



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101861204 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 13

(21) 申请号 200880116432. 1

(22) 申请日 2008. 11. 17

(30) 优先权数据

0722631. 9 2007. 11. 17 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2008/003838 2008. 11. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02009/063211 EN 2009. 05. 22

(71) 申请人 新聚合物解决方案有限公司

地址 英国马文

(72) 发明人 罗尔夫·詹姆斯 艾伦·沃里克

(74) 专利代理机构 中国商标专利事务所有限公司 11234

代理人 万学堂 曾海艳

(51) Int. Cl.

B01J 13/14 (2006. 01)

权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图 4 页

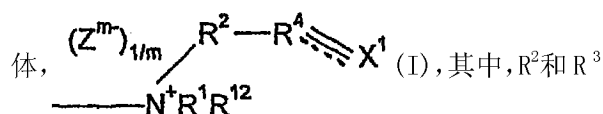
(54) 发明名称

包封物质的方法

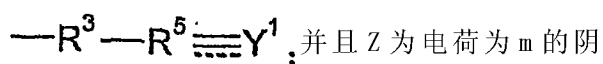
具有所需形状的聚合物基体。

(57) 摘要

本发明提供一种包封物质的方法,该方法包括如下步骤:提供含有子化学式 (I) 的基团的单体,



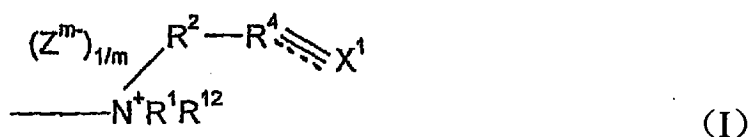
各自独立地选自 $(\text{CR}^7\text{R}^8)_n$, 或者 CR^9R^{10} 、 $\text{CR}^7\text{R}^8\text{CR}^9\text{R}^{10}$ 或 $\text{CR}^9\text{R}^{10}\text{CR}^7\text{R}^8$ 基团, 其中 n 为 0、1 或 2, R^7 和 R^8 各自独立地选自氢、卤原子或烃基, R^9 或 R^{10} 中的任意一个为氢, 另一个为吸电子基团, 或者 R^9 和 R^{10} 一起形成一个吸电子基团; 并且 R^4 和 R^5 各自独立地选自 CH 或 CR^{11} , 其中 R^{11} 为吸电子基团; 虚线表示存在或不存在的键, X^1 为 CX^2X^3 基团时与其连接的虚线键不存在, X^1 为 CX^2 基团时与其连接的虚线键存在, Y^1 为 CY^2Y^3 基团时与其连接的虚线键不存在, Y^1 为 CY^2 基团时与其连接的虚线键存在, 并且 X^2 、 X^3 、 Y^2 和 Y^3 各自独立地选自氢、氟或其它取代基; R^1 选自氢、卤原子、硝基或选择性地被官能团取代或插入的烃基; R^{12} 选自氢、卤原子、硝基、选择性地被官能团取代或插入的烃基或



离子; 将所述单体与所述物质以及选择性地与用于该单体的溶剂和引发剂中的至少一种混合以形成含有所述单体的混合物; 将预定量的含有所述单体的混合物放在预定的位置以形成所需要的形状; 以及使所述单体聚合以制得包封所述物质的

1. 一种包封物质的方法,该方法包括如下步骤:

- 提供含有子化学式 (I) 的基团的单体



其中, R^2 和 R^3 各自独立地选自 $(CR^7R^8)_n$, 或者 CR^9R^{10} 、 $CR^7R^8CR^9R^{10}$ 或 $CR^9R^{10}CR^7R^8$ 基团, 其中 n 为 0、1 或 2, R^7 和 R^8 各自独立地选自氢、卤原子或烃基, R^9 或 R^{10} 中的任意一个为氢, 另一个为吸电子基团, 或者 R^9 和 R^{10} 一起形成一个吸电子基团; 并且

R^4 和 R^5 各自独立地选自 CH 或 CR^{11} , 其中 R^{11} 为吸电子基团;

虚线表示存在或不存在键, X^1 为 CX^2X^3 基团时与其连接的虚线键不存在, X^1 为 CX^2 基团时与其连接的虚线键存在, Y^1 为 CY^2Y^3 基团时与其连接的虚线键不存在, Y^1 为 CY^2 基团时与其连接的虚线键存在, 并且 X^2 、 X^3 、 Y^2 和 Y^3 各自独立地选自氢、氟或其它取代基;

R^1 选自氢、卤原子、硝基或选择性地被官能团取代或插入的烃基;

R^{12} 选自氢、卤原子、硝基、选择性地被官能团取代或插入的烃基或 $\text{---}R^3\text{---}R^5\text{---}Y^1$;

并且

Z 为电荷为 m 的阴离子;

- 将所述单体与所述物质以及选择性地与用于该单体的溶剂和引发剂中的至少一种混合以形成含有单体的混合物;

- 将预定量的所述含有所述单体的混合物放在预定的位置, 以形成所需要的形状; 以及

- 使所述单体聚合以制得包封所述物质的具有所需形状的聚合物基体。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 将所述预定量的含有所述单体的混合物放在具有所需形状的模具中。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 将一种或多种预定量的含有所述单体的混合物以可控且可重复的方式堆积在一个或多个具有可控特性的表面, 从而使一定量含有所述单体的混合物形成所需要的形状, 使各个堆积的混合物中的所述单体聚合, 形成至少一个具有所需形状的聚合物基体, 在每个基体中包封所述物质。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法, 其中, 所述聚合物基体为尺寸大于 1mm 的胶囊。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法, 其中, 所述物质为液体。

6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中, 所述液体用作所述单体的溶剂, 将所述单体与所述液体混合使得该液体将所述单体溶解。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的方法, 其中, 所述液体含有溶解在溶剂中的一种或多种溶质。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中, 所述物质为酸。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中, 所述酸为硝酸。

10. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中, 所述酸为磷酸或柠檬酸。

11. 根据前述任意一项权利要求所述的方法, 其中, 所述物质包括极性液体。

12. 根据前述任意一项权利要求所述的方法,其中,所述单体和所述物质另外与用于所述单体的溶剂混合,其中,用于所述单体的所述溶剂为极性液体。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的方法,其中,所述极性液体为水。

14. 根据权利要求 1-4、12 或引用权利要求 12 时的 13 中任一项所述的方法,其中,所述物质为固体。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中,所述固体为离子固体。

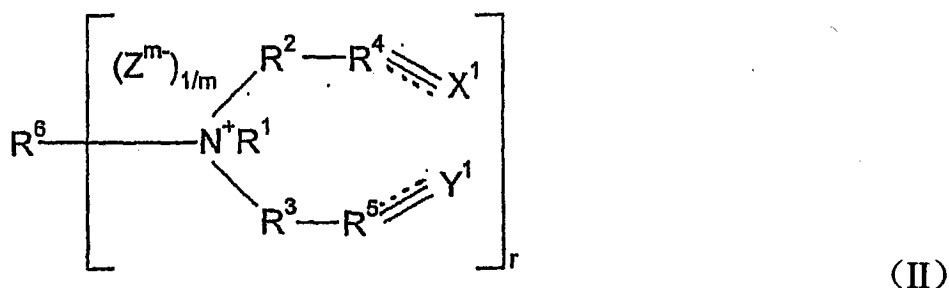
16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中,所述离子固体为连二硫酸钠。

17. 根据前述任意一项权利要求所述的方法,其中,所述物质为危险化学品,例如生物杀生剂、氧化剂、还原剂、酸或碱。

18. 根据前述任意一项权利要求所述的方法,其中,通过暴露于紫外线而使所述单体聚合。

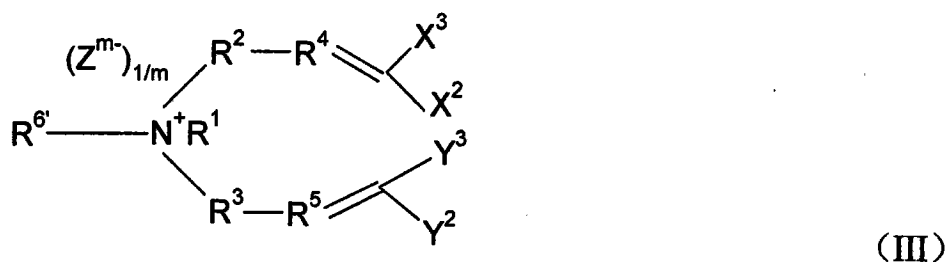
19. 根据前述任意一项权利要求所述的方法,其中, Z^m 为卤离子,优选为 Br^- 、甲苯磺酸离子、三氟甲磺酸离子、硼酸根离子、 PF_6^- 、或羧酸酯离子。

20. 根据前述任意一项权利要求所述的方法,其中,所述单体为结构 (II) 的化合物:



其中, X^1 、 Y^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和虚线键如权利要求 1 所定义, r 为 1 或更大的整数, R^6 为桥联基团,为任意取代的烃基、全卤代烷基、硅氧烷基团或酰胺。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中,所述单体为结构 (III) 的化合物:



其中, X^2 、 X^3 、 Y^2 、 Y^3 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 如权利要求 1 所定义, $R^{6'}$ 为任意取代烃基、全卤代烷基、硅氧烷基团或酰胺。

22. 根据权利要求 20 或 21 所述的方法,其中, R^6 或 $R^{6'}$ 为具有三个或更多碳原子的任意取代的烃基。

23. 根据权利要求 20 至 22 中任一项所述的方法,其中, R^6 或 $R^{6'}$ 为被官能团选择性取代或插入的直链或支链烷基。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其中, R^6 或 $R^{6'}$ 具有一至二十个碳原子,优选具有二至十二个碳原子。

