



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104662054 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201380049774.7

(72)发明人 M·S·文德兰德 J·D·鲁尔

(22)申请日 2013.08.28

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104662054 A

11256

代理人 陈长会 马慧

(43)申请公布日 2015.05.27

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

61/705,369 2012.09.25 US

C08F 212/34(2006.01)

C08F 212/08(2006.01)

C07C 13/11(2006.01)

B01J 20/26(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.03.24

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/056943 2013.08.28

JP 2000119420 A,2000.04.25,权利要求1-8.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/051918 EN 2014.04.03

JP 2002334785 A,2002.11.22,权利要求1-5.

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

审查员 张爱欣

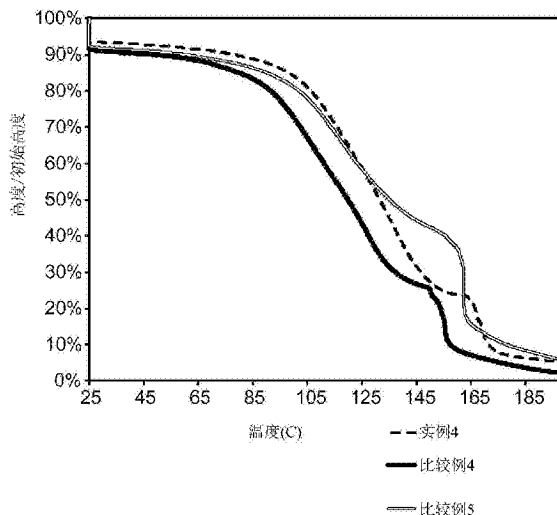
权利要求书3页 说明书22页 附图1页

(54)发明名称

刚性且扭曲的二乙烯基交联剂

(57)摘要

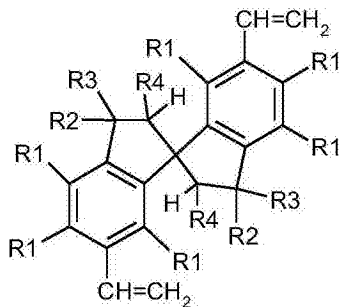
本发明描述了含有刚性且扭曲的二乙烯基交联剂的可聚合的组合物以及自所述可聚合的组合物制备的聚合物材料。所述交联剂具有螺双茚满型结构并可发生自由基聚合反应。还描述了自所述可聚合的组合物制备所述聚合物材料的方法。



1. 一种可聚合的组合物, 所述可聚合的组合物包含:

a) 单体混合物, 所述单体混合物包含

i) 式(I)的第一单体



(I)

其中

每个R1独立地为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基;

每个R2独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基, 与连接到同一碳原子的R3组合以形成环状烷基, 与连接到同一碳原子的R3组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基, 或与R3以及R2和R3二者都连接到的碳原子组合以形成羰基基团;

每个R3独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基, 与连接到同一碳原子的R2组合以形成环状烷基, 与连接到同一碳原子的R2组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基, 与R2以及R2和R3二者都连接到的碳组合以形成羰基基团, 或与连接到相邻碳原子的R4组合以形成碳-碳键; 并且

每个R4独立地为氢或与连接到相邻碳原子的R3组合以形成碳-碳键; 和

ii) 第二单体, 所述第二单体为苯乙烯、被一个或多个烷基基团取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、或它们的组合,

其中式(I)的第一单体以基于所述第二单体的摩尔数计至多25摩尔%的量存在; 和

b) 自由基引发剂。

2. 根据权利要求1所述的可聚合的组合物, 其中所述第一单体的每个R1为氢或卤素。

3. 根据权利要求1所述的可聚合的组合物, 其中所述第一单体的每个R2和每个R3为烷基。

4. 根据权利要求1所述的可聚合的组合物, 其中所述第一单体的R4为氢。

5. 根据权利要求1所述的可聚合的组合物, 其中所述第一单体为3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛满-6,6'-二乙烯基。

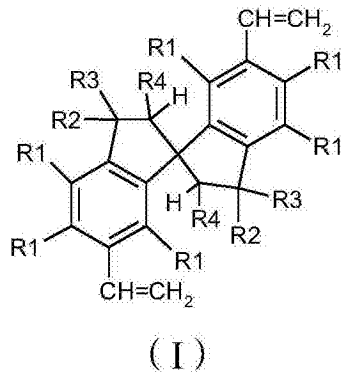
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的可聚合的组合物, 其中所述单体混合物包含1摩尔%至25摩尔%的式(I)的第一单体。

