



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119110821 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 10

(21) 申请号 202380023910.9

0 • 格朗瓦尔德 J • 巴拉克

(22) 申请日 2023.02.23

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

(30) 优先权数据

22159251.2 2022.02.28 EP

22215613.5 2022.12.21 EP

专利代理师 周志明 侯婧

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.27

(51) Int.Cl.

C08G 65/40 (2006.01)

C08G 75/23 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/054578 2023.02.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/161355 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

B • 施密德-汉斯伯格 C • 亨舍尔

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

用于制备磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的方法、通过本发明的方法获得的该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)、一种包含该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的膜(M)、一种用于制备该膜的方法以及该膜(M)用于从气体混合物中分离气体的用途。

1. 一种用于制备磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 的方法, 所述方法包括以下步骤:

i) 使反应混合物 (R_G) 转化, 所述反应混合物包含:

X 摩尔的芳族二卤素砜组分 (组分 A)), 所述芳族二卤素砜组分包含基于所述反应混合物 (R_G) 中的所述芳族二卤素砜组分 (组分 A)) 的总摩尔量计:

X^1 摩尔% 的至少一种磺化芳族二卤素砜 (组分 (A1)), 以及

X^2 摩尔% 的至少一种非磺化芳族二卤素砜 (组分 (A2)),

其中 X^1 在 25 至 70 的范围内, 并且 X^2 在 30 至 75 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:

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

2. 根据权利要求 1 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))。

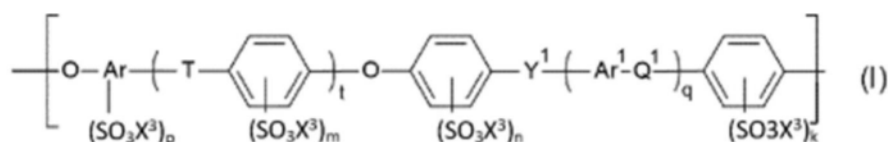
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中组分 (A1) 包含选自由以下项组成的组的至少一种化合物: 4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸、4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸二钠盐、4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸二钾盐、4,4'-二氟二苯砜-3,3'-二磺酸、4,4'-二氟二苯砜-3,3'-二磺酸二钠盐和 4,4'-二氟二苯砜-3,3'-二磺酸二钾盐。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法, 其中基于反应混合物 (R_G) 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。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法, 其中基于反应混合物 (R_G) 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。

6. 通过根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的方法获得的磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP)。

7. 根据权利要求 6 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-、-SO₂-、-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。

8.根据权利要求6或7所述的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP),所述磺化聚亚芳基砜聚合物含有重复单元,所述重复单元包含至少一个 $-SO_3X^{3a}$ 基团和/或至少一个 $-SO_3X^{3b}$ 基团,

其中 X^{3a} 和 X^{3b} 各自彼此独立地为选自由以下项组成的组的至少一者:氢和阳离子等同物,其中所述磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)中含有的 X^{3a} 和 X^{3b} 的总量的至少50摩尔%为钾阳离子。

9.一种磺化聚亚芳基砜聚合物(sP),所述磺化聚亚芳基砜聚合物含有重复单元,所述重复单元包含至少一个 $-SO_3X^{3a}$ 基团和/或至少一个 $-SO_3X^{3b}$ 基团,其中 X^{3a} 和 X^{3b} 各自彼此独立地为选自由以下项组成的组的至少一者:氢和阳离子等同物,其中所述磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)中含有的 X^{3a} 和 X^{3b} 的总量的至少50摩尔%为钾阳离子。

10.根据权利要求6至9中任一项所述的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)用于制备膜(M)的用途。

11.一种用于制备包含根据权利要求6至9中任一项所述的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的膜(M)的方法,所述方法包括以下步骤:

i) 提供溶液(S),所述溶液包含根据权利要求6至9中任一项所述的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)以及至少一种溶剂,

ii) 从所述溶液(S)中分离所述至少一种溶剂以获得所述膜(M)。

12.通过根据权利要求11所述的方法获得的膜(M)。

13.包含根据权利要求6至9中任一项所述的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的膜(M)。

14.根据权利要求12或13所述的膜(M)用于从气体混合物中分离气体的用途。

15.根据权利要求12或13所述的膜(M)在电解槽、电透析槽和燃料电池中的用途。

用于制备磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的方法

[0001] 本发明涉及一种用于制备磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的方法、通过本发明的方法获得的该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)、一种包含该磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的膜(M)、一种用于制备该膜的方法以及该膜(M)用于从气体混合物中分离气体的用途。

[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。它们需要是离子导电的,并且同时它们必须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。

[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。一项

挑战是极其长的反应时间以及对此类共聚物的大规模检查和分离,特别是在使用大量二磺化单体的情形下。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用于制备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] 该目的是通过一种用于制备磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的方法来实现的,该方法包括以下步骤:

[0016] i) 使反应混合物(R_G)转化,该反应混合物包含:

[0017] X摩尔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反应混合物(R_G)中的芳族二卤素砜组分

[0018] (组分A))的总摩尔量计:

[0019] X^1 摩尔%的至少一种磺化芳族二卤素砜(组分(A1)),以及

[0020] X^2 摩尔%的至少一种非磺化芳族二卤素砜(组分(A2)),

[0021] 其中

[0022] X^1 在25至70的范围内,并且 X^2 在30至75的范围内,

[0023] Y摩尔的至少一种芳族二羟基化合物(组分(B)),

[0024] Z摩尔的至少一种碳酸盐化合物(组分(C)),

[0025] 其中

[0026] X与Y的比率在0.95至1.05的范围内,

[0027] 并且其中

[0028] Z在P至Q的范围内,

[0029] 其中P是根据以下公式来计算的:

[0030] $P = Y * (1.05 + X^1 / 100 * 1.05)$,

[0031] 并且其中Q是根据以下公式来计算的:

[0032] $Q = Y * (1.05 + X^1 / 100 * 1.4)$ 。

[0033] 已出人意料地发现,通过使用根据本发明的量的碳酸盐化合物,可显著地减少用于制备磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的缩合时间。此外,通过本发明的方法获得了具有高粘度数的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)。此外,出人意料地发现,可使用磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)来产生具有良好质子传导性的膜。