25. 根据权利要求 20 至 24 中任一项所述的方法,其中, R^1 和 R^6 或 $R^{6'}$ 和与它们连接的季铵氮原子一起形成杂环结构。

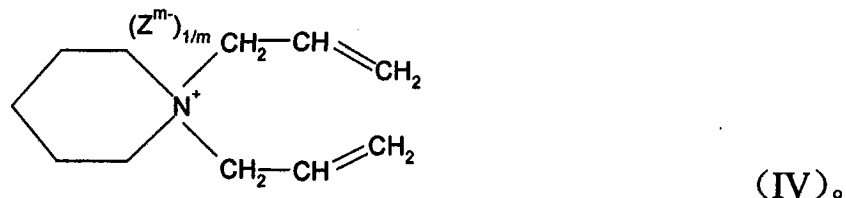
26. 根据权利要求 25 所述的方法, 其中, R^1 和 R^6 或 $R^{6'}$ 和与它们连接的季铵氮原子一起形成四至八元环的任意取代的杂环结构。

27. 根据权利要求 26 所述的方法, 其中, 所述任意取代的杂环结构为五元环。

28. 根据权利要求 26 所述的方法, 其中, 所述任意取代的杂环结构为六元环。

29. 根据权利要求 28 所述的方法, 其中, R^1 和 R^6 或 $R^{6'}$ 和与它们连接的季铵氮原子一起形成任意取代的哌啶环。

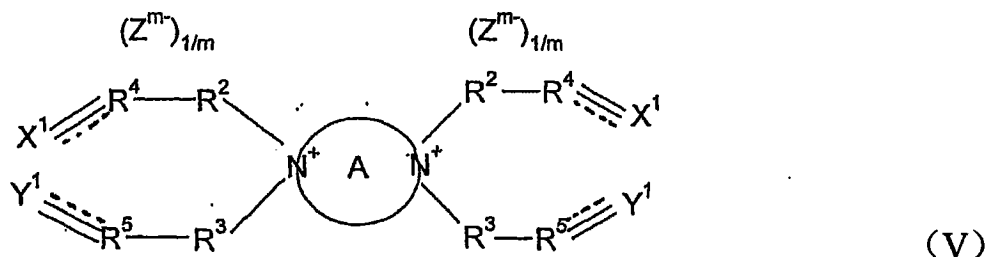
30. 根据权利要求 29 所述的方法, 其中, 所述单体为化学式 (IV) 的化合物:



31. 根据权利要求 26 至 28 中任一项所述的方法, 其中, 所述杂环结构除了含有 R^1 和 R^6 或 $R^{6'}$ 所连接的季铵 N 以外, 还含有至少一个另外的杂原子。

32. 根据权利要求 31 所述的方法, 其中, 所述杂环结构含有至少两个 N 杂原子。

33. 根据权利要求 32 所述的方法, 其中, 所述单体为化学式 (V) 的化合物:

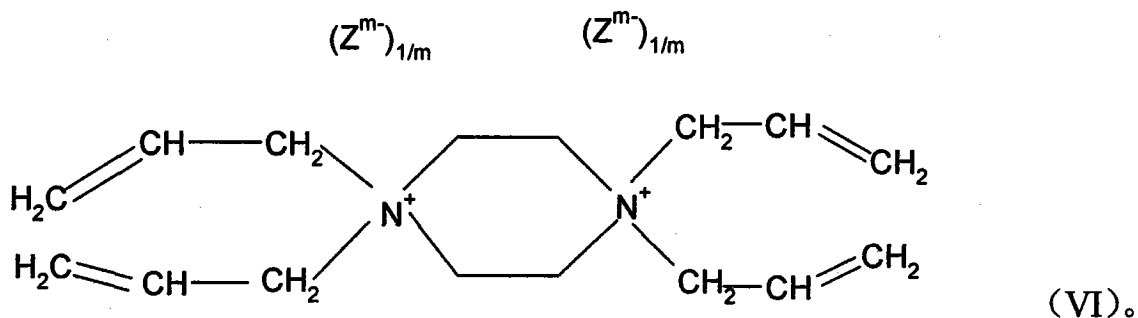


其中, A 为四元至八元的杂环, 所述两个季铵氮原子位于环中的任意适当位置。

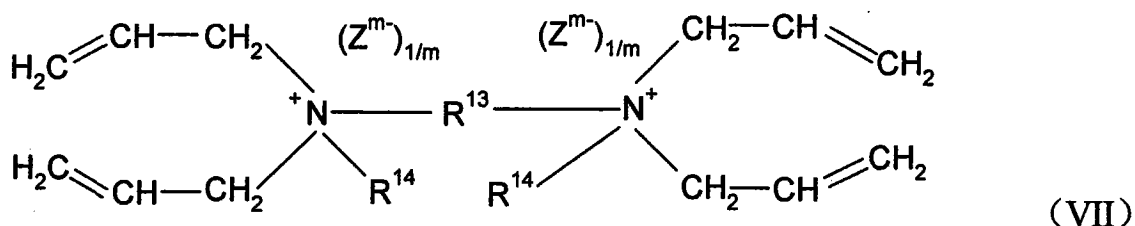
34. 根据权利要求 33 所述的方法, 其中, A 为六元环。

35. 根据权利要求 34 所述的方法, 其中, A 为任意取代的哌啶环。

36. 根据权利要求 35 所述的方法, 其中, 所述单体为化学式 (VI) 的化合物:



37. 根据权利要求 24 所述的方法, 其中, 所述单体为化学式 (VII) 的化合物:



其中, R^{13} 为直链或支链烷基, 优选具有一至二十个碳原子, 更优选具有二至十二个碳原

包封物质的方法

[0001] 本发明涉及包封物质的方法。

[0002] 微囊包封是一种公知的工艺,该工艺通过将少量气体、液体或固体包着在外壳材料中以隔离被包着的物质。胶囊的内容物可以随后通过本领域公知的各种方式释放,例如,胶囊壁的机械破裂或胶囊壁的溶解。一般地,单个胶囊的尺寸很小,仅容纳很少量的物质。同样一般地,微囊包封工艺包括将不能混溶的液相混合,即,极性相和非极性相,从而开始进行微囊包封。尽管在申请人的早期国际专利申请 WO 2007/012860 中公开了一种能够包封极性物质(特别是水)的体系,但是用来包封的大部分活性物质是指非极性材料。

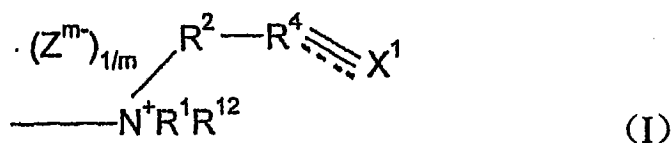
[0003] 本发明的发明人意识到需要一种能够提供包封更多所需物质的更大的胶囊技术。此外,本发明的发明人意识到希望能够容易地生产所需尺寸和/或形状的胶囊。如果说采用常规的微囊包封技术根本不可能实现这一点的话,那么这也是不容易实现的。在常规的微囊包封技术中,生产的微胶囊的尺寸主要由所采用的微囊包封系统的物理化学性质决定。此外,本发明的发明人还意识到若能不需要存在两相极性/非极性体系是很理想和方便的。

[0004] 在至少一些实施方式中,本发明解决了上述问题和愿望。

[0005] 根据本发明,提供了一种包封物质的方法,该方法包括如下步骤:

[0006] - 提供含有如下子化学式(I)的基团的单体

[0007]



[0008] 其中, R^2 和 R^3 各自独立地选自 $(CR^7R^8)_n$,或者 CR^9R^{10} 、 $CR^7R^8CR^9R^{10}$ 或 $CR^9R^{10}CR^7R^8$ 基团,其中 n 为0、1或2, R^7 和 R^8 各自独立地选自氢、卤原子或烃基, R^9 或 R^{10} 中的任意一个为氢,另一个为吸电子基团,或者 R^9 和 R^{10} 一起形成一个吸电子基团;并且

[0009] R^4 和 R^5 各自独立地选自CH或 CR^{11} ,其中 R^{11} 为吸电子基团;

[0010] 虚线表示存在或不存在键, X^1 为 CX^2X^3 基团时与其连接的虚线键不存在, X^1 为 CX^2 基团时与其连接的虚线键存在, Y^1 为 CY^2Y^3 基团时与其连接的虚线键不存在, Y^1 为 CY^2 基团时与其连接的虚线键存在,并且 X^2 、 X^3 、 Y^2 和 Y^3 各自独立地选自氢、氟或其它取代基;

[0011] R^1 选自氢、卤原子、硝基或选择性地被官能团取代或插入的烃基;

[0012] R^{12} 选自氢、卤原子、硝基、选择性地被官能团取代或插入的烃基或 $\text{---}R^3\text{---}R^5\text{---}Y^1$,并且

[0013] Z 为电荷为 m 的阴离子;

[0014] - 将所述单体与所述物质以及选择性地与用于该单体的溶剂和引发剂中至少一种混合以形成含有所述单体的混合物;

[0015] - 将预定量的含有所述单体的混合物放在预定的位置,以形成所需要的形状;以及

[0016] - 使所述单体聚合以制得包封所述物质的具有所需形状 of 的聚合物基体。

[0017] 通过这种方法可以制得基本上具有预定尺寸和 / 或形状的容纳感兴趣物质的大的聚合物基体。不需要采用两相极性 / 非极性液态体系进行包封,而在本发明的一种优选的实施方式中采用单相体系。

[0018] 将国际公开 WO 00/06610、WO 00/06533、WO 00/06658、WO 01/40874、WO 01/74919 和 WO 2007/012860 的内容引入本文作为参考,其中公开了二烯型聚合物、相应的单体以及制备该聚合物和单体的方法。国际公开 WO 01/74919 还公开了由含有一个乙烯型基团的季铵类形成的聚合物。但是,这些公开并没有暗示可以用于本发明所述类型的包封。