7. 根据权利要求1所述的可聚合的组合物, 其中所述可聚合的组合物包含(1)包含所述单体混合物和自由基引发剂的有机相和(2)包含水和悬浮剂的水相, 其中所述有机相以小滴悬浮在所述水相内。

8. 根据权利要求1所述的可聚合的组合物, 其中所述可聚合的组合物还包含不为式(I)的另外的交联剂。

9. 一种聚合物,所述聚合物包含可聚合的组合物的聚合产物,所述可聚合的组合物包含:

- a) 单体混合物,所述单体混合物包含
i) 式(I)的第一单体



其中

每个R1独立地为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基;

每个R2独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基,与连接到同一碳原子的R3组合以形成环状烷基,与连接到同一碳原子的R3组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基,或与R3以及R2和R3二者都连接到的碳原子组合以形成羰基基团;

每个R3独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基,与连接到同一碳原子的R2组合以形成环状烷基,与连接到同一碳原子的R2组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基,与R2以及R2和R3二者都连接到的碳组合以形成羰基基团,或与连接到相邻碳原子的R4组合以形成碳-碳键;并且

每个R4独立地为氢或与连接到相邻碳原子的R3组合以形成碳-碳键;和

ii) 第二单体,所述第二单体为苯乙烯、被一个或多个烷基基团取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、或它们的组合,

其中式(I)的第一单体以基于所述第二单体的摩尔数计至多25摩尔%的量存在;和

b) 自由基引发剂。

10. 根据权利要求9所述的聚合物,其中所述单体混合物包含1摩尔%至25摩尔%的式(I)的第一单体。

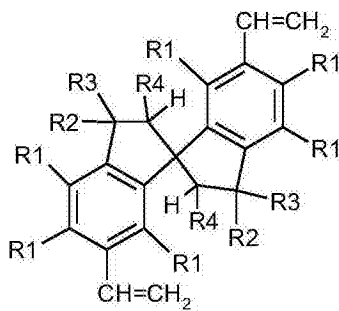
11. 根据权利要求9所述的聚合物,其中所述单体混合物还包含不为式(I)的交联剂。

12. 根据权利要求9至11中任一项所述的聚合物,其中所述聚合物为颗粒或珠粒的形式。

13. 一种制备交联的聚合物材料的方法,所述方法包括:

制备可聚合的组合物,所述可聚合的组合物包含

- a) 单体混合物,所述单体混合物包含
i) 式(I)的第一单体



(I)

其中

每个R1独立地为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基；

每个R2独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基，与连接到同一碳原子的R3组合以形成环状烷基，与连接到同一碳原子的R3组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基，或与R3以及R2和R3二者都连接到的碳原子组合以形成羰基基团；

每个R3独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基，与连接到同一碳原子的R2组合以形成环状烷基，与连接到同一碳原子的R2组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基，与R2以及R2和R3二者都连接到的碳组合以形成羰基基团，或与连接到相邻碳原子的R4组合以形成碳-碳键；并且

每个R4独立地为氢或与连接到相邻碳原子的R3组合以形成碳-碳键；和

ii) 第二单体，所述第二单体为苯乙烯、被一个或多个烷基基团取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、或它们的组合，

其中式(I)的第一单体以基于所述第二单体的摩尔数计至多25摩尔%的量存在；和

b) 自由基引发剂；以及

使所述可聚合的组合物经受自由基聚合以形成所述交联的聚合物材料。

14. 根据权利要求13所述的方法，其中所述可聚合的组合物包含(1)包含所述单体混合物和所述自由基引发剂的有机相和(2)包含水和悬浮剂的水相，其中所述有机相以小滴悬浮在所述水相内。

15. 根据权利要求13或14所述的方法，其中所述方法还包括加热所述交联的聚合物材料以提高交联的程度。

刚性且扭曲的二乙烯基交联剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2012年9月25日提交的美国临时专利申请No. 61/705369的权益,其公开内容以引用方式全文并入本文。

技术领域

[0003] 本发明描述了含有刚性且扭曲的二乙烯基交联剂的可聚合的组合物以及自所述可聚合的组合物制备的聚合物材料。

背景技术

[0004] 许多应用需要高性能的特种聚合物材料。特别地,应用如高压色谱柱中采用的色谱介质和在从地层移除石油天然气时采用的支撑剂材料,需要可在较高压力和/或较高温度下使用的聚合物材料。适于这些应用的聚合物材料通常是交联的。