[0034] 以下将更详细地描述本发明。

[0035] 方法

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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))。

[0042] 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)。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 在根据本发明的方法中,反应混合物(R_G)的各组分优选地在步骤i)中优选地同时反应。该反应优选地在单个阶段中进行。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。

[0047] 此外,优选的是反应混合物(R_G)不包含甲苯或一氯苯。特别优选的是,反应混合物(R_G)不包含任何与水形成共沸物的物质。

[0048] 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。

[0049] 优选地,衍生自组分(A)的卤素端基与衍生自组分(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(A)过量的组分(B)来调节。

[0050] 更优选地,组分(B)与组分(A)的摩尔比为0.95至1.08,尤其是0.98至1.06,最优选地0.985至1.05。

[0051] 在一个优选的实施方案中,X与Y的比率为0.95至1.08,尤其是0.98至1.06,最优选地0.985至1.05。

[0052] 更优选地,组分(A)与组分(B)的摩尔比为0.99至1.01,尤其是0.992至1.008,最优选地0.995至1.005。

[0053] 在一个优选的实施方案中,X与Y的比率为0.99至1.01,尤其是0.992至1.008,最优选地0.995至1.005。

[0054] 优选地,该缩聚反应中的转化率为至少0.9。

[0055] 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_g)在所谓的“碳酸盐法”的条件下反应。缩聚反应通常在80℃至250℃范围内、优选100℃至220℃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。

[0056] 产物混合物(P_g)中在该过程中获得的所获得的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的分离可例如通过使产物混合物(P_g)在水或水与其他溶剂的混合物中沉淀来进行。所沉淀的磺化聚亚芳基砜聚合物(P)可随后用水提取,并且随后进行干燥。在本发明的一个实施方案中,还可以在酸性介质中吸收沉淀。合适的酸是例如有机或无机酸,例如羧酸诸如乙酸、丙酸、琥珀酸或柠檬酸,和无机酸诸如盐酸、硫酸或磷酸。

[0057] 在步骤i)之后,可从产物混合物(P_g)除去卤化物。卤化物可通过本领域公知的措施去除,例如过滤、离心、倾析等。

[0058] 因此,本发明还提供一种方法,其中该方法还包括步骤

[0059] ii) 对步骤i)中获得的产物混合物(P_g)进行过滤、离心或倾析。

[0060] 在一个实施方案中,在缩聚之后进行用脂族有机卤素化合物进行的转化。由此,反应性羟基被封端,并且该聚合物被进一步稳定化。与脂族有机卤素化合物的转化可以在过滤之前或之后进行。

[0061] 优选的脂族有机卤素化合物是具有含1至10个碳原子的直链或支链烷基的烷基卤,特别是烷基氯,特别是伯烷基氯,特别优选地甲基卤,特别是甲基氯。

[0062] 与该脂族有机卤素化合物的反应优选地在90℃至160℃,特别是100℃至150℃的温度下进行。该时间可以广泛变化并且通常是至少5分钟,特别是至少15分钟。反应时间优选地为15分钟至8小时,特别是30分钟至4小时。

[0063] 可以使用各种方法来加入脂族有机卤素化合物。此外,脂族有机卤素化合物的加入量可以是化学计量的或表示过量,其中该过量可以例如至多5倍过量。在一个优选的实施方案中,将脂族有机卤素化合物连续加入,特别是通过气体流形式连续引入。

[0064] 组分(A)

[0065] 组分(A)(其也被称为芳族二卤素砜组分)至少包含至少一种磺化芳族二卤素砜和至少一种非磺化芳族二卤素砜。

[0066] 该至少一种磺化芳族二卤素砜也被称为组分(A1)。本发明中的术语“至少一种磺化芳族二卤素砜”和“组分(A1)”同义地使用并且因此具有相同的含义。

[0067] 该至少一种非磺化芳族二卤素砜也被称为组分(A2)。本发明中的术语“至少一种非磺化芳族二卤素砜”和“组分(A2)”同义地使用并且因此具有相同的含义。

[0068] 在本文中提及“至少一种磺化芳族二卤素砜”是意指恰好一种磺化芳族二卤素砜以及两种或更多种磺化芳族二卤素砜的混合物。优选地使用恰好一种磺化芳族二卤素砜。

[0069] 在本文中提及“至少一种非磺化芳族二卤素砜”是意指恰好一种非磺化芳族二卤素砜以及两种或更多种非磺化芳族二卤素砜的混合物。优选地使用恰好一种非磺化芳族二卤素砜。

[0070] “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)中的芳族二卤素砜组分(组分(A))的总摩尔量。换句话说,“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。

[0071] 在每种情况下基于反应混合物(R_G)中的芳族二卤素砜组分(组分(A))的总摩尔量计,X¹通常在25摩尔%至70摩尔%的范围内,优选地在27.5摩尔%至65摩尔%的范围内,更优选地在30摩尔%至60摩尔%的范围内,并且最优选地在32.5摩尔%至57.5摩尔%的范围内。

[0072] 在每种情况下基于反应混合物(R_G)中的芳族二卤素砜组分(组分(A))的总摩尔量计,X²通常在30摩尔%至75摩尔%的范围内,优选地在35摩尔%至72.5摩尔%的范围内,更优选地在40摩尔%至70摩尔%的范围内,并且最优选地在42.5摩尔%至67.5摩尔%的范围内。

[0073] X¹和X²的量通常总计达100摩尔%。

[0074] 组分(A1)

[0075] 组分(A1)(其也被称为磺化芳族二卤素砜)优选地包含至少一个-SO₃X³基团。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 组分(A1)优选地选自由以下项组成的组:4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸和4,4'-二氟二苯砜-3,3'-二磺酸以及它们的衍生物。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 在一个实施方案中,基于反应混合物(R_G)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

芳族二卤素砒组分,该至少一种芳族二卤素砒组分包含选自由以下项组成的组的至少一个-SO₃X³基团:4,4'-二氯二苯砒-3,3'-二磺酸、4,4'-二氯二苯砒-3,3'-二磺酸二钠盐、4,4'-二氯二苯砒-3,3'-二磺酸二钾盐、4,4'-二氟二苯砒-3,3'-二磺酸、4,4'-二氟二苯砒-3,3'-二磺酸二钠盐和4,4'-二氟二苯砒-3,3'-二磺酸二钾盐。