[0019] 当使用用于所述单体的溶剂时,该溶剂起到溶解单体的作用,而当单体不是液态且待包封的物质不能溶解该单体时特别需要使用溶剂。

[0020] 有利地,将预定量的含有单体的混合物放在具有所需形状 of 的模具中。随后所述单体聚合形成形状基本上与该模具相对应的聚合物基体。

[0021] 在另一种优选的实施方式中,将一种或多种预定量的含有单体的混合物以可控且可重复的方式堆积在一个或多个具有可控特性的表面,从而使一定量的含有单体的混合物形成所需要的形状,使各个堆积的混合物中的单体聚合,形成至少一个具有所需形状 of 的聚合物基体,在每个基体中包封所述物质。

[0022] 可以将预定量含有所述单体的混合物堆积并选择性地在一个表面上铺展开从而可以形成聚合物基体的膜。或者,可以将大量预定量含有所述单体的混合物分别堆积在一个表面的不连续的地方,从而形成大量具有所需形状 of 的聚合物基体。所述表面可以包括选择性地经过表面处理(例如硅烷处理)的玻璃基底。

[0023] 可以对该聚合物基体进行热处理。

[0024] 该聚合物基体可以为尺寸大于 1mm 的胶囊。这被理解为是指沿三个互相垂直的轴的尺寸均大于 1mm 的“三维”基体。尽管可以制成更大尺寸的胶囊(例如 5mm 或更大),但可以更优选地制成尺寸为 1-3mm 的胶囊。也可以制成尺寸小于 1mm 的胶囊。

[0025] 在一些优选的实施方式中,所述物质为液体。有利地,该液体可以用作所述单体的溶剂,将单体与所述液体混合使得该液体将所述单体溶解。

[0026] 应理解的是,在所述物质为液体的实施方式中,所述物质可以为纯的液体,或者该液体可以含有溶解在溶剂中的一种或多种溶质。在后面的情况下,所述物质可以为酸,例如硝酸、磷酸或柠檬酸。在所述物质为酸的实施方式中,优选地, R^1 和 R^{12} 不是氢,使得该单体和聚合物基本上为中性的。

[0027] 有利地,所述物质包括极性液体。

[0028] 此外,或者,所述单体和所述物质可以另外与用于该单体的溶剂混合,其中,所述用于单体的溶剂为极性液体。

[0029] 优选地,所述极性液体为水,但也可以使用其它极性液体,例如二甲基亚砷(DMSO)。

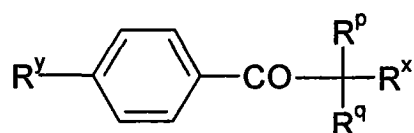
[0030] 在另一种优选的实施方式中,所述物质为固体。所述物质可以为离子固体,例如连二硫酸钠。在所述物质为固体的实施方式中,在将所述单体与该物质混合以形成含有所述单体的混合物时,可以特别有利地使用至少一种用于所述单体的溶剂,特别是当所述单体也是固体时。

[0031] 本发明可以用于包封各种各样的物质。本发明的一个优点是可以用于包封危险物质,从而以安全的方式运送危险物质。因此,该物质可以为危险化学品,例如生物杀生剂、氧化剂、还原剂、酸或碱。

[0032] 在优选的实施方式中,所述物质可以通过至少部分地溶解所述聚合物而从所述聚合物基体中释放出来。可以通过与极性液体接触将所述聚合物溶解,优选的极性液体为水。有利的是,可以由包括能够被水溶解的基化学式(I)的基团的单体制得聚合物。

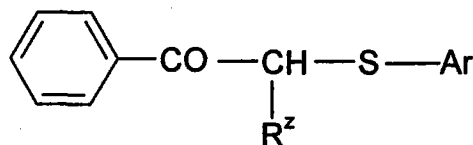
[0033] 优选地,通过暴露于紫外线而使所述单体聚合。其它可选择的聚合方法包括加热(可以为红外线的形式),而需要在引发剂的存在下通过应用其它种类的引发剂(例如化学引发剂)或者通过使用电子束引发。如本领域所理解的,此处所使用的表达“化学引发剂”是指能够引发聚合反应的化合物,例如自由基引发剂和离子引发剂,例如阳离子或阴离子引发剂。在通过暴露于紫外线使单体聚合的优选的实施方式中,聚合可以自发地进行或者在适当的引发剂的存在下进行。适当的引发剂的例子包括:2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、芳香酮,例如二苯甲酮,特别是苯乙酮;氯化苯乙酮,例如二-或三-氯苯乙酮;二烷氧基苯乙酮,例如二甲氧基苯乙酮(以“Irgacure 651”的商品名出售),二烷基羟基苯乙酮,例如二甲基羟基苯乙酮(以“Darocure 1173”的商品名出售),取代的二烷基羟基苯乙酮烷基醚,例如下面的化学式所表示的化合物:

[0034]



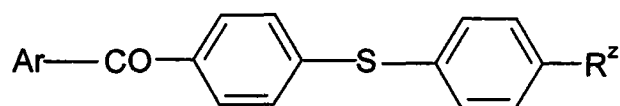
[0035] 其中, R^y 为烷基,特别是 2,2-二甲基乙基, R^x 为羟基或卤原子(例如氯), R^p 和 R^q 各自独立地选自烷基或卤原子(例如氯)(例子为以“Darocure 1116”和“Trigonal P1”的商品名出售的产品);1-苯甲酰环己醇-2(以“Irgacure 184”的商品名出售);苯偶姻或其衍生物,例如苯偶姻乙酸酯、苯偶姻烷基醚,特别是苯偶姻丁基醚,二烷氧基苯偶姻,例如二甲氧基苯偶姻或脱氧苯偶姻;二苄基酮;酰基肟(acyloxime)酯,例如酰基肟的甲基或乙基酯(以“Quantaqure PDO”的商品名出售);酰基膦氧化物,酰基磷酸酯,例如二烷基酰基磷酸酯,酮硫化物(ketosulphide),例如如下化学式:

[0036]



[0037] 其中, R^z 为烷基, Ar 为芳基;二苯甲酰二硫,例如 4,4'-二烷基苯甲酰二硫;二苯基二硫代碳酸酯;二苯甲酮;4,4'-二(N,N-二烷基氨基)二苯甲酮;苄酮;噻吨酮;苯偶酰;或如下化学式的化合物:

[0038]



[0039] 其中, Ar 为芳基,例如苯基; R^z 为烷基,例如甲基(以“Speedcure BMDS”的商品名

出售)。

[0040] 此处所使用的术语“烷基”是指直链或支链烷基,适当地含有最多 20 个碳原子,优选为最多 6 个碳原子。术语“烯基”和“炔基”是指不饱和的直链或支链,含有例如 2-20 个碳原子,例如含有 2-6 个碳原子。链可以分别包括一个或多个双键或三键。此外,术语“芳基”是指芳香基团,例如苯基或萘基。

[0041] 术语“烃基”是指含有碳原子和氢原子的任何结构。例如,可以为烷基、烯基、炔基、芳基(例如苯基或萘基)、芳基烷基、环烷基、环烯基或环炔基。适宜地,所述烃基可以含有最多 20 个碳原子,优选为最多 10 个碳原子。术语“杂环”包括芳香或非芳香环,例如含有 4-20 个环原子,优选为 5-10 个环原子,其中至少一个原子为杂原子,例如氧、硫或氮。这种基团的例子包括呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡咯烷基、咪唑基、三唑基、噻唑基、四唑基、噁唑基、异噁唑基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、三嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、苯并噻唑基、苯并噁唑基、苯并噻吩基或苯并呋喃基。

[0042] 术语“官能团”是指反应性基团,例如卤原子、氰基、硝基、氧基(oxo)、 $C(O)_nR^a$ 、 OR^a 、 $S(O)_tR^a$ 、 NR^bR^c 、 $OC(O)NR^bR^c$ 、 $C(O)NR^bR^c$ 、 $OC(O)NR^bR^c$ 、 $-NR^7C(O)_nR^6$ 、 $-NR^aCONR^bR^c$ 、 $-C=NOR^a$ 、 $-N=CR^bR^c$ 、 $S(O)_tNR^bR^c$ 、 $C(S)_nR^a$ 、 $C(S)OR^a$ 、 $C(S)NR^bR^c$ 或 $-NR^bS(O)_tR^a$, 其中 R^a 、 R^b 和 R^c 各自独立地选自氢或者任意取代的烃基,或者 R^b 和 R^c 一起形成任意取代的环,该环还任意地含有杂原子,例如 $S(O)_2$ 、氧和氮, n 为 1 或 2 的整数, t 为 0 或 1-3 的整数。特别地,所述官能团为例如卤原子、氰基、硝基、氧基(oxo)、 $C(O)_nR^a$ 、 OR^a 、 $S(O)_tR^a$ 、 NR^bR^c 、 $OC(O)NR^bR^c$ 、 $C(O)NR^bR^c$ 、 $OC(O)NR^bR^c$ 、 $-NR^7C(O)_nR^6$ 、 $-NR^aCONR^bR^c$ 、 $-NR^aCSNR^bR^c$ 、 $C=NOR^a$ 、 $-N=CR^bR^c$ 、 $S(O)_tNR^bR^c$ 或 $-NR^bS(O)_tR^a$ 的基团,其中, R^a 、 R^b 和 R^c , n 和 t 如上面所定义。

