,特别是 Si;

[0107] Ar、Ar' 相同或不同且各自为芳族或杂芳族环,特别是 2-呋喃基或苯基,其中所述芳族或杂芳族环任选具有一个或两个选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基的取代基;

[0108] R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 各自独立地选自氢和甲基,或 R^a 和 R^b 和 / 或 R^{a'} 和 R^{b'} 在各种情况下一起为氧原子;R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 特别是各自为氢;

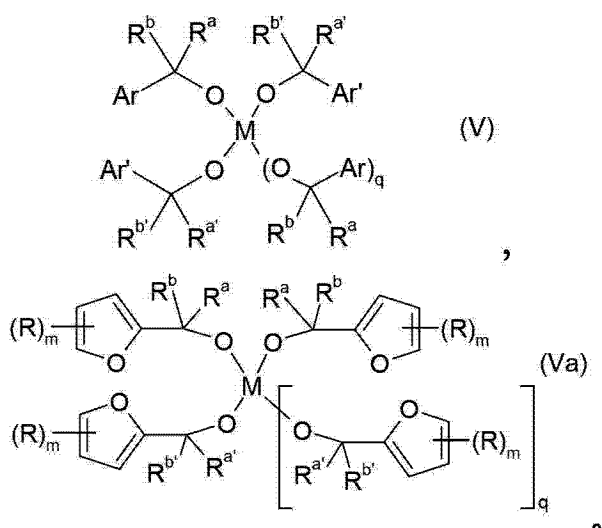
[0109] q 根据 M 的化学价为 0、1 或 2,特别是 1;

[0110] X、Y 相同或不同且各自为 O、S、NH 或化学键;

[0111] R^{1'}、R^{2'} 相同或不同且各自为 C₁-C₆ 烷基、C₃-C₆ 环烷基、芳基或基团 Ar''-C(R^{a''}, R^{b''}),其中 Ar'' 如对 Ar 和 Ar' 所定义,且 R^{a''}、R^{b''} 各自如对 R^a、R^b 或对 R^{a'}、R^{b'} 所定义,或如上所定义,R^{1'}、R^{2'} 与 X 和 Y 一起为式 A 的基团,特别是式 Aa 的基团。

[0112] 在式 IV 的单体中,特别优选以下单体:其中 q=0、1 或 2,特别是 1,且 X-R^{1'} 和 Y-R^{2'} 基相同或不同且各自为基团 Ar''-C(R^{a''}, R^{b''})O,并优选各自为基团 Ar''-CH₂O(R^a=R^b=氢),其中 Ar'' 如上所定义且特别选自呋喃基、噻吩基、吡咯基和苯基,其中所述四个环未被取代或具有一个或两个选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基的取代基。这类单体可通过下式 V 和 Va 描述:

[0113]



[0114] 在式 V 和 Va 中,变量各自如下所定义:

[0115] M 为金属或半金属,优选元素周期表第 3 或 4 主族或第 4 或 5 过渡族的金属或半金属,特别是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi,更优选 Si、Ti、Zr 或 Sn,特别是 Si;

[0116] 式 V 中的 Ar、Ar' 相同或不同且各自为芳族或杂芳族环,特别是 2-呋喃基或苯基,其中所述芳族或杂芳族环任选具有一个或两个选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基的取代基;

[0117] R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 各自独立地选自氢和甲基,或 R^a 和 R^b 和 / 或 R^{a'} 和 R^{b'} 在各种情况下一起为氧原子;R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 特别是各自为氢;

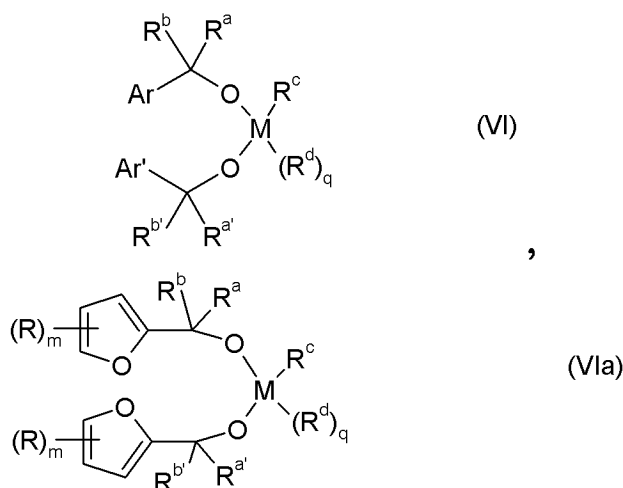
[0118] q 根据 M 的化学价为 0、1 或 2,特别是 1;