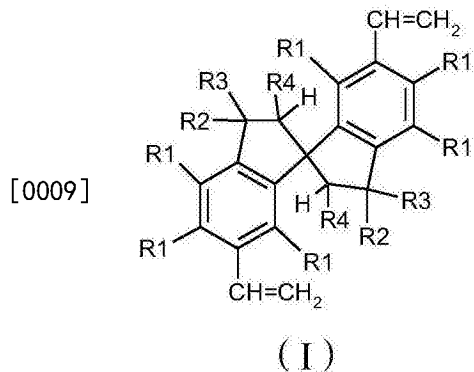
[0005] 二乙烯基苯交联的聚苯乙烯是一种用作色谱介质的重要聚合物体系。尤其是在高压色谱领域中,已认识到较高压力的使用可赋予甚至更大的分离能力。因此,对可承受较高压力(和在一些情况下较高温度)而不变形的色谱介质的需求不断增长。

[0006] 交联的聚合物珠粒已被用于采油。对石油的需求已迫使石油工业发展方法如水力压裂法来在难以到达的地方如页岩岩层中采油。这样的技术需要使用支撑剂材料来使岩石中的裂缝保持打开(即,支撑岩石中的裂缝打开)以便天然气或石油可被更快地采出。在采油所伴随的压力和温度条件下,支撑剂材料必须能抵御变形和断裂。

发明内容

[0007] 本发明描述了含有刚性且扭曲的二乙烯基交联剂的可聚合的组合物以及自所述可聚合的组合物制备的聚合物材料。可使用这些交联剂代替其它常用交联剂如二乙烯基苯并可例如自单体如苯乙烯、被一个或多个烷基基团取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、或它们的组合带来具有较高玻璃化转变温度、较高抗压缩能力和改进的热稳定性的聚合物材料的形成。

[0008] 在第一个方面,提供了一种可聚合的组合物。所述可聚合的组合物包含a)单体混合物和b)自由基引发剂。所述单体混合物包含i)为式(I)的交联剂的第一单体



[0010] 和ii)为苯乙烯、被一个或多个烷基基团取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、或它们的组合的第二单体。在式(I)中,每个R1独立地为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。每个R2独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基、甲硅烷氧基,与连接到同一碳原子的R3组合以形成环状烷基,与连接到同一碳原子的R3组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基,或与R3以及R2和R3二者都连接到的碳原子组合以形成羰基基团。每个R3独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基、甲硅烷氧基,与连接到同一碳原子的R2组合以形成环状烷基,与连接到同一碳原子的R2组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基,与R2以及R2和R3二者都连接到的碳组合以形成羰基基团,或与连接到相邻碳原子的R4组合以形成碳-碳键。每个R4独立地为氢或与连接到相邻碳原子的R3组合以形成碳-碳键。单体混合物中式(I)的交联剂的量为基于第二单体的摩尔数计至多25摩尔%。

[0011] 在第二个方面,提供了一种聚合物,所述聚合物为如上所述可聚合的组合物的聚合产物。

[0012] 在第三个方面,提供了一种制备交联的聚合物的方法。所述方法包括提供如上所述的可聚合的组合物。所述方法还包括使所述可聚合的组合物经受自由基聚合。

附图说明

[0013] 图1为使用式(I)的交联剂制得的示例性聚合物和使用二乙烯基苯作为交联剂的两个比较例的抗压缩性能-温度(°C)曲线。

具体实施方式

[0014] 本发明描述了含有刚性且扭曲的二乙烯基交联剂的可聚合的组合物以及自所述可聚合的组合物制备的聚合物材料。所述交联剂具有螺双茛苕型结构并可发生自由基聚合反应。所述可聚合的组合物包含第一单体和第二单体,所述第一单体为交联单体,所述第二单体选自苯乙烯、被一个或多个烷基基团取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、以及它们的组合。还描述了制备所述聚合物材料的方法。

[0015] 术语“一个(种)”和“该”与“至少一个(种)”可替换使用,意指一个(种)或多个(种)所描述的要素。

[0016] 术语“卤素”指为卤素原子的原子团的单价基团。卤素可为氟、氯、溴或碘。

[0017] 术语“烷基”指为烷烃的原子团的单价基团。烷基基团可具有1至20个碳原子并可以是直链的、支化的、环状的、或它们的组合。当烷基是直链的时,其可具有1至20个碳原子。当烷基是支化或环状的时,其可具有3至20个碳原子。