[0043] 此处所用的术语“杂原子”是指非碳原子,例如氧、氮或硫原子。当存在氮原子时,它们一般作为氨基的组成部分存在,以便被例如氢或烷基取代。

[0044] 术语“酰胺”一般被理解是指化学式 $C(O)NR^aR^b$ 的基团,其中, R^a 和 R^b 为氢或任意取代的烃基。同样地,术语“磺酰胺”是指化学式 $S(O)_2NR^aR^b$ 的基团。合适的基团 R^a 包括氢或甲基,特别是氢。

[0045] 所有吸电子基团性能或用于所有特别情况的附加到胺部分的基团的性质取决于它与需要它活化的双键的相对位置,以及该化合物中的所有其它官能团的性质。术语“吸电子基团”的范围包括原子取代基,例如卤原子,例如氟、氯和溴,以及分子取代基,例如腈基、三氟甲基、酰基(例如乙酰基、硝基或羰基)。

[0046] 当 R^{11} 为吸电子基团时,可以为酰基,例如乙酰基、腈基或硝基。

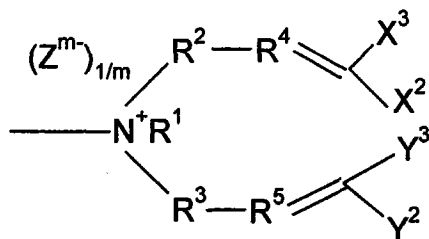
[0047] 优选地, R^7 和 R^8 各自独立地选自氟、氯或烷基或 H。当为烷基时,最优选为甲基。

[0048] 优选地, X^2 、 X^3 、 Y^2 和 Y^3 全部为氢。

[0049] 或者, X^2 、 X^3 、 Y^2 和 Y^3 中的至少一个或者可能全部可以为除氢或氟以外的取代基,在这种情况下,优选为 X^2 、 X^3 、 Y^2 和 Y^3 中的至少一个或者可能全部为任意取代的烃基。在这种实施方式中,优选为 X^2 、 X^3 、 Y^2 和 Y^3 中的至少一个更优选为全部为任意取代的烷基。特别优选的例子为 C_1 - C_4 烷基,特别是甲基或乙基。或者, X^2 、 X^3 、 Y^2 和 Y^3 中的至少一个更优选为全部为芳基和/或杂环,例如吡啶基、嘧啶基,或者含有吡啶或嘧啶的基团。

[0050] 在优选的实施方式中, X^1 和 Y^1 分别为 CX^2X^3 和 CY^1Y^2 基团,并且虚线表示不存在键。因而优选的化合物如子化学式 (IA) 所示:

[0051]



(IA)

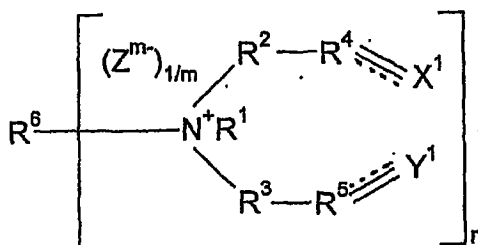
[0052] 其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X^2 、 X^3 、 Y^2 和 Y^3 如上面所定义。

[0053] 当子化学式 (I) 中的虚线键存在时, 得到的聚合物则含有聚乙炔链。这样能产生共轭体系, 因而能得到传导性聚合物。

[0054] 优选的阴离子 Z^m 为卤离子 (优选为 Br^-)、甲苯磺酸离子、三氟甲磺酸离子、硼酸根离子、 PF_6^- 或羧酸酯离子。

[0055] 用于本发明方法的化合物优选为结构 (II) 的化合物:

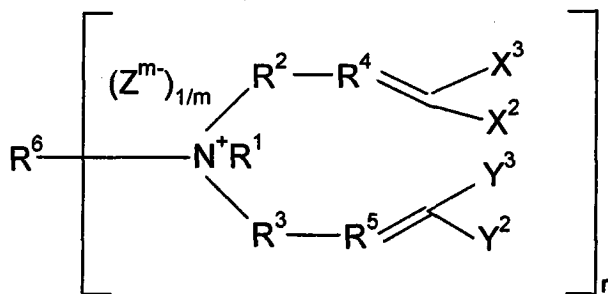
[0056]



(II)

[0057] 特别是结构 (IIA) 的化合物:

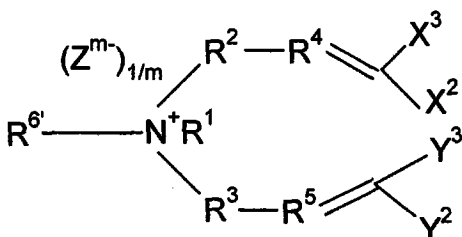
[0058]



(IIA)

[0059] 其中, X^1 、 X^2 、 X^3 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和虚线键与上面化学式 (I) 中的定义相同, r 为 1 或更大的整数, R^6 为桥联基团, 为任意取代的烃基、全卤代烷基、硅氧烷基团或酰胺。[0060] 当化学式 (II) 和 (IIA) 的化合物中的 r 为 1 时, 可以根据基团 R^6 的性质将化合物聚合形成各种聚合物类型。优选其中的 r 为 1 或 2 的实施方式。其中的 r 为 1 的单体可以表示为结构 (III):

[0061]



(III)

[0062] 其中, X^2 、 X^3 、 Y^2 、 Y^3 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 与上面化学式 (I) 中的定义相同, $R^{6'}$ 为任意取代烷基、全卤代烷基、硅氧烷基团或酰胺。

[0063] 当化学式 (II) 的化合物中的 r 大于 1 时, 聚合可以得到聚合物网络。特别的例子为如上所定义的式 (II) 化合物, 其中 R^6 为桥联基团, r 为 2 或更大的整数, 例如为 2-8, 优选为 2-4。

[0064] 在将这些化合物聚合时形成网络, 所述网络的性质可以通过 R^6 基团的具体性质、存在的链终止剂的量以及所采用的聚合条件选择性决定。可以在 WO 00/06610 中找到桥联基团的例子。

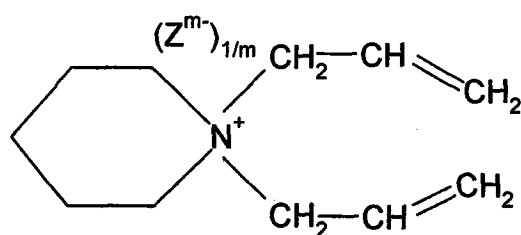
[0065] R^6 或 $R^{6'}$ 可以为具有三个或更多碳原子的任意取代的烷基。

[0066] R^6 或 $R^{6'}$ 可以为被官能团选择性取代或插入的直链或支链烷基。 R^6 或 $R^{6'}$ 可以具有一至二十个碳原子, 优选具有二至十二个碳原子。为了避免不确定, 此处所用的术语“具有 x 至 y 个碳原子”是指 x 至 y 个碳原子的范围, 包括具有 x 个碳原子的实施方式和具有 y 个碳原子的实施方式。

[0067] 在优选的实施方式中, R^1 和 R^6 或 $R^{6'}$ 和与它们连接的季铵氮原子一起形成杂环结构。优选地, R^1 和 R^6 或 $R^{6'}$ 和与它们连接的季铵氮原子一起形成四至八元环的任意取代的杂环结构。所述任意取代的杂环结构可以为五元环或六元环。最优选地, R^6 或 $R^{6'}$ 和与它们连接的季铵氮原子一起形成任意取代的哌啶环。由这些单体形成的聚合物基体特别适用于包封酸, 因为它们可以稳定存在很长时间。另外的优点是由于在季铵氮上不存在 H^+ , 这些单体和聚合物倾向于中性。US3912693 公开了制备这种 R^1 和 R^6 或 $R^{6'}$ 和与它们连接的季铵氮原子一起形成杂环结构的类型的聚合单体的方法, 将该内容引入此处作为参考。但是, 该公开并未暗示可以用于本发明所述类型的包封。

[0068] 所述单体为化学式 (IV) 的化合物:

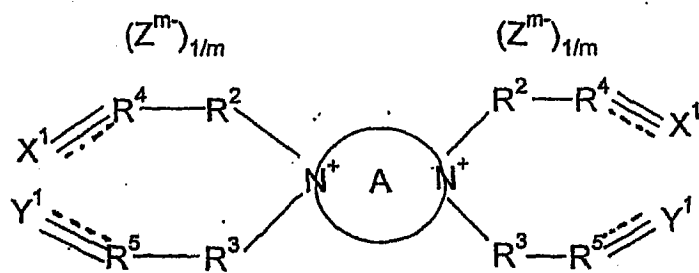
[0069]



(IV)。

[0070] 所述杂环结构除了含有 R^1 和 R^6 或 $R^{6'}$ 所连接的季铵 N 以外, 还可以含有至少一个另外的杂原子。所述另外的杂原子可以为 N、O 或 S。优选地, 所述杂环结构含有至少两个 N 杂原子, 在这种情况下, 所述单体为化学式 (V) 的化合物:

[0071]

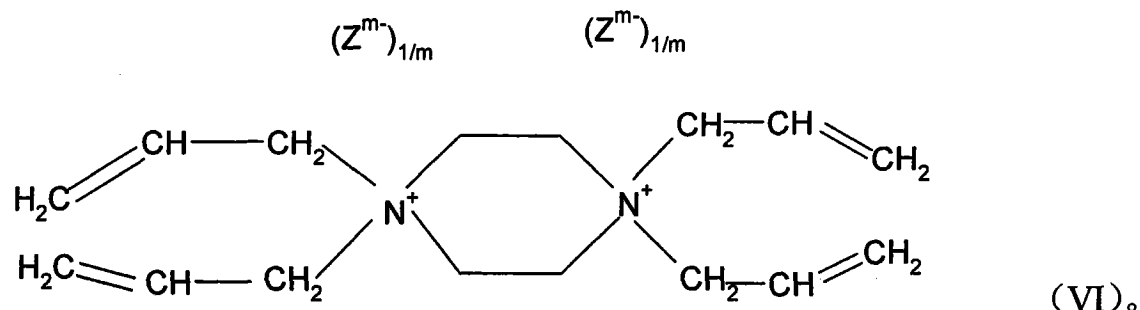


(V)