[0084] 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砒组成,该至少一种芳族二卤素砒包含选自由以下项组成的组的至少一个-SO₃X³基团:4,4'-二氯二苯砒-3,3'-二磺酸、4,4'-二氯二苯砒-3,3'-二磺酸二钠盐、4,4'-二氯二苯砒-3,3'-二磺酸二钾盐、4,4'-二氟二苯砒-3,3'-二磺酸、4,4'-二氟二苯砒-3,3'-二磺酸二钠盐和4,4'-二氟二苯砒-3,3'-二磺酸二钾盐。在本文中提及“基本上由...组成”是意指均基于反应混合物(R_G)中的组分(A2)的总体重量计,组分(A2)包含超过97重量%、优选地超过98重量%、以及更优选地超过99重量%的至少一种芳族二卤素砒,该至少一种芳族二卤素砒包含选自由以下项组成的组的至少一个-SO₃X³基团:4,4'-二氯二苯砒-3,3'-二磺酸、4,4'-二氯二苯砒-3,3'-二磺酸二钠盐、4,4'-二氯二苯砒-3,3'-二磺酸二钾盐、4,4'-二氟二苯砒-3,3'-二磺酸、4,4'-二氟二苯砒-3,3'-二磺酸二钠盐和4,4'-二氟二苯砒-3,3'-二磺酸二钾盐。

[0085] 在这些实施方案中,4,4'-二氯二苯砒-3,3'-二磺酸二钾盐和4,4'-二氯二苯砒-3,3'-二磺酸二钠盐对于作为组分(A1)的用途是特别优选的。

[0086] 在另一个特别优选的实施方案中,组分(A1)由4,4'-二氯二苯砒-3,3'-二磺酸二钾盐或4,4'-二氯二苯砒-3,3'-二磺酸二钠盐组成。

[0087] 组分(A2)

[0088] 组分(A2)(其也被称为非磺化芳族二卤素砒组分)优选地不包含-SO₃X³基团。

[0089] 优选地,基于反应混合物(R_G)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砒:4,4'-二氯二苯砒和4,4'-二氟二苯砒。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'-二氯二苯砒和所使用的4,4'-二氟二苯砒的总和。

[0090] 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(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砒:4,4'-二氯二苯砒和4,4'-二氟二苯砒。

[0091] 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砒组成:4,4'-二氯二苯砒和4,4'-二氟二苯砒。在本文中提及“基本上由……组成”是意指均基于反应混合物(R_G)中的组分(A2)的总体重量计,组分(A2)包含超过99重量%、优选地超过99.5重量%、以及更优选地超过99.9重量%的选自由以下项组成的组的至少一种芳族二卤素砒:4,4'-二氯二苯砒和4,4'-二氟二苯砒。在这些实施方案中,4,4'-二氯二苯砒对于作为组分(A2)的用途是特别优选的。

[0092] 在另一个特别优选的实施方案中,组分(A2)基本上由4,4'-二氯二苯砒组成。在本文中提及“基本上由...组成”是意指组分(A2)包含超过99重量%、优选地超过99.5重量%、以及更优选地超过99.9重量%的4,4'-二氯二苯砒。在另一个特别优选的实施方案中,组分(A2)由4,4'-二氯二苯砒组成。

[0093] 优选地,组分(A2)选自由以下项组成的组:4,4'-二氯二苯砒和4,4'-二氟二苯砒。

[0094] 组分(B)

[0095] 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。

[0096] 在本文中提及“至少一种芳族二羟基化合物”是意指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。

[0097] “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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] 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。在本文中提及“基本上由……组成”是意指均基于反应混合物(R_c)中的组分(B)的总体重量计, 组分(B)包含超过98重量%、优选地超过99.0重量%、以及更优选地超过99.5重量%的选自由以下项组成的组的至少一种至少一种芳族二羟基组分: 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。

[0104] 组分(C)

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 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(C)的总重量计,组分(C)包含不小于50重量%的碳酸钾。

[0109] 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。

[0110] “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。

[0111] Z在P至Q的范围内。

[0112] “P”是根据以下公式来计算的:

$$[0113] \quad P=Y*(1.05+X^1/100*1.05)$$

[0114] 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。

[0115] “Q”是根据以下公式来计算的:

$$[0116] \quad Q=Y*(1.05+X^1/100*1.4)$$

[0117] 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。

[0118] 对于本发明实施例3中所使用的组合物,P为2.82,而Q为3.06。因此,Z的范围为2.82至3.06,并且使用2.9摩尔。

[0119] 组分(D)

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 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。

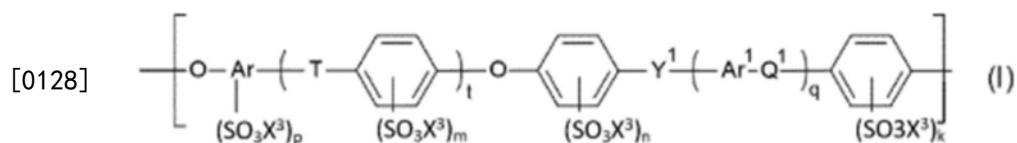
[0123] 优选的是,基于反应混合物(R_G)中的组分(D)的总重量计,组分(D)包含不小于50重量%、优选地不小于70重量%、以及更优选地不小于90重量%的选自由以下项组成的组的至少一种溶剂:N-甲基吡咯烷酮、N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜和二甲基甲酰胺。N-甲基吡咯烷酮作为组分(D)是特别优选的。

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] 磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)

[0127] 磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 是本领域技术人员已知的一类聚合物。原则上, 可以使用本领域技术人员已知和/或可通过已知方法产生的磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 中的任一种磺化聚亚芳基砜聚合物。用于制备磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 的适当方法在下面稍后的阶段进行解释。优选的磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 包含通式 I 的重复单元:



[0129] 其中

[0130] t和q: 各自独立地为0、1、2或3,

[0131] Q¹、T和Y¹: 各自独立地为化学键或选自 -O-、

[0132] -S-、-SO₂-、-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C₁-C₁₂-烷基、C₁-