[0119] 在式 Va 中,m 为 0、1 或 2 且特别为 0,R 选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基,特别是选自甲基和甲氧基。

[0120] 式 V 或 Va 的单体的优选实例为四糠基氧基硅烷(式 Va 的化合物,其中 M = Si,q = 1,m = 0,R^a = R^b = 氢)。

[0121] 在式 IV 的单体中,还优选以下单体:其中 X-R^{1'} 和 Y-R^{2'} 基相同或不同且各自选自 C₁-C₆ 烷基、C₃-C₆ 环烷基和芳基,如苯基,即 X 和 Y 各自为化学键。这类单体可通过下式 VI 和 VIa 描述:

[0122]



[0123] 在式 VI 和 VIa 中,变量各自如下所定义:

[0124] M 为金属或半金属,优选元素周期表第 3 或 4 主族或第 4 或 5 过渡族的金属或半金属,特别是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi,更优选 Si、Ti、Zr 或 Sn,特别是 Si;

[0125] 式 VI 中的 Ar、Ar' 相同或不同且各自为芳族或杂芳族环,特别是 2-呋喃基或苯基,其中所述芳族或杂芳族环任选具有一个或两个选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基的取代基;

[0126] R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 各自独立地选自氢和甲基,或 R^a 和 R^b 和 / 或 R^{a'} 和 R^{b'} 在各种情况下一起为氧原子;R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 特别是各自为氢;

[0127] q 根据 M 的化学价为 0、1 或 2,特别是 1;

[0128] R^c、R^d 相同或不同且各自选自 C₁-C₆ 烷基、C₃-C₆ 环烷基和芳基,且特别是各自为甲基;

[0129] 在式 VIa 中,m 为 0、1 或 2 且特别为 0,R 选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基,特别是选自甲基和甲氧基。

[0130] 式 VI 或 VIa 的单体的优选实例为二(糠基氧基)二甲基硅烷(式 VIa 的化合物,其中 M = Si, q = 1, m = 0, R^a = R^b = 氢, R^c = R^d = 甲基)。

[0131] 式 IV、V、Va、VI 和 VIa 的这类单体由现有技术,例如由开头所引用的 Spange 等人文章以及其中应用的文献已知,或可以类似方式制备。

[0132] 在另一优选实施方案 1d 中,如上所定义,待聚合单体 M 包含至少一种通式 IV 的单体,特别是至少一种通式 V 的单体,特别是至少一种通式 Va 的单体。

[0133] 在优选实施方案 1e 中,使两种或更多种单体 M1 和 M2 的混合物共聚,其中单体 M1 为式 V 或 Va 的单体,且其中另一单体 M2 同样选自式 V 和 Va 的单体,其中单体 M1 与单体 M2 的区别在于可聚合的 A1 单元的类型,即(半)金属原子 M。更具体而言,单体 M1 中(半)金属原子 M 为硅,单体 M2 中(半)金属原子 M 为除了硅之外的(半)金属原子,尤其是 Ti、Zr、Hf 或 Sn,特别是 Ti。

[0134] 在另一优选实施方案 1f 中,使两种或更多种单体 M1 和 M2 的混合物共聚,其中单体 M1 为式 V 或 Va 的单体,且其中另一单体 M2 选自上文所定义的式 VI 和 VIa 的单体。此处单体 M1 与单体 M2 的区别也在于可聚合的 A1 单元的类型,特别在于单体 M2 具有可在聚

合条件下保留在金属上的配体。更具体而言,单体 M1 中(半)金属原子 M 为硅或钛,且单体 M2 中的(半)金属原子 M 为硅。

[0135] 就实施方案 1 的双共聚而言,通常已经发现有利的是:与其中金属或半金属 M 不具有与碳原子的化学键的单体 M2 组合,使用其中金属或半金属 M 不具有与碳原子的化学键的那些单体 M1。为此,特别优选实施方案 1b。