[0018] 术语“烷氧基”指式-OR的单价基团,其中R为如上所定义的烷基。

[0019] 术语“芳基”指为芳族碳环化合物基团的一价基团。芳基基团具有至少一个芳族碳环并可具有1至5个连接或稠合到芳族碳环的任意的环。所述另外的环可以是芳族的、脂族的、或它们的组合。芳基基团常常具有5至20个碳原子。

[0020] 术语“烷芳基”指被至少一个烷基基团取代的芳基基团。烷芳基基团含有6至40个碳原子。烷芳基基团常常包含具有5至20个碳原子的芳基基团和具有1至20个碳原子的烷基基团。

[0021] 术语“芳烷基”指被至少一个芳基基团取代的烷基基团。芳烷基基团含有6至40个

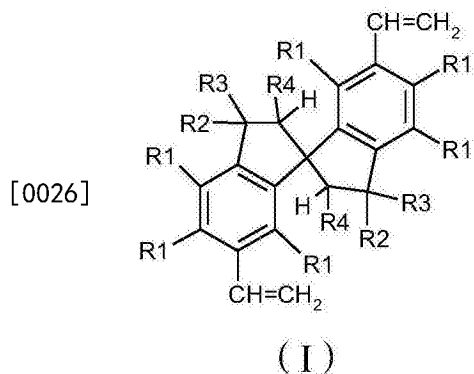
碳原子。芳烷基基团常常包含具有1至20个碳原子的烷基基团和具有5至20个碳原子的芳基基团。

[0022] 术语“碳环基团”指脂族或芳族碳环结构。碳环基团可以是饱和的、部分不饱和的或不饱和的。碳环基团常常含有5至20个碳原子。

[0023] 术语“甲硅烷氧基”指式-Si(R5)₃的单价基团,其中每个R5独立地为具有1至20个碳原子的烷基基团或具有5至20个碳原子的芳基基团。

[0024] 术语“聚合物”既指由一种单体制得的聚合物材料如均聚物,又指由两种或更多种单体制得的聚合物材料如共聚物、三元共聚物等。同样,术语“聚合”指制备聚合物材料的工艺,所述聚合物材料可以是均聚物、共聚物、三元共聚物等。

[0025] 在第一个方面,提供了一种可聚合的组合物。所述可聚合的组合物包含a)单体混合物和b)自由基引发剂。所述单体混合物包含i)为式(I)的交联剂的第一单体



[0027] 和ii)为苯乙烯、被一个或多个烷基基团取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、或它们的组合的第二单体。在式(I)中,每个R1独立地为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。每个R2独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基、甲硅烷氧基,与连接到同一碳原子的R3组合以形成环状烷基,与连接到同一碳原子的R3组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基,或与R3以及R2和R3二者都连接到的碳原子组合以形成羰基基团。每个R3独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基、甲硅烷氧基,与连接到同一碳原子的R2组合以形成环状烷基,与连接到同一碳原子的R2组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基,与R2以及R2和R3二者都连接到的碳组合以形成羰基基团,或与连接到相邻碳原子的R4组合以形成碳-碳键。每个R4独立地为氢或与连接到相邻碳原子的R3组合以形成碳-碳键。单体混合物中式(I)的交联剂的量为基于第二单体的摩尔数计至多25摩尔%。

[0028] 式(I)的交联剂中每个R1独立地为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。合适的卤素基团包括但不限于氯和溴。合适的烷基基团常常具有至多20个碳原子、至多10个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子。例如,烷基基团可具有1至10个碳原子、3至10个碳原子、1至6个碳原子、3至6个碳原子或1至4个碳原子。合适的芳基基团常常具有至多12个碳原子、至多10个碳原子或至多6个碳原子。在许多实施例中,芳基基团为苯基。合适的烷芳基和芳烷基基团常常具有有着至多12个碳原子、至多10个碳原子或至多6个碳原子的芳基基团和有着至多10个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子的烷基基团。一种示例性的烷芳基基团为被一个或多个具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基基团取代的苯基。一种示例性的芳烷基基团为被苯基取代的具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基基团。