[0133] C₁₂-烷氧基或C₆-C₁₈-芳基基团, 并且其中Q、T和Y

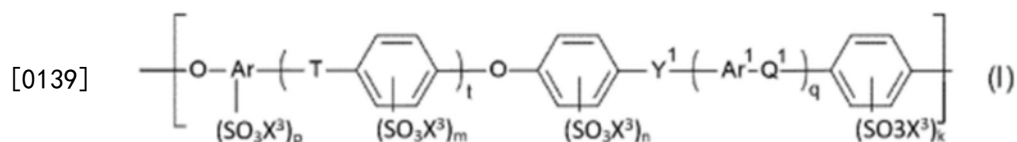
[0134] 中的至少一者为-SO₂-,

[0135] 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-

[0136] C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、C₆-C₁₈芳基、卤素和-SO₃X, 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

[0137] X³: 为氢或一个阳离子等同物。

[0138] 因此, 本发明的另一个目的是一种磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP), 其中磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 包含通式 (I) 的重复单元:



[0140] 其中

[0141] t和q: 各自独立地为0、1、2或3,

[0142] Q¹、T和Y¹: 各自独立地为化学键或选自 -O-、-S-、-SO₂-、

[0143] -S(=O)-、-C(=O)-、-N=N-和-CR^aR^b-,

[0144] 其中R^a和R^b各自独立地为氢原子或C₁-C₁₂-烷基、

[0145] C₁-C₁₂-烷氧基或C₆-C₁₈-芳基基团, 并且其中Q、T

[0146] 和Y中的至少一者为-SO₂-,

[0147] 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-

[0148] C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、C₆-C₁₈芳基、卤素和-SO₃X, 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

[0149] X³: 为氢或一个阳离子等同物。

[0150] 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。

[0151] 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。

[0152] R^a 和 R^b 各自独立地为氢或 C_1 - C_{12} 烷基。

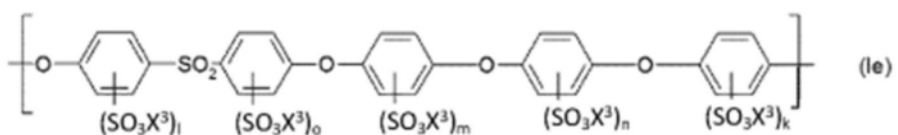
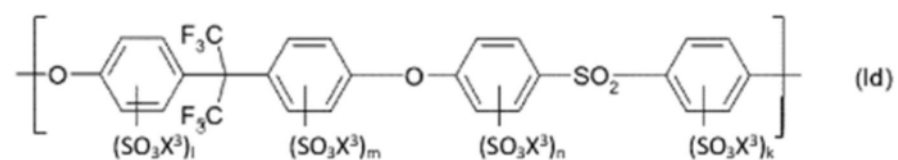
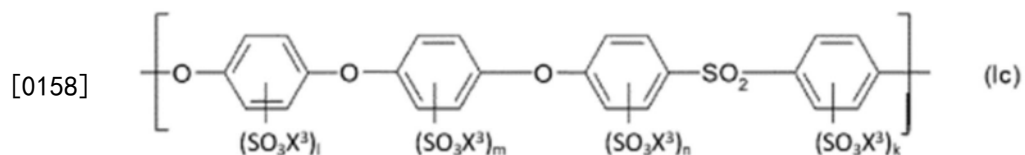
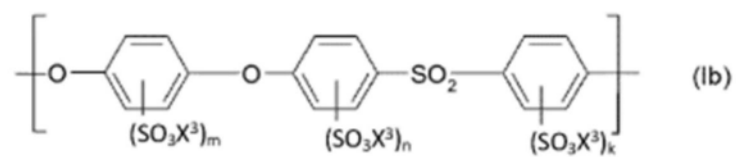
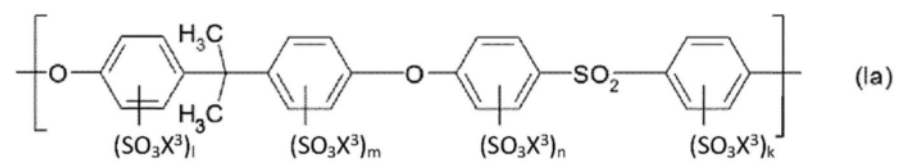
[0153] 优选的 C_1 - C_{12} 烷基基团包括具有1至12个碳原子的直链和支链饱和烷基基团。以下部分是特别合适的: C_1 - C_6 烷基,诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、2-甲基戊基或3-甲基戊基,以及相对长链部分,诸如非支链庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、月桂基,以及它们的支链类似物。