[0136] 当将其中金属或半金属 M 不具有与碳原子的化学键的单体 M1 与其中金属或半金属 M 不具有与碳原子的化学键的单体 M2 组合时,单体 M1 和 M2 优选使用的 M1 与 M2 的摩尔比例为 80 : 20 至 20 : 80,特别是 70 : 30 至 30 : 70,更优选 60 : 40 至 40 : 60。

[0137] 在本发明实施方案的优选配置中,待聚合单体包含至少一种选自式 I 单体的单体 M 和至少一种与式 I 单体不同且可与式 I 中单体链段 A2 共聚的其它单体 M' (共聚单体 M')。这种共聚单体例如可为甲醛或甲醛前体,如多聚甲醛或三 噁烷。

[0138] 在本发明实施方案 2 的特别优选配置中,待聚合单体包含至少一种选自式 II 单体,特别是选自式 IIa 单体的单体 M,以及至少一种与式 II 或 IIa 单体不同且可与式 II 或 IIa 中单体链段 A2 共聚的其它常规单体 M' (共聚单体 M')。这种共聚单体例如可为甲醛或甲醛前体,如多聚甲醛或三 噁烷。

[0139] 在本发明实施方案 2 的另一特别优选配置中,待聚合单体包含至少一种选自式 V 单体,特别是选自式 Va 单体的单体 M,以及至少一种与式 V 或 Va 单体不同且可与式 II 或 IIa 中单体链段 A2 共聚的其它常规单体 M' (共聚单体 M')。这种共聚单体例如可为甲醛或甲醛前体,如多聚甲醛或三 噁烷。

[0140] 用于本发明中的单体,特别是上文所定义的通式 I、II、IIa、III、IIIa、IV、V、Va、VI 和 VIa 的单体的聚合或共聚可类似于现有技术中所述方法进行。

[0141] 双(共)聚合的引发优选通过引发剂 I 进行。有用的引发剂 I 特别是引发阳离子聚合的那些化合物。优选布朗斯台德酸和路易斯酸。因此,“在引发剂 I 存在下聚合”这一表达涉及优选通过上述化合物引发和/或催化的聚合。

[0142] 优选的布朗斯台德酸为有机羧酸,特别是三氟乙酸或乳酸,以及有机磺酸,如甲烷磺酸、三氟甲烷磺酸或甲苯磺酸。优选的无机布朗斯台德酸为 HCl、H₂SO₄ 和 HClO₄。优选的路易斯酸为 BF₃、BCl₃、SnCl₄、TiCl₄ 和 AlCl₃。将路易斯酸以配位结合形式或溶解在离子液体使用也是可行的。引发剂 I 的用量通常基于所有单体的总和为 0.1-10 重量%,优选 0.5-5 重量%。

[0143] 就本发明而言,聚合物膜原则上可通过不同方法生产。

[0144] 根据本发明使用的聚合物膜的生产有利地包含至少以下步骤(a)、(d)和(e):

[0145] (a) 提供各自如上所定义的单体 M1 和任选 M2,引发剂 I 和任选溶剂(L);

[0146] (d) 将呈未转化或呈预先转化或部分转化形式的步骤(a)中提供的物质的混合物施用至表面上;和

[0147] (e) 将根据步骤(d)的混合物转变为膜。

[0148] 合适的单体 M1 和 M2 和引发剂 I 在上文中详细说明。可在步骤(d)中以使得单体以单体状态,即最初未反应状态施用的方式施用混合物。或者,可以预聚合或部分聚合的状态(所谓的预聚物)施用单体。在下文中进一步说明一个这样的实施方案。

[0149] 聚合可以本体或优选在惰性稀释剂中进行。当使用惰性稀释剂时,本领域熟练技

术人员已知的许多溶剂是可行的。就本发明而言,惰性稀释剂被称作溶剂(L)。这不意味着所得混合物为真的溶液。

[0150] 原则上,合适溶剂优选具有至少以下性能:

[0151] - 溶剂(L)不对单体呈反应性;

[0152] - 溶剂(L)溶解单体和/或预聚物;

[0153] - 溶剂(L)有足够挥发性,使得可从膜中将它们除去;

[0154] - 溶剂(L)具有能使混合物施用的粘度。

[0155] 合适的溶剂(L)是本领域熟练技术人员本身已知的。合适溶剂例如为卤化的烃,如二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷,或诸如甲苯、二甲苯或己烷的烃,及其混合物。优选溶剂特别为环醚,特别是四氢呋喃(THF),以及酮,如丙酮、二乙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基正丁基酮、乙基异丙基酮、2-乙酰基呋喃、2-甲氧基-4-甲基戊-2-酮、环己酮和苯乙酮,其中特别优选丙酮和THF。