[0072] 其中, A 为四元至八元的杂环, 所述季铵氮原子位于环中的任意适当的一对位置。优选地, A 为五元杂环或六元杂环。在 A 为六元杂环的实施方式中, 该环可以为 1,2,1,3 或 1,4N 取代的环。

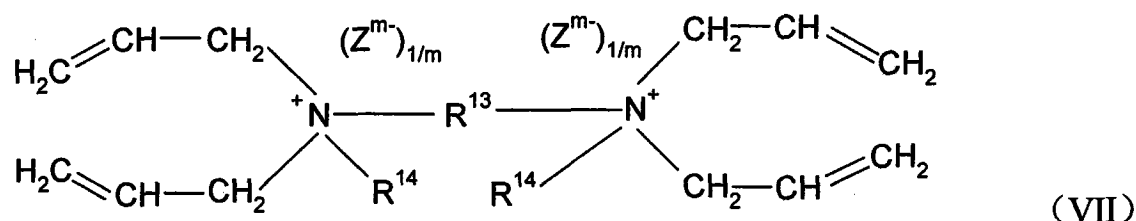
[0073] 有利地, A 为任意取代的哌啶环。所述单体可以为化学式 (VI) 的化合物:

[0074]



[0075] 在另外的优选的实施方式中, 所述单体为化学式 (VII) 的化合物:

[0076]

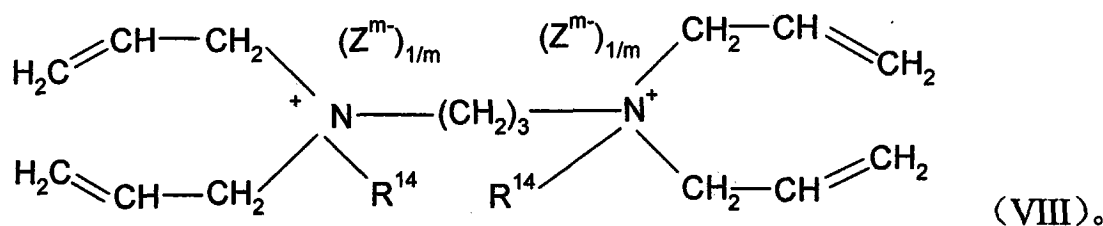


[0077] 其中, R^{13} 为直链或支链烷基, 优选具有一至二十个碳原子, 更优选具有二至十二个碳原子; 并且

[0078] R^{14} 为氢或直链或支链烷基, 优选具有一至五个碳原子, 更优选为甲基或乙基。

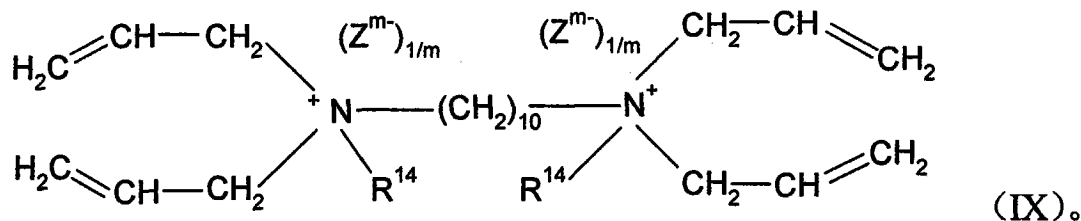
[0079] 在一种优选的实施方式中, 所述单体为化学式 (VIII) 的化合物:

[0080]



[0081] 在另一种优选的实施方式中, 所述单体为化学式 (IX) 的化合物:

[0082]



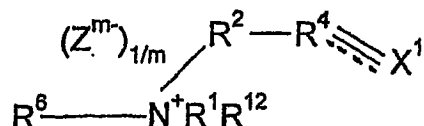
[0083] 在所述式 (VIII) 和 (IX) 的化合物中, 优选地, R^{14} 为甲基。

[0084] 最优选地, Z^{m-} 为 Br^- 。当包封酸 (例如硝酸) 时, 该阴离子特别有用, 因为它可以赋予制得的聚合物稳定性。甲苯磺酸阴离子和三氟甲磺酸阴离子在酸性介质中也是稳定的, 因此在包封酸时, 它们也是优选的 Z^{m-} 的实施方式。

[0085] R¹ 可以为氢、烷基（优选为具有少于 3 个碳原子的烷基，最优选为甲基）或 $\text{—R}^{15}\text{—R}^{16}\text{—}\text{Z}^1$ ，其中 R¹⁵ 和 R¹⁶ 各自独立地选自 (CR⁷R⁸)_n、或 CR⁹R¹⁰、CR⁷R⁸CR⁹R¹⁰ 或 CR⁹R¹⁰CR⁷R⁸ 基团，其中 n 为 0、1 或 2，R⁷ 和 R⁸ 各自独立地选自氢、卤原子或烃基，并且 R⁹ 或 R¹⁰ 中的任一个为氢，另一个为吸电子基团，或者 R⁹ 和 R¹⁰ 一起形成一个吸电子基团；虚线表示存在或不存在键，Z¹ 为 CZ²Z³ 基团时它所连接的虚线键不存在，或者为 CZ² 基团时它所连接的虚线键存在，Z² 和 Z³ 各自独立地选自氢、氟或其它取代基。

[0086] 在 R^{12} 不是 $-R^3-R^5=Y^1$ 的实施方式中, 所述单体优选为具有如下化学式:

[0087]



[0088] 其中, R^6 如前面所定义, 并且可以为前面定义的 $R^{6'}$ 基团。

[0089] 可以在将单体聚合的步骤中制得均聚物。

[0090] 或者,可以在将单体聚合的步骤中制得共聚物,所述单体与不同的单体单元混合。该具有不同单体单元的共聚用单体可以包括子化学式(I)的基团。该共聚用单体可以具有任何上述的化学式。或者,该共聚用单体可以为不同种类的化合物。所述单体可以与交联剂共聚。所述交联剂可以为上述化学式(VII)的化合物,优选为上述化学式(VIII)或(IX)的化合物。

[0091] 优选地,包封在由共聚物形成的聚合物基体中的物质通过至少部分地溶解该聚合物而释放。该共聚物可以全部溶解,或部分聚合物基体可以溶解以释放该物质。在后一种情况下,可以预期,该聚合物基体可以保持足够的结构完整性,从而可以在经过足够的时间使所需量的物质释放之后将其从释放地点移走。在所述物质释放过程中该聚合物基体的溶解程度是可以改变的,例如通过在制备含有单体的混合物时改变所使用的交联剂的浓度。

[0092] 据信,其中 R^1 和 R^6 或 $R^{6'}$ 和与它们连接的季铵氮原子一起形成杂环结构的至少一些单体本身是新颖的,同样由它们形成的聚合物也是新颖的。因此,在本发明的另外方面提供了上述类型的化合物,其中, R^1 和 R^6 或 $R^{6'}$ 和与它们连接的季铵氮原子一起形成杂环结构,以及由这些化合物形成的聚合物。在本发明的另外方面,提供了制备所述化合物的方法以及制备所述聚合物的方法。尽管本领域技术人员可能认为在本发明的这些方面所述聚合对于包封物质的方法来说是不必要的,但是此处是对这些方法的一般性描述。当然,所述聚合可以指一般的聚合步骤,例如在不存在待包封在该聚合物中的物质的情况下在聚合步骤中而制得聚合物。可以在国际公开 WO 00/06610、WO 00/06533 和 WO 00/06658 中找到关于可以应用于 R^1 和 R^6 或 $R^{6'}$ 和与它们连接的季铵氮原子一起形成杂环结构的类型的化合物的聚合方法的详细内容。

[0093] 虽然上面对本发明进行了描述,但是本发明还包括上述特征或下面的说明书、附图或权利要求中的特征的创造性组合或子组合。

[0094] 下面将结合附图对本发明方法的实施方式进行描述,其中:

[0095] 图1为本发明的(a)第一种方法、(b)第二种方法和(c)第三种方法的示意图；

[0096] 图 2 表示加入含有连二亚硫酸钠的膜之后 pH 值的变化;以及

[0097] 图 3 表示加入含有硝酸的球团之后 pH 值的变化。

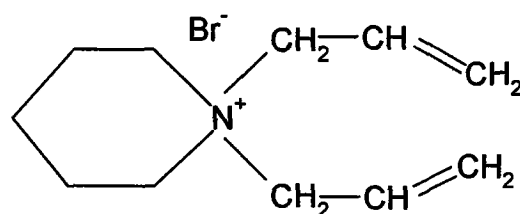
[0098] 图 1 表示了本发明的三种实施方式。在这三种情况中,使用此处将进一步说明的技术制备含有单体的混合物 10。在图 1(a) 表示的第一种实施方式中,将已知量的含有单体的混合物 10 堆积在表面 12 上并用涂布器 14 将其铺展开形成薄膜 16。在图 1(b) 表示的第二种实施方式中,将预定量的含有单体的混合物 10 堆积在表面 12 上形成不连续的小滴 17 并保留在原地,即不进行涂布。在图 1(c) 表示的第三种实施方式中,将含有单体的混合物 10 加入到模具 18 中。在这三种情况中,当含有单体的混合物以其最终的堆放状态存在时,被暴露在引发单体聚合的紫外线中。在第一种实施方式的情况中,紫外线处理得到包封所述物质的聚合物膜 20。在第二种和第三种实施方式中,紫外线聚合分别得到离散的胶囊 22、24。