[0029] 式(I)的交联剂中每个R2独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基、甲硅烷氧基,与连接到同一碳原子的R3组合以形成环状烷基,与连接到同一碳原子的R3组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基,或与R3以及R2和R3二者都连接到的碳原子组合以形成羰基基团。合适的烷基和烷氧基基团常常具有至多20个碳原子、至多10个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子。例如,烷基和烷氧基基团可具有1至10个碳原子、3至10个碳原子、1至6个碳原子、3至6个碳原子或1至4个碳原子。合适的芳基基团常常具有至多12个碳原子、至多10个碳原子或至多6个碳原子。在许多实施例中,芳基基团为苯基。合适的烷芳基和芳烷基基团常常具有有着至多12个碳原子、至多10个碳原子或至多6个碳原子的芳基基团和有着至多10个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子的烷基基团。一种示例性的烷芳基基团为被一个或多个具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基基团取代的苯基。一种示例性的芳烷基基团为被苯基取代的具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基基团。合适的甲硅烷氧基基团具有式-Si(R5)₃,其中每个R5独立地为具有1至20个碳原子的烷基基团或具有5至20个碳原子的芳基基团。示例性的R5基团包括但不限于苯基和具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至3个碳原子的烷基基团。通过R2和R3的组合以形成的合适的环状烷基基团可具有至多10个碳原子、至多8个碳原子或至多6个碳原子。在许多实施例中,环状烷基基团具有3至8个碳原子或3至6个碳原子。环状烷基基团可任选地稠合到一个或多个碳环。每个碳环通常具有至多10个碳原子、至多8个碳原子或至多6个碳原子并且可以是芳族的(即,不饱和的)、部分不饱和的或饱和的。稠合碳环常常为苯环。一种具有一个或多个稠合碳环的示例性环状烷基为茚基(即,茚的单价原子团)。

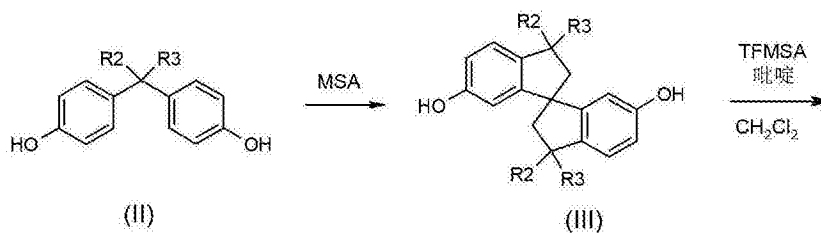
[0030] 式(I)的交联剂中每个R3独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基、甲硅烷氧基,与连接到同一碳原子的R2组合以形成环状烷基,与连接到同一碳原子的R2组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基,与R2以及R2和R3二者都连接到的碳组合以形成羰基基团,或与连接到相邻碳原子的R4组合以形成碳-碳键。合适的烷基和烷氧基基团常常具有至多20个碳原子、至多10个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子。例如,烷基和烷氧基基团可具有1至10个碳原子、3至10个碳原子、1至6个碳原子、3至6个碳原子或1至4个碳原子。合适的芳基基团常常具有至多12个碳原子、至多10个碳原子或至多6个碳原子。在许多实施例中,芳基基团为苯基。合适的烷芳基和芳烷基基团常常具有有着至多12个碳原子、至多10个碳原子或至多6个碳原子的芳基基团和有着至多10个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子的烷基基团。一种示例性的烷芳基基团为被一个或多个具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基基团取代的苯基。一种示例性的芳烷基基团为被苯基取代的具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基基团。合适的甲硅烷氧基基团具有式-Si(R5)₃,其中每个R5独立地为具有1至20个碳原子的烷基基团或具有5至20个碳原子的芳基基团。示例性的R5基团包括但不限于苯基和具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至3个碳原子的烷基基团。通过R2和R3的组合以形成的合适的环状烷基基团可具有至多10个碳原子、至多8个碳原子或至多6个碳原子。在许多实施例中,环状烷基基团具有3至8个碳原子或3至6个碳原子。环状烷基基团可任选地稠合到一个或多个碳环。每个碳环通常具有至多10个碳原子、至多8个碳原子或至多6个碳原子并且可以是芳族的(即,不饱和的)、部分不饱和的或饱和的。稠合碳环常常为苯环。一种具有一个或多个稠合碳环的示例性环状烷基为茚基(即,茚的单价原子团)。

[0031] 式(I)的交联剂中每个R4独立地为氢或与