[0156] 单体M1和任选M2的反应原则上可在宽的范围内变化且优选在0-150℃,更优选20-120℃,特别是40-100℃,最优选70-90℃的温度下进行。

[0157] 优选在基本不存在水下进行式I单体的聚合,即在聚合开始时水的浓度小于0.1重量%。因此,式I的优选单体为在聚合条件下不消除水的那些单体。这些特别包括式II、IIa、III和IIIa的单体。

[0158] 如下文所述,当首先制备预聚物时(步骤(b)),同样优选在上述温度范围内制备。

[0159] 正如上述化合物或从中获得的预聚物与溶剂(L)的混合,单体M1和任选M2和引发剂(I)的混合可通过本领域熟练技术人员已知的混合方法,特别是通过搅拌进行。

[0160] 根据步骤(d)混合物在表面上的施用同样通过本领域熟练技术人员已知的施用方法,如倾注、刀涂或旋涂进行。

[0161] 单体的其它反应或所得预聚物在表面上的反应导致聚合物膜。聚合物膜的厚度和尺寸可通过本领域熟练技术人员调节。厚度通常为1-1000 μm,特别是10-500 μm,优选50-300 μm。

[0162] 在优选实施方案中,生产本发明所用膜的方法包括顺序为a-b-c-d-e的以下步骤:

[0163] (a) 提供各自如上所定义的单体M1和任选M2,引发剂I和任选溶剂(L);

[0164] (b) 使单体M1和任选M2在引发剂I和任选溶剂(L)存在下反应以产生预聚物;

[0165] (c) 使所得预聚物与溶剂(L*)混合;

[0166] (d) 将来自步骤(d)的混合物施用至表面上;和

[0167] (e) 使预聚物转化成聚合物膜。

[0168] 步骤(b)和(c)的进行能控制施用至表面上时的粘度,因此获得聚合物膜的有利性能。当直接使用预聚物时,本发明方法包括上述步骤c-d-e。

[0169] 当步骤(b)在溶剂(L)存在下进行,溶剂L*优选为可与溶剂L溶混的溶剂,优选相同溶剂。

[0170] 可改变步骤(c)中溶剂(L*)的量。然而,应确保所得溶液的粘度在施用至表面上时不太高(步骤(d))。本领域熟练技术人员通过合适的初步试验确定合适的组合。

[0171] 就步骤(c)而言,溶剂(L*)优选以溶剂L和L*的重量份总和与双单体M1和M2

的重量的以下重量比加入：1：1至50：1，优选2：1至30：1，特别是3：1至15：1，更优选4：1至10：1，最优选5：1至8：1。

[0172] 在单体反应和/或聚合物膜形成之后，可进行提纯步骤和任选干燥步骤。

[0173] 可额外进行老化步骤。老化步骤优选在60–300℃，特别是100–250℃的温度下进行。老化通常持续1–1000分钟，特别是5–60分钟。老化特别是可在对聚合物膜呈惰性的气氛（惰性气氛），特别是在氮气或稀有气体存在下进行。聚合物膜的老化可对选择性，特别是一方面对脂族化合物以及另一方面对芳族化合物的选择性具有有利影响。

[0174] 在获得聚合物膜之后，额外特别优选反应性有机化合物（在下文中称作改性剂）处理它们。改性剂为对酚基呈反应性的化合物。不希望施加任何限制，想在膜表面上用改性剂处理改变酚羟基并因此使其稳定。

[0175] 有用的改性剂包括本领域熟练技术人员已知的改性剂，如有机酸的反应性衍生物，如乙酸酐或苯酰氯，或特别是有机硅烷。所用改性剂可优选为具有卤素或烷氧基的有机硅烷。优选的具有卤素基团的有机硅烷特别是为三烷基氯硅烷，更优选三甲基氯硅烷。优选的具有烷氧基的有机硅烷为辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰基氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰基氧基丙基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、二甲基聚硅氧烷、缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷、缩水甘油基氧基丙基三乙氧基硅烷、九氟己基三甲氧基硅烷、十三氟辛基三甲氧基硅烷、十三氟辛基三乙氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷。还优选使用六甲基二硅氮烷。