[0099] 实施例 1

[0100] N,N-二烯丙基哌啶溴化铵 (1) 的合成

[0101] 目标分子 1 如下所示:

[0102]



1

[0103] 在监控温度并回流的条件下,向置于 1 升的三颈烧瓶中的 1,5-二溴戊烷 (97%, Aldrich, 150g)、碳酸钾 (99%, 180g) 和乙醇 (99+%, 100ml) 的混合物中加入二烯丙基胺 (99%, Aldrich, 65g)。在加热至回流后,从 70°C 开始反应进行得非常快。使反应在回流下进行 1 小时,然后冷却到室温放置 18 小时。

[0104] 加入二氯甲烷 (GPR, 100ml),将碳酸钾过滤掉,然后将得到的液体与水 (300ml) 混合。然后加入二甲苯 (100ml),将该含有产品的水溶液充分混合,以从产品中除去黄色油状杂质。用正己烷重复上述操作,之后在减压除去水,得到乳白色固态产品 (产率约 70%)。

[0105] 实施例 2

[0106] 连二亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 从 N,N-二烯丙基哌啶溴化铵聚合物的膜内释放到水中

[0107] 通过将单体 1 (2.0g) 溶解在水 (0.50g, 自来水, pH ~ 7.6) 中,然后加入 CibaIrgacure 184 光引发剂 (2% w/w CPQ) 充分溶解并混合制得单体配方。然后向该溶液中加入细粉状的连二亚硫酸钠 (0.60g) 并充分混合。

[0108] 然后用手动 K-bar 涂布机将该单体配方涂布在玻璃基底上制成薄膜 (厚度约为 1mm)。在聚焦的 Fe 掺杂的 Hg 灯 (FusionUV F300S, 120W/cm) 下以 2m/min 的速度硬化三次。

[0109] 将制得的淡黄色膜整个从玻璃上取下,在 20°C 下,在持续搅拌下放入含有 50ml 自来水的小烧杯中。在该膜溶于水的过程中,实时监测 pH 值。进行对照实验:用如上所述同样的条件将连二亚硫酸钠粉末 (0.60g) 放入水中并实时监测 pH 值。进行另外的对照实验:如上所述地制备薄膜,但使用的配方不含有连二亚硫酸钠。这些实验的结果列于图 2,其中,数据点 30 表示由该聚合物/连二亚硫酸钠膜得到的 pH 值,数据点 32 表示由不含有连二亚硫酸钠的聚合物膜得到的 pH 值,数据点 34 表示由水中的连二亚硫酸钠得到的 pH 值。

[0110] 含有连二亚硫酸钠的膜和连二亚硫酸钠对照均表现出 30 分钟以上充分溶解在水

中。该聚合物膜表现出连二亚硫酸钠的稍微定相的释放,这可以通过改变单体和连二亚硫酸钠的比例改变释放特性。

[0111] 实施例 3

[0112] 硝酸从 N,N'-二烯丙基哌啶溴化铵聚合物的小球内释放到水中

[0113] 通过将单体 1 (2.5g) 溶解在稀释的硝酸 (0.87g35wt% 的水溶液) 中,然后加入 Ciba Irgacure 184 光引发剂 (相对于单体 3% w/w) 充分溶解并混合制得单体配方。

[0114] 然后将该溶液转移到针式注射器中,以直径为 2-3mm 小球的形式堆积在“无粘性的”硅烷 (Repelcote(VS), BDH) 处理过的玻璃板上。用 Ga 掺杂的 Hg 灯 (120W/cm, Fusion UV300S) 以 1.5m/min 的速度使该玻璃板的上表面在灯下通过两次,并使该玻璃板的下表面通过两次,以使这些滴状物硬化。

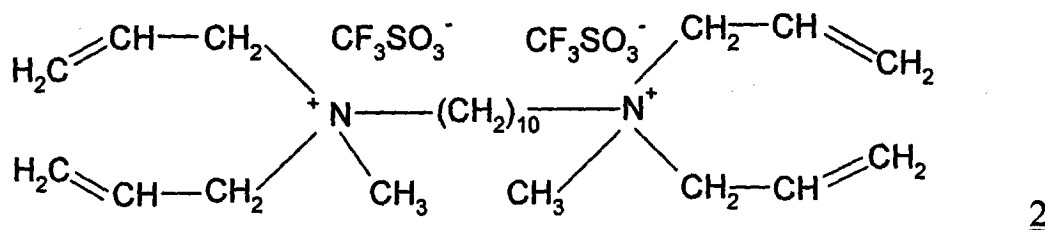
[0115] 形成了固态的小球,然后将其置于烘箱中在 70°C 下进一步干燥 60 分钟。该干燥步骤除去了小球中约 20 重量%的水。然后通过轻轻地刮玻璃的表面将干燥的小球从玻璃上取下。在 20°C 下,在持续搅拌下将这些小球的一部分 (0.714g) 放入含有 50ml 自来水的小烧杯中,并用 pH 计实时监测 pH 值。作为对照实验:在同样的条件下监测与加入到小球中的量相同量的硝酸的 pH 值随时间的变化。这些实验的结果列于图 3,其中,数据点 40 表示由该聚合物/硝酸小球得到的 pH 值,数据点 42 表示由单独的硝酸得到的 pH 值。这些小球表现出很快释放所有装载的硝酸,在约 45 秒前就达到了 pH 值为 2。与直接加入硝酸相比,这些小球表现出稍微定相的释放,这可以通过改变单体和使用的硝酸的比例改变释放特性。

[0116] 实施例 4

[0117] N,N,N',N'-四烯丙基癸烷-1,10-二甲基三氟甲磺酸铵 (2) 的合成

[0118] 目标分子如下所示:

[0119]



[0120] 将二烯丙胺 (99%, 70g, 0.72 摩尔)、1,10-二溴癸烷 (97%, 100g, 0.33 摩尔) 和碳酸钾 (99% + 干燥的, 200g, 0.69 摩尔) 加入到含有乙醇 (100ml) 的反应容器中,回流 96 小时。将反应混合物冷却后,加入二氯甲烷 (50ml),然后将该混合物过滤除去碳酸钾和其它盐。通过旋转蒸发除去溶剂和过量的二烯丙胺,得到黄色油,使用二氧化硅 (60 Å) 和二氯甲烷作为洗脱液通过柱色谱法纯化该油。减压除去二氯甲烷得到浅黄色油状 N,N,N',N'-四烯丙基癸烷-1,10-二胺中间体。产率约为 75%。

[0121] 将 N,N,N',N'-四烯丙基癸烷-1,10-二胺中间体 (33.26g, 100 毫摩尔) 加入到二氯甲烷 (干燥的, 230g, 2.7 摩尔) 中,然后加入到反应烧瓶中并加热至回流。然后在 60 分钟内滴加三氟代甲磺酸甲酯 (> 98%, 37.09g, 226 毫摩尔),再保持回流 3 小时。减压除去二氯甲烷后,得到 N,N,N',N'-四烯丙基癸烷-1,10-二甲基三氟甲磺酸铵乳白色固体。

[0122] 实施例 5

[0123] 硝酸从 N,N'-二烯丙基哌啶溴化物 /N,N,N',N'-四烯丙基癸烷-1,10-二甲基三

氟甲磺酸铵共聚物的小球内释放到水中

[0124] 将 N,N-二烯丙基哌啶溴化物 (1.50g) 和 N,N,N',N'-四烯丙基癸烷-1,10-二甲基三氟甲磺酸铵 (0.50g) 加入到硝酸 (35wt%, 0.70g) 中, 缓缓加热到 40℃ 充分混合得到粘稠的溶液。待溶液冷却后, 加入 Irgacure 2022 (3% w/w 单体), 充分搅拌该溶液几分钟。

[0125] 将该溶液转移到注射器中, 在疏水性硅氧烷处理过的玻璃板 (Repelcote (VS) BDH) 上滴加; 每个液滴的直径约为 1mm-3mm。然后使该玻璃板在紫外灯 (FusionUVF300S, Ga 掺杂的灯, 120W/cm, 1.5m/min) 下通过两次, 然后置于烘箱中在 90℃ 下干燥 1 小时, 使小球不完全干燥形成橡胶状固体。

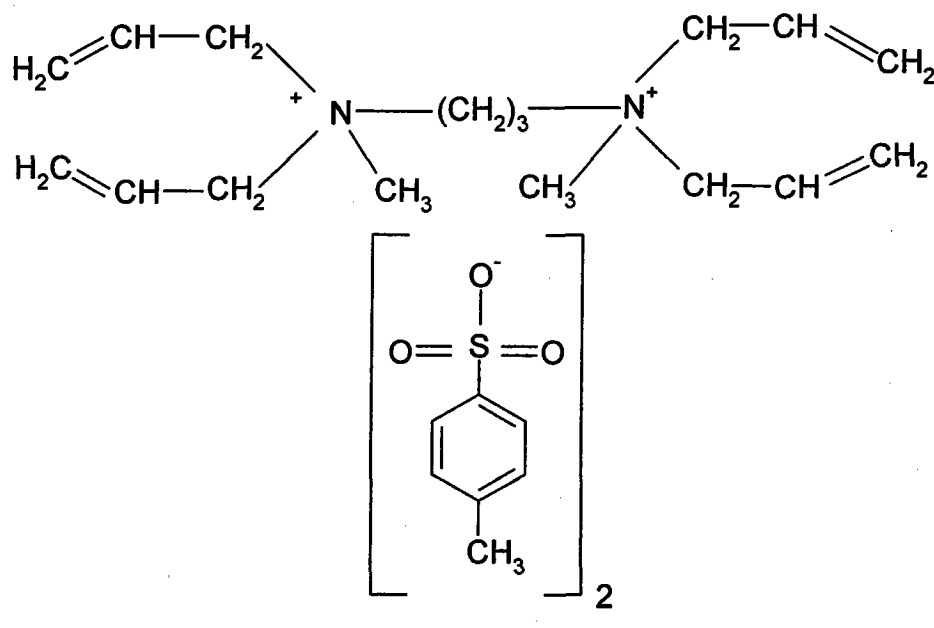
[0126] 在偶尔搅拌下将制得的 0.1g 小球加入到自来水 (pH 约 7.6, 10ml, 20℃) 中。四分钟后 pH 逐渐降低到 pH 值为 3.6, 10 分钟后 pH 值为 3.2, 表明所有装载的酸已经从小球中释放出来了。观察到这些小球的尺寸或外形几乎没有变化。将由这些小球产生的酸性溶液滤过, 除去水后得到 0.022g 蒸发残留物, 说明在释放所有装载的酸和痕量引发剂后, 超过 90% 的聚合物留在水中不溶解。