[0154] 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。

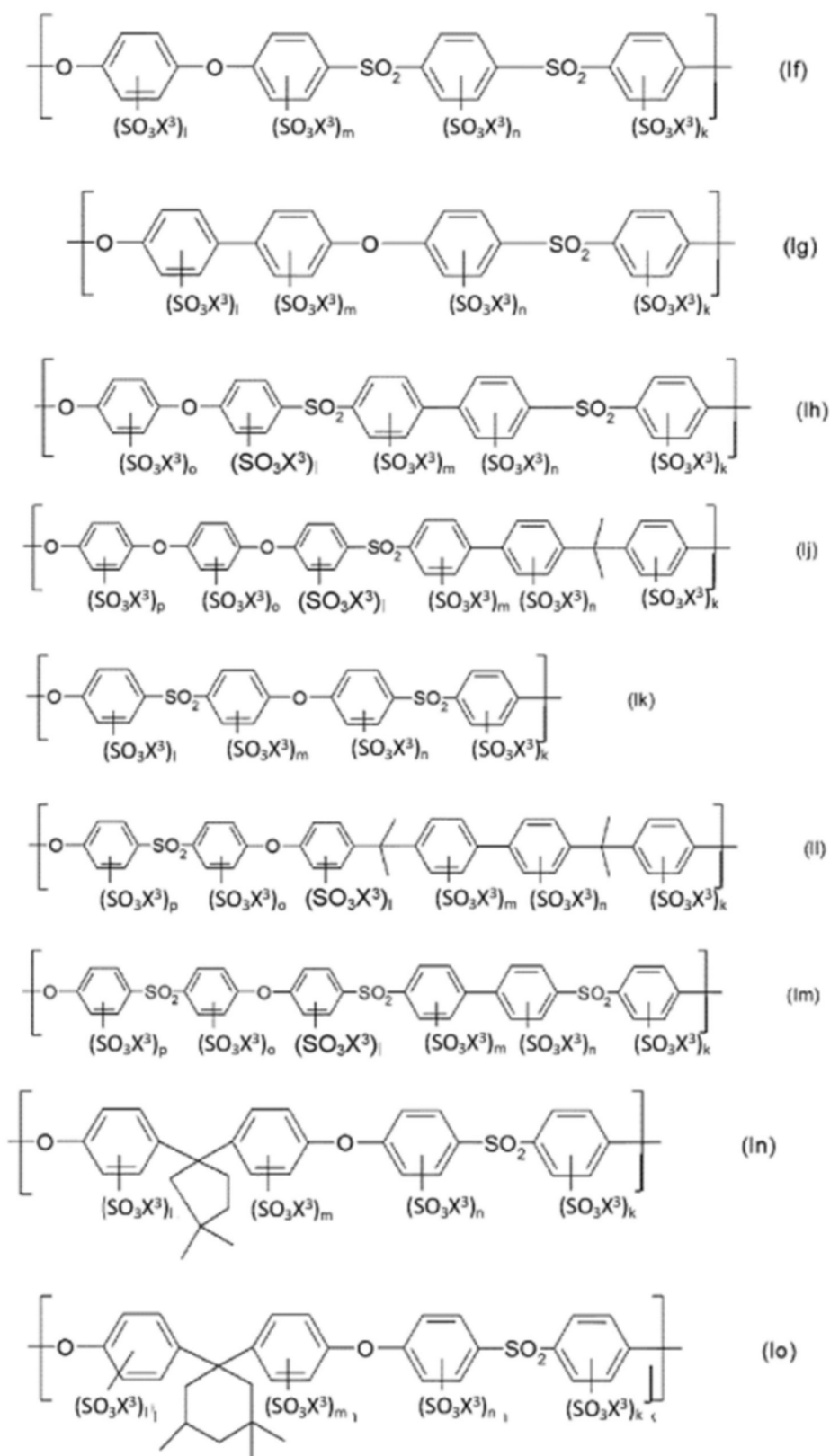
[0155] Ar 和 Ar^1 各自独立地为 C_6 - C_{18} 芳基。来自于下文起始材料, Ar 优选地衍生自非常易于受到亲电子攻击的富电子芳族物质,优选地选自以下项组成的组:磺化或非磺化对苯二酚、间苯二酚、二羟基萘,特别是2,7-二羟基萘和4,4'-双酚。 Ar^1 优选地为未取代的 C_6 或 C_{12} 亚芳基基团。

[0156] 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2,7-二羟基萘和4,4'-亚联苯基。

[0157] 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):



[0159]



[0160] 其中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

[0161] X^3 为氢或一个阳离子等同物。

[0162] 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。

[0163] 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。

[0164] 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。

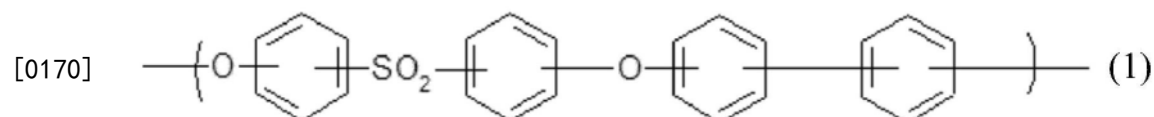
[0165] 在特别优选的情况下,使用结构单元(Ia)、(Ib)、(Ig)和(Ik)或它们的共聚物作为通式(I)的重复单元。

[0166] 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,Y¹为-SO₂-,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。

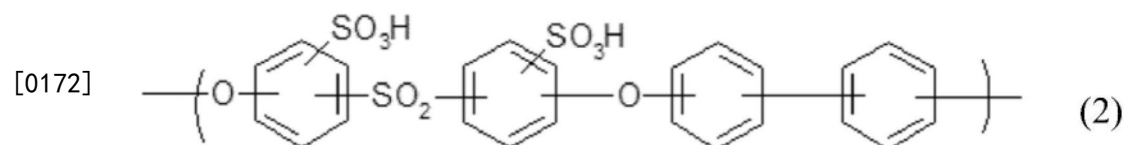
[0167] 在一个特别优选的实施方案中,Ar为1,4-亚苯基,t为0,Y为-SO₂-,q为0,n为0并且k为0。由该列举的结构重复单元构成的聚亚芳基砜被称为磺化聚醚醚砜(sPEES)。

[0168] 在一个有利的实施方案中,磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)包含:

[0169] 式(1)的非磺化重复单元



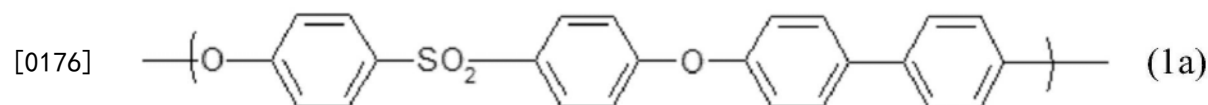
[0171] 以及式(2)的磺化重复单元



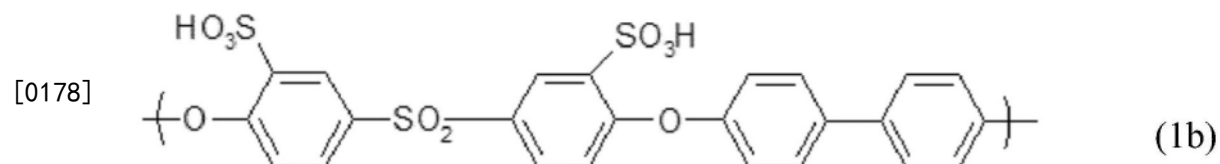
[0173] 具体地,磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)唯一地由式(1)的非磺化重复单元和式(2)的磺化重复单元组成。

[0174] 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:

[0175] 式(1a)的非磺化重复单元



[0177] 以及式(1b)的磺化重复单元



[0179] 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(1b)的磺化重复单元组成。

[0180] 根据本发明使用的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)优选地具有20ml/g至250ml/g、优选地50ml/g至200ml/g的粘度数。该粘度数是根据DIN EN ISO 1628-1在处于25℃的1% N-甲基-吡咯烷酮(NMP)溶液中来定量的。该测量也可以较低的聚合物浓度(例如0.5%)来进

行。

[0181] 用于本发明的方法中的磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 的重均分子量 (M_w) 通常在10 000g/摩尔至250 000g/摩尔的范围内,优选地在15 000g/摩尔至200 000g/摩尔的范围内,并且更优选地在18 000g/摩尔至150 000g/摩尔的范围内。使用凝胶渗透色谱法 (GPC) 来测量重均分子量 (M_w)。二甲基乙酰胺 (DMAc) 用作溶剂,并且窄分布的聚甲基丙烯酸甲酯用作测量中的标准物。

[0182] 根据本发明的磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 优选地具有等于或大于80ml/g、优选地等于或大于85ml/g、以及特别优选的等于或大于90ml/g的粘度数。该粘度数是根据DIN EN ISO 1628-1在处于25℃的0.5% N-甲基-吡咯烷酮 (NMP) 溶液中来定量的。

[0183] 根据本发明的磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 优选地具有80ml/g至150ml/g、优选地85ml/g至140ml/g的粘度数。该粘度数是根据DIN EN ISO 1628-1在处于25℃的0.5% N-甲基-吡咯烷酮 (NMP) 溶液中来定量的。

[0184] 用于本发明的方法中的磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 的重均分子量 (M_w) 通常在40 000g/摩尔至250 000g/摩尔的范围内,优选地在50 000g/摩尔至200 000g/摩尔的范围内,并且更优选地在60 000g/摩尔至150 000g/摩尔的范围内。使用凝胶渗透色谱法 (GPC) 来测量重均分子量 (M_w)。二甲基乙酰胺 (DMAc) 用作溶剂,并且窄分布的聚甲基丙烯酸甲酯用作测量中的标准物。

[0185] 因此,本发明的另一个目的是通过本发明的方法获得的磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP)。

[0186] 因此,本发明的另一个目的是包含通式 (I) 的重复单元的磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP)。

[0187] 在另一个实施方案中, X^3 为 X^{3a} 或 X^{3b} 。

[0188] 本发明的另一个目的是一种磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP),该磺化聚亚芳基砜聚合物含有重复单元,该重复单元包含至少一个 $-SO_3X^{3a}$ 基团和/或至少一个 $-SO_3X^{3b}$ 基团,其中 X^{3a} 和 X^{3b} 各自彼此独立地为选自以下项组成的组的至少一者:氢和阳离子等同物,其中磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 中含有的 X^{3a} 和 X^{3b} 的总量的至少50摩尔%为钾阳离子。

[0189] 已出人意料地发现,可由本发明的磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 制备具有良好质子传导性的膜。此外,与由现有技术中已知的磺化聚亚芳基砜聚合物制备的膜相比,膜 (M) 出人意料地显示出更小的水溶胀和更小的大小变化。

[0190] 根据本发明的磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 含有重复单元,该重复单元包含至少一个 $-SO_3X^{3a}$ 基团和/或至少一个 $-SO_3X^{3b}$ 基团。在这种情况下,含有包含至少一个 $-SO_3X^{3a}$ 基团和/或至少一个 $-SO_3X^{3b}$ 基团的重复单元的重复单元也被称为磺化重复单元。

[0191] 根据本发明的磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 可含有磺化重复单元和非磺化重复单元。非磺化重复单元应理解为意指不含 $-SO_3X^{3a}$ 和 $-SO_3X^{3b}$ 基团的重复单元。

[0192] 在一个优选的实施方案中,在每种情况下基于磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 的总摩尔量计,磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 含有在25摩尔%至70摩尔%的范围内、优选地在27.5摩尔%至65摩尔%的范围内、更优选地在30摩尔%至60摩尔%的范围内、以及最优选地在32.5摩尔%至57.5摩尔%的范围内的磺化重复单元。

[0193] 在一个优选的实施方案中,在每种情况下基于磺化聚亚芳基砜聚合物 (sP) 的总摩

尔量计,磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)含有在30摩尔%至75摩尔%的范围内、优选地在35摩尔%至72.5摩尔%的范围内、更优选地在40摩尔%至70摩尔%的范围内、以及最优选地在42.5摩尔%至67.5摩尔%的范围内非磺化重复单元。

[0194] 磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)中的磺化重复单元和非磺化重复单元的量通常总计达100摩尔%。

[0195] 在这种情况下,将术语“至少一个-SO₃X^{3a}基团”和“至少一个-SO₃X^{3b}基团”包括在术语“至少一个-SO₃X³基团”下。术语“至少一个-SO₃X³基团”可意指“至少一个-SO₃X^{3a}基团”和/或“至少一个-SO₃X^{3b}基团”。

[0196] 在本文中,将“X^{3a}”和“X^{3b}”包括在“X³”下。术语“至少一个-SO₃X³基团”可意指“至少一个-SO₃X^{3a}基团”和/或“至少一个-SO₃X^{3b}基团”。

[0197] 所有针对“至少一个-SO₃X³基团”的解释也适用于“至少一个-SO₃X^{3a}基团”和“至少一个-SO₃X^{3b}基团”。

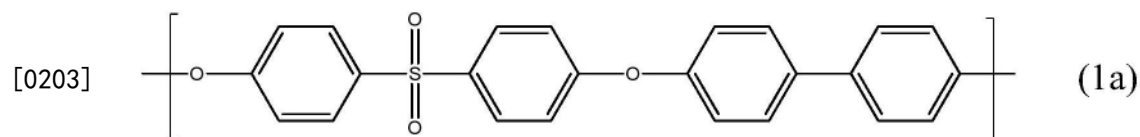
[0198] 此外,所有针对“X³”的解释也适用于“X^{3a}”和“X^{3b}”。

[0199] 在这种情况下,术语“至少一个-SO₃X³基团”应理解为意指恰好一个-SO₃X³基团以及两个、三个或四个-SO₃X³基团。在一个优选的实施方案中,磺化重复单元含有1至4个-SO₃X³基团、更优选的1个至3个-SO₃X³基团、以及尤其优选的1个至2个-SO₃X³基团。在一个特别优选的实施方案中,磺化重复单元含有2个-SO₃X³基团。