[0176] 可有利地将如此生产的聚合物膜用于本发明方法。

[0177] 可通过本发明方法获得的呈聚合物膜形式的纳米复合材料具有至少一种得自单体链段A1聚合的无机或有机金属聚合物相，以及至少一种得自单体链段A2聚合的有机聚合物相。如此获得的复合材料中相域的尺寸为数纳米范围。此外，无机或有机金属相的相域和有机相的相域具有共连续排列，即有机相和无机或有机金属相均互相穿透并基本上不形成不连续的区域。相邻相界之间的距离或相邻相同相的相域之间的距离特别小且平均不超过10nm，优选不超过5nm，特别是不超过2nm。未出现宏观可见的形成特定相的不连续相域的分离。

[0178] 相邻相同相之间的距离应理解为例如是指两个通过有机聚合物相的相域相互分离的无机或有机金属相的相域之间的距离，或两个通过无机或有机金属相的相域相互分离的有机聚合物相之间的距离。相邻相同相的相域之间的平均距离可借助经由离散矢量 q 的组合的小角X光散射法(SAXS)测定（在20℃下透射测量，单色化 CuK_α 辐射，2D检测器（图像板），狭缝准直）。

[0179] 关于术语“连续相域”、“不连续相域”和“共连续相域”，还参考W. J. Work等人：Definitions of Terms Related to Polymer Blends, Composites and Multiphase Polymeric Materials, (IUPAC Recommendations 2004), Pure Appl. Chem., 76(2004), 第1985–2007页，特别是第2003页。根据该文献，两组分混合物的共连续排列应理解为是指两相的相分离排列，其中在特定相的一个相域中通过每个相域的连续路径可接近所有相域界限且不横穿任何相域界限。

[0180] 在本发明纳米复合材料中，其中有机相和无机或有机金属相基本形成共连续相域的区域占至少80体积%，特别是90体积%纳米复合材料，这可通过TEM和SAXS的组合使

用测定。

[0181] 聚合物膜的厚度由所需应用指导。膜材料的厚度通常不超过 500 μm , 尤其是 300 μm , 特别是 100 μm (平均)。通常而言, 膜材料将具有至少 5 μm , 特别是至少 10 μm 的厚度。

[0182] 如上所详述可获得的无孔聚合物膜可根据本发明用于渗透、气体分离或渗透汽化。

[0183] 渗透指借助膜分离物质, 其中驱动力为浓度或压力梯度, 其中膜对待分离物质具有至少部分选择渗透性。优选分离气体 (气体分离) 和分离液体 (渗透汽化)。

[0184] 根据本发明使用的聚合物膜对气体, 特别是一方面对氮气以及另一方面对氧气具有选择渗透性。根据本发明使用的聚合物膜还一方面对脂族烃以及另一方面对芳族烃具有选择渗透性。

实施例:

[0185] A. 单体的制备

[0186] 实施例 1: 2,2'-螺双[4H-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷](BIS)

[0187] 在 85 $^{\circ}\text{C}$ 下将 135.77g 水杨醇 (1.0937mol) 溶于无水甲苯中。随后, 将 83.24g (0.5469mol) 四甲氧基硅烷 (TMOS) 逐滴缓慢加入, 并在加入三分之一 TMOS 之后, 将 0.3ml 四正丁基氟化铵 (1M, 在 THF 中) 一次全部注入。将混合物在 85 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 1 小时, 然后将甲醇/甲苯共沸物蒸馏出去 (63.7 $^{\circ}\text{C}$)。在旋转蒸发器中将残余甲苯除去。在约 70 $^{\circ}\text{C}$ 下用正己烷将产物从如此获得的反应混合物中溶解出去。在冷却至 20 $^{\circ}\text{C}$ 之后, 将清澈的溶液倾析出去。在除去正己烷之后, 目标化合物以白色固体残留。通过在甲苯中溶解并用正己烷再沉淀而将产物提纯, 以除去其它杂质。

[0188] ^1H NMR 400MHz, CDCl_3 , 25 $^{\circ}\text{C}$, TMS) δ [ppm] = 5.21 (m, 4H, CH_2), 6.97-7.05 (m, 6H), 7.21-7.27 (M, 2H)。

[0189] ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3 , 25 $^{\circ}\text{C}$, TMS) : δ [ppm] = 66.3 (CH_2), 119.3, 122.3, 125.2, 125.7, 129.1, 152.4.