[0127] 实施例 6

[0128] N,N,N',N'-四烯丙基丙烷-1,3-二甲基甲苯磺酸铵 (3) 的合成

[0129] 目标分子 3 如下所示:

[0130]



[0131] A. 二胺中间体的合成

[0132] 将 1,3-二溴丙烷 (99%, 150.0g, 0.743 摩尔)、二烯丙胺 (99%, 160.5g, 1.652 摩尔)、碳酸钾 (97%, 456g, 3.300 摩尔) 和 2-丙醇 (400ml) 加入到五颈反应烧瓶中, 搅拌回流。持续 120 小时后冷却。将混合物过滤, 减压除去挥发性物质。得到黄色油, 使用二氧化硅 (60 Å) 和 DCM 作为洗脱液通过柱色谱法纯化该油。除去 DCM 后, 得到浅黄色油 (密度 = 0.86g/cm³, 产率 = 80%)。

[0133] B. 由叔二胺合成季铵盐

[0134] 在 120 分钟内向上述二胺中间体 (120g, 0.5128 摩尔) 和四氢呋喃 (600ml) 的回流混合物中滴加对甲苯磺酸甲酯 (98%, 216g, 1.1598 摩尔)。

[0135] 再回流 120 分钟后,将反应混合物冷却,产物以软白色吸湿性固体沉淀。除去上清液(含有 THF 和所有未反应的起始原料),然后向该烧瓶中加入约 1500ml 丙酮。然后将该混合物搅拌 15 分钟,将白色沉淀减压过滤(产率约为 87%)。然后用新鲜的低温的丙酮清洗该产品,在约 40℃ 下干燥得到白色粉末(最终产率约为 65%)。

[0136] 实施例 7

[0137] 硝酸从 N,N-二烯丙基哌啶溴化物 /N,N',N'-四烯丙基丙烷-1,3-二甲基甲苯磺酸铵共聚物的小球内释放到水中

[0138] 使用与实施例 5 相同的方法,不同的是,使用如下材料:N,N',N'-四烯丙基丙烷-1,3-二甲基甲苯磺酸铵(0.50g)、N,N-二烯丙基哌啶溴化物(1.50g)与硝酸(35wt%, 0.70g)和 Irgacure 2022(3% w/w 单体)。

[0139] 酸性溶液逐渐释放,与实施例 5 看到的趋势相似,在最初几分钟内 pH 值变化很大,随后逐渐缓和。

[0140] 该聚合物在水中大部分不溶,生成的< 10%可溶性残余物。

[0141] 实施例 8

[0142] 硝酸从 N,N',N'-四烯丙基丙烷-1,3-二甲基甲苯磺酸铵聚合物的小球内释放到水中

[0143] 使用与实施例 5 相同的方法,不同的是,使用如下材料:N,N',N'-四烯丙基丙烷-1,3-二甲基甲苯磺酸铵(0.50g)与硝酸(35wt%,0.3g)和 Irgacure 2022(Ciba, 0.026g)。

[0144] 另外,重复同样的方法,但是用 60wt%的硝酸代替 35wt%的酸。

[0145] 当使用 60wt%的硝酸时,酸在水(20℃)中逐渐释放,更快达到较低的 pH 值。与相同量的硝酸的水溶液相比,含有酸的小球达到了相近的 pH 值,随着延长小球在水中的时间,这两个 pH 值更加接近。

[0146] 10 分钟之后,对于两种浓度的酸,只有很少量的聚合物溶解到水中。

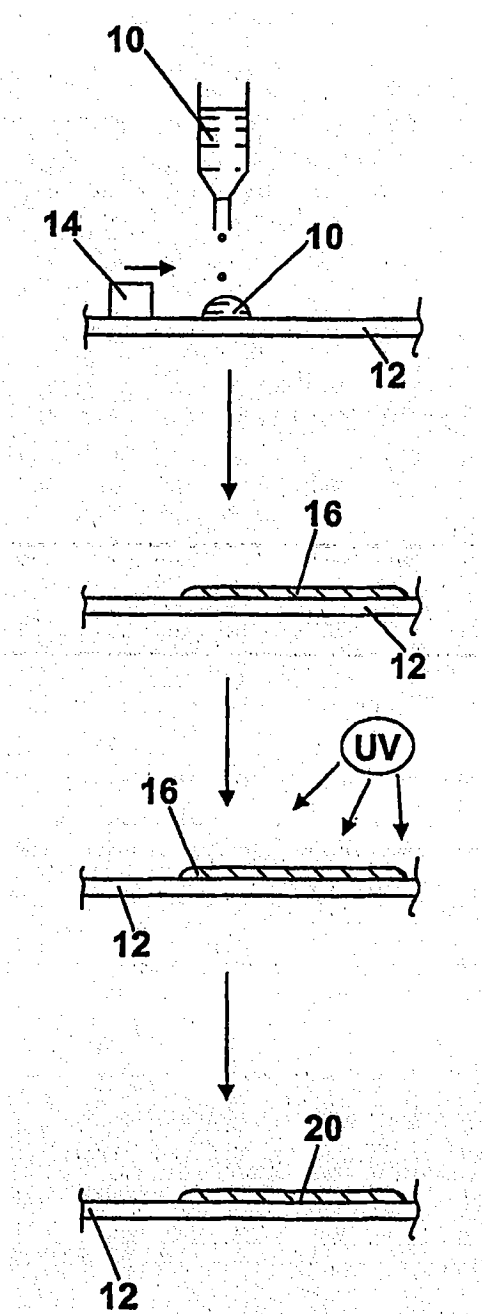


图 1(a)

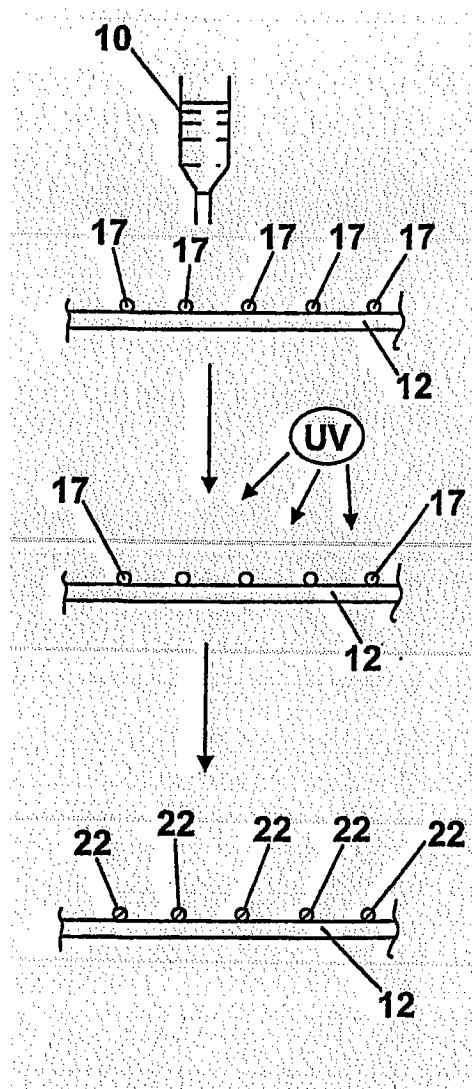


图 1(b)