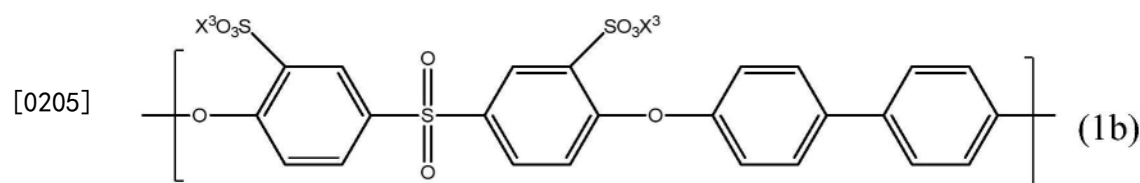
[0200] X^{3a}和X^{3b}各自彼此独立地为选自以下项组成的组的至少一者:氢和阳离子等同物。在本发明的上下文中,在每种情况下,在磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)中含有的X^{3a}和X^{3b}的总量的至少50摩尔%、更优选的至少55摩尔%、甚至更优选的60摩尔%至80摩尔%、以及特别优选的62.5摩尔%至77.5摩尔%为钾阳离子的前提条件下,术语“阳离子等同物”意指单个正电荷的一个阳离子或带有两个或更多个正电荷的阳离子的一个电荷等同物,例如Li、Na、K、Mg、Ca、NH₄,优选地Na、K。

[0201] 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:

[0202] 式(1a)的非磺化重复单元



[0204] 以及式(1b)的磺化重复单元



[0206] 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(1b)的磺化重复单元组成。

[0207] 磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)适用于制备膜(M)。通过本发明的方法获得的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)可用于膜(M)中。

[0208] 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。

[0209] 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。

[0210] 优选地,包含能够通过本发明的方法获得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:

[0211] 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,

[0212] ii) 从该溶液(S)中分离该至少一种溶剂,以获得膜(M)。

[0213] 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:

[0214] 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,

[0215] ii) 从该溶液(S)中分离该至少一种溶剂,以获得膜(M)。

[0216] 本发明的另一个目的是一种膜(M),该膜包含能够通过上述方法获得的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)。

[0217] 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)。

[0218] 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)。

[0219] 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。

[0220] 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

[0221] 本发明更特别地通过以下实施例来阐明而不限于此。

[0222] 使用的组分:

[0223] DCDPS 4,4'-二氯二苯砜,

[0224] sDCDPS 4,4'-二氯二苯砜-3,3'-二磺酸二钠盐

[0225] BP 4,4'-二羟基联苯,

[0226] K_2CO_3 : 碳酸钾,无水,平均粒度 $32.6\mu m$

[0227] NMP: N-甲基吡咯烷酮,无水

[0228] 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。

[0229] 在 $CDCl_3$ 中通过 1H -NMR来确定sDCDPS的掺入比率(掺入速度)。此外,还在 $CDCl_3$ 中通过 1H -NMR对过滤之后的聚合物溶液的聚合物含量进行定量。

[0230] 通过原子光谱法来确定抗衡离子的含量。

[0231] 除非另外指明,否则磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的分离是通过在室温将磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的NMP溶液滴入异丙醇中来进行的。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 $85^\circ C$ 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%。

[0232] 使用具有 $5\mu m$ 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(P₀)的过滤。将过滤器加热至60℃以降低反应混合物的粘度。

[0233] 通过重量分析来确定沉淀之后的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的收率。

[0234] 比较例1:

[0235] 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384.794g (1.34摩尔)的DCDPS、343.875g (0.7摩尔)的sDCDPS、372.42g (2.00摩尔)BP和304.052g (2.20摩尔)具有32.6μm的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于1250ml NMP中。

[0236] 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。

[0237] 在16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。然后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。然后将材料在减压(<100毫巴)下在120℃干燥24h。

[0238] 比较例2:

[0239] 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384.794g (1.34摩尔)的DCDPS、343.875g (0.7摩尔)的sDCDPS、372.42g (2.00摩尔)BP和345.525g (2.50摩尔)具有32.6μm的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于1250ml NMP中。

[0240] 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。

[0241] 在16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。然后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。然后将材料在减压(<100毫巴)下在120℃干燥24h。

[0242] 实施例3:

[0243] 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384.794g (1.34摩尔)的DCDPS、343.875g (0.7摩尔)的sDCDPS、372.42g (2.00摩尔)BP和400.809g (2.90摩尔)具有32.6μm的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于1250ml NMP中。

[0244] 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。

[0245] 在8.5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。然后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。然后将材料在减压(<100毫巴)下在120℃干燥24h。

[0246] 实施例4:

[0247] 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258.444g (0.900摩尔)的DCDPS、309.487g (0.63摩尔)的sDCDPS、279.315g (1.50摩尔)BP和321.338g (2.325摩尔)具有32.6μm的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于938ml NMP中。

[0248] 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。

[0249] 在8.5小时的反应时间之后,通过添加2312ml 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。然后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。然后将材料在减压(<100毫巴)下在120℃干燥24h。

[0250] 实施例5:

[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223.985g (0.78摩尔)的DCDPS、368.327g (0.75摩尔)的sDCDPS、279.315g (1.50摩尔)BP和345.525g (2.5摩尔)具有32.6 μ m的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于938ml 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。

[0253] 在8.5小时的反应时间之后,通过添加2312ml 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。然后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。然后将材料在减压(<100毫巴)下在120℃干燥24h。

[0254] 比较例6:

[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223.985g (0.78摩尔)的DCDPS、368.327g (0.75摩尔)的sDCDPS、279.315g (1.50摩尔)BP和414.63g (3摩尔)具有32.6 μ m的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于938ml 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。

[0257] 在8.5小时的反应时间之后,通过添加2312ml 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。然后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。然后将材料在减压(<100毫巴)下在120℃干燥24h。

[0258] 表1:

[0259]