[0190] ^{29}Si CP-MAS (79.5MHz) : δ [ppm] = -78.4

[0191] 实施例 2: 根据 Wieber 等人, Journal of Organometallic Chemistry ;1, (1963), 93, 94 制备 2,2'-二甲基-[4H-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷] B. 聚合物膜的生产

[0192] 所有溶剂以无水态使用。混合材料的自支撑膜在如下装置中生产: 其中将直径略超过 6cm 的金属板安装在加热箱内部具有温度控制且在氩气下的干燥器中 (5.0)。金属板深度为 5mm 且直径为 6cm 直径, 将其抛光。

[0193] 实施例 3 (M1/M2 = 50/50 ; 丙酮)

[0194] 将 2.2mmol 2,2'-螺双[4H-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷] 和 2.2mmol 2,2'-二甲基-4H-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷在惰性气体下引入烧瓶。将混合物加热至全部熔融。然后加入 5mg 乳酸并使混合物在 85 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 30 分钟。随后, 在 20 $^{\circ}\text{C}$ 下将 8ml 丙酮加入预聚物并激烈搅拌, 直至存在均匀溶液。然后将烧瓶内容物加入上述装置并在 85 $^{\circ}\text{C}$ 下经 4 小时聚合完全。

[0195] 获得清澈透明的弹性膜, 可将其取出并不存在来自金属板的残余物。

[0196] 实施例 4 ($M1/M2 = 60/40$; 丙酮)

[0197] 与实施例 3 类似,膜由 1.83mmol 2,2'-螺双[4H-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷]和 2.77mmol 2,2-二甲基-4H-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷生产。

[0198] 实施例 5 ($M1/M2 = 50/50$; THF)

[0199] 与实施例 3 类似,膜由 2.2mmol 2,2'-螺双[4H-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷]和 2.2mmol 2,2-二甲基-4H-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷生产,区别在于丙酮溶剂被 THF 替换。

[0200] 实施例 6 ($M1/M2 = 60/40$; THF)

[0201] 与实施例 3 类似,膜由 1.83mmol 2,2'-螺双[4H-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷]和 2.77mmol 2,2-二甲基-4H-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷生产,区别在于丙酮溶剂被 THF 替换。

[0202] 实施例 7 ($M1/M2 = 50/50$; 无溶剂)

[0203] 将 2.2mmol 2,2'-螺双[4H-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷]和 2.2mmol 2,2-二甲基-4H-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷在惰性气体下引入烧瓶。将混合物加热至全部熔融。然后用 5mg 乳酸使其均化,并将烧瓶内容物引入上述装置并在 85℃ 下聚合 4 小时。

[0204] 实施例 8 ($M1/M2 = 60/40$; 无溶剂)

[0205] 与实施例 7 类似,膜由 1.83mmol 2,2'-螺双[4H-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷]和 2.77mmol 2,2-二甲基-4H-1,3,2-苯并二氧杂环己硅烷生产。

[0206] 在 30 天时间后,透明弹性的无孔聚合物膜显示明显的老化现象,其在光下明显变化,聚合物膜呈棕色变色。

[0207] 膜的性能:渗透汽化

[0208] 对溶剂的吸附研究在根据实施例 4、6 和 8 获得的聚合物膜上进行。将未老化样品(4-u、6-u 和 8-u)和已在 200℃ 下老化 20 分钟的膜样品(4-a、6-a 和 8-a)均加以研究。就吸附研究而言,将膜样品预称重,然后在室温下放入具有合适溶剂的可闭合的玻璃容器中。在约 1-2 小时间隔后,将样品从溶剂中取出并研究其性能。将样品轻轻擦干,然后称重以测定重量%的变化。

[0209] 质子和芳族溶剂,如 H_2O 、乙醇和甲苯显示了对混合材料的高亲合性。已经发现对于这些溶剂,混合材料膜的溶解行为可通过老化消除。例如在甲苯的情况下,老化聚合物膜重量仅增加约 10 重量%,而在未老化聚合物膜的情况下浸出 19.5 重量%。

[0210] 老化和未老化聚合物膜显示了对脂族溶剂,如环己烷和正十二烷的相当的耐溶胀性。基于这些结果,可有利地将本发明聚合物膜作用于分离脂族/芳族混合物的亲有机物质的膜。