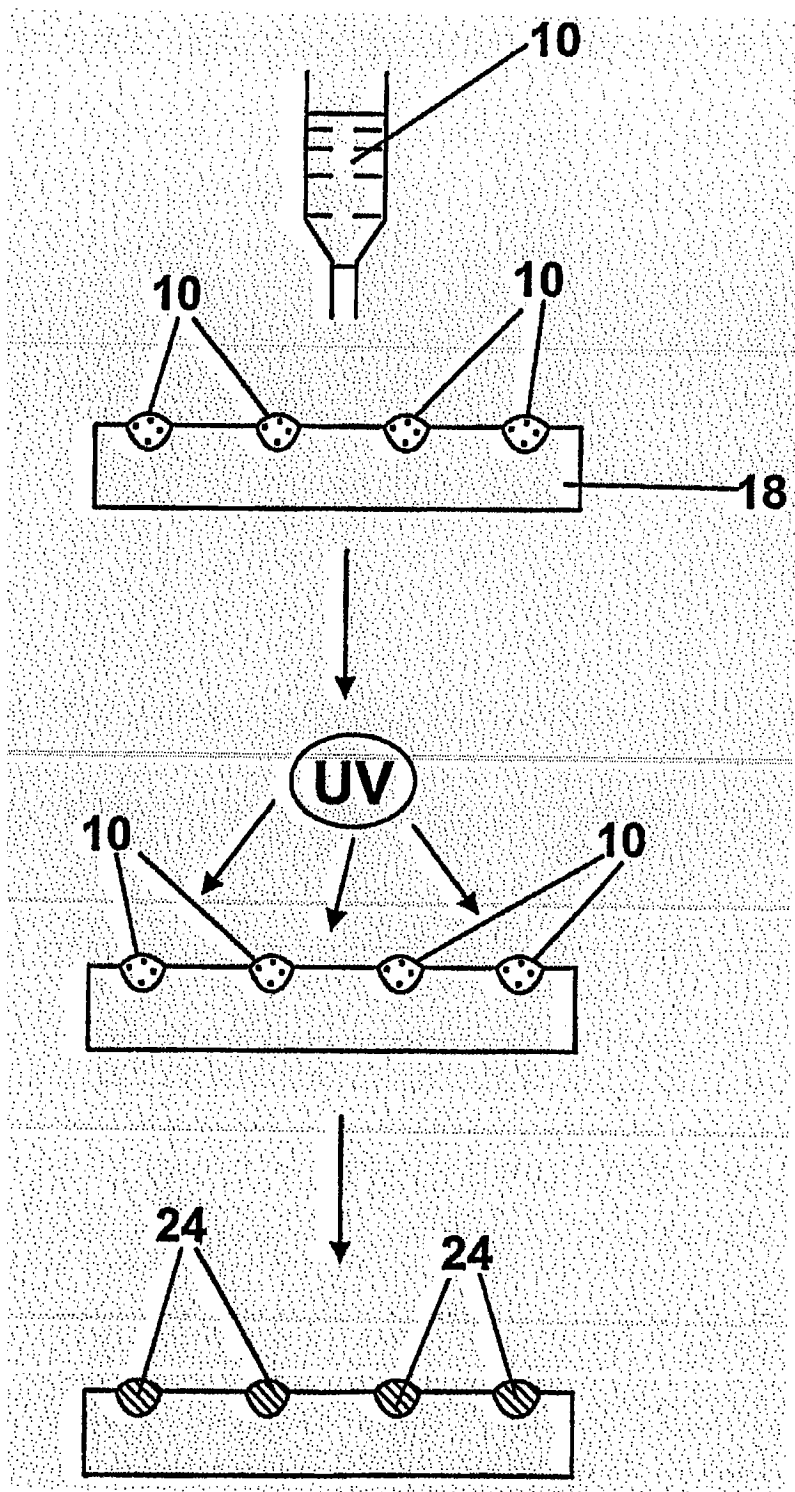


图 1(c)

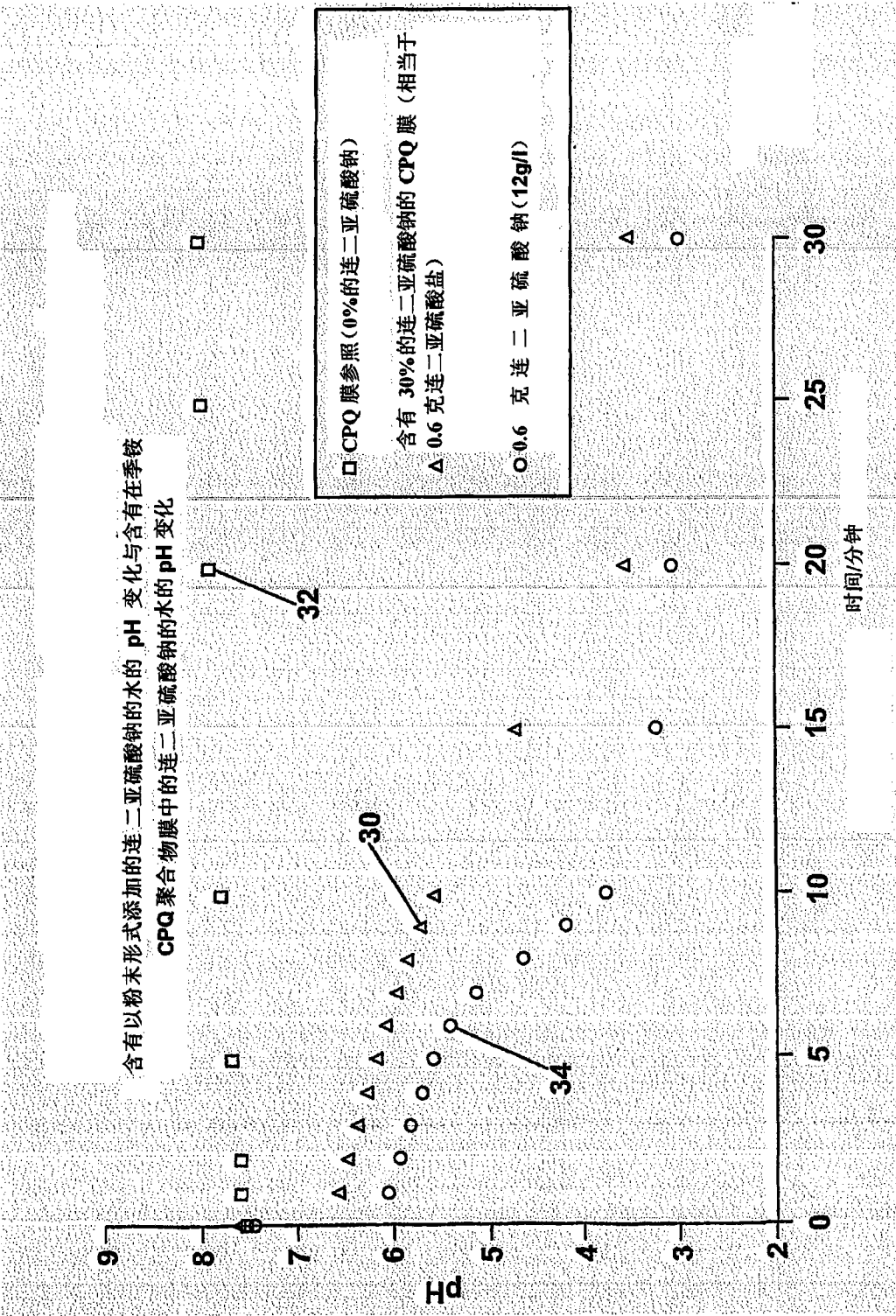


图 2

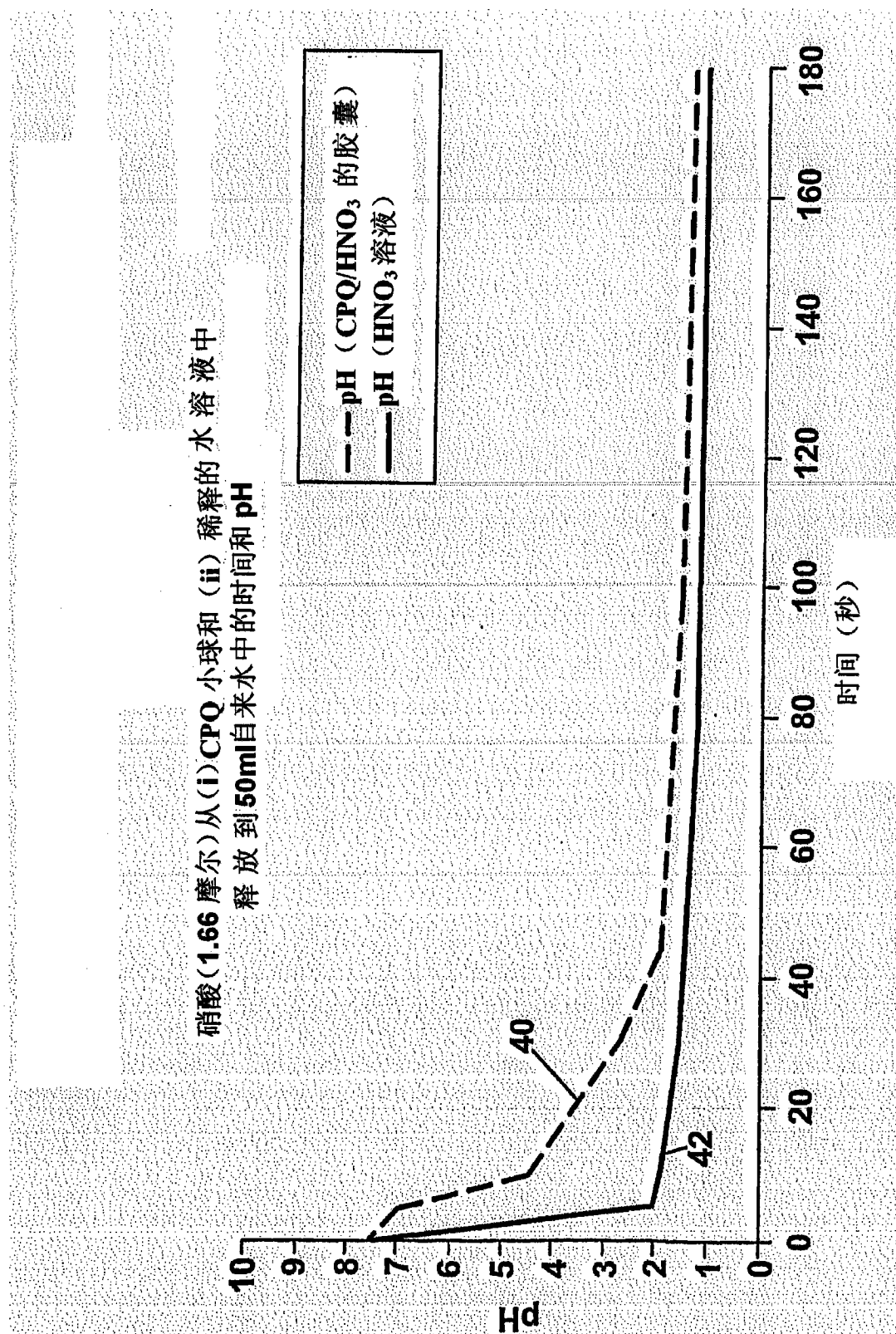


图 3