	C1	C2	3	4	5	C6
缩合时间[h]	16	16	8.5	8.5	8.5	8.5
R _G 中的sDCDPS含量[摩尔%]	34.3	34.3	34.3	41.2	49.0	49.0
R _G 中的DCDPS含量[摩尔%]	65.7	65.7	65.7	58.8	51.0	51.0
V.N. [ml/g]	37.8	45.2	70.8	72.0	69.9	61.0
sP中的sDCDPS含量[摩尔%]	30.5	30.6	32.5	38.8	46.9	44.8
过滤时间[h]	11	14	16	15	17	>24
收率[重量%]	68	72	88	81	80	72
Z[摩尔]K ₂ CO ₃	2.2	2.5	2.9	2.325	2.5	3

[0260] 通过使用本发明量的碳酸钾,可制备带有高量的掺入sDCDPs的高分子量磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)。出人意料地,通过本发明的方法获得的高分子量磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)的过滤时间低于针对用更高过量的碳酸钾获得的高分子量产物所观察到的过滤时间。

[0261] 比较例7 (C7):

[0262] 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288.606g (1.005摩尔)的DCDPS、257.90g (0.525摩尔)的sDCDPS、279.315g (1.500摩尔)BP和248.778g (1.80摩尔)具有32.6 μ m的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于938ml NMP中。

[0263] 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。

[0264] 在8小时的反应时间之后,通过添加1312ml 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。然后将获得的聚合物溶液分成两个相等的部分。使一个部分在异丙醇中沉淀,分离所得聚合物珠粒,并且随后用热水(85℃)提取20h。然后将珠粒在减压(<100毫巴)下在120℃干燥24h。

[0265] 比较例8(C8) :

[0266] 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288.606g (1.005摩尔)的DCDPS、257.90g (0.525摩尔)的sDCDPS、279.315g (1.50摩尔)BP和310.97g (2.25摩尔)具有32.6 μ m的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于938ml NMP中。

[0267] 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。

[0268] 在6.5小时的反应时间之后扭矩达到平稳状态,从而通过添加1312ml 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。然后将获得的聚合物溶液分成两个相等的部分。使一个部分在异丙醇中沉淀,分离所得聚合物珠粒,并且随后用热水(85℃)提取20h。然后将珠粒在减压(<100毫巴)下在120℃干燥24h。

[0269] 比较例9(C9) :

[0270] 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288.60g (1.005摩尔)的DCDPS、257.90g (0.525摩尔)的sDCDPS、279.315g (1.50摩尔)BP和248.778g (1.80摩尔)具有32.6 μ m的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于938ml NMP中。

[0271] 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。

[0272] 在8小时的反应时间之后,通过添加1312ml 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。然后将获得的聚合物溶液分成两个相等的部分。使一个部分在异丙醇中沉淀,分离所得聚合物珠粒,并且随后用热水(85℃)提取20h。然后将珠粒在减压(<100毫巴)下在120℃干燥24h。

[0273] 实施例10 :

[0274] 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281.273g (0.9795摩尔)的DCDPS、257.90g (0.525摩尔)的sDCDPS、279.315g (1.500摩尔)BP和310.973g (2.25摩尔)具有32.6 μ m的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于938ml NMP中。

[0275] 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。

[0276] 在5.7小时的反应时间之后,通过添加1312ml 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。然后将获得的聚合物溶液分成两个相等的部分。使一个部分在异丙醇中沉淀,分离所得聚合物珠粒,并且随后用热水(85℃)提取20h。然后将珠粒在减压(<100毫巴)下在120℃干燥24h。

[0277] 实施例11 :

[0278] 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279.981g (0.975摩尔)的DCDPS、257.90g (0.525摩尔)的sDCDPS、279.315g (1.500摩尔)BP和310.973 (2.25摩尔)具有32.6 μ m的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于938ml NMP中。

[0279] 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。

[0280] 在5.4小时的反应时间之后,通过添加1312ml 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。然后将获得的聚合物溶液分成两个相等的部分。使一个部分在异丙醇中沉淀,分离所得聚合物珠粒,并且随后用热水(85℃)提取20h。然后将珠粒在减压(<100毫巴)下在120℃干燥24h。

[0281] 比较例12(C12):

[0282] 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255.52g (1.005摩尔)的DFDPS、257.90g (0.525摩尔)的sDCDPS、279.315g (1.500摩尔)BP和248.778 (1.80摩尔)具有32.6 μ m的体积平均粒度的碳酸钾悬浮于938ml NMP中。

[0283] 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。

[0284] 在5小时的反应时间之后,通过添加1312ml NMP并且冷却至室温(在一小时内)来使反应停止。将反应中形成的氟化钾通过过滤除去。然后将获得的聚合物溶液分成两个相等的部分。使一个部分在异丙醇中沉淀,分离所得聚合物珠粒,并且随后用热水(85℃)提取20h。然后将珠粒在减压(<100毫巴)下在120℃干燥24h。

[0285] 表2:

	C7	C8	C9	10	11	C12
缩合时间[h]	8	6,5	8	5.7	5.4	5
V.N. [ml/g]	45.1	69.6	52.1	86.1	92.3	74.0
sP中的sDCDPS含量[摩尔%]	30.2	33.0	31.3	33.2	33.4	33.6
摩尔K ⁺ /摩尔Na ⁺	1/7	1/3	1/6	3.1/1	3.3/1	1/13

[0287] 薄膜的表征

[0288] 将来自比较例C9和C12以及本发明实施例10和11的磺化聚亚芳基砜聚合物(sP)溶解在NMP(20重量%)中,并且将溶液刮涂在具有300 μ m厚度的玻璃支撑物上。首先将湿薄膜在室温在真空中干燥,并且随后将温度升高至140℃达12h。随后将获得的膜(FC9;F10;F11和FC12)与玻璃板分离并且用热水(85℃)提取4h,然后再次在真空炉中干燥。通过H-NMR确认薄膜的NMP含量低于0.1重量%。然后将2片各自具有0.1g重量的薄膜储存在去离子水中,直到水吸收不再发生变化,并且通过重量分析来确定薄膜的水含量(以%计)。

薄膜	FC9	F10	F11	FC12
水吸收[重量%]	27	16	15	29

[0290] 出人意料地,含有较高钾抗衡离子含量的薄膜显示出较小的水溶胀和较好的尺寸稳定性,这对于技术用途是有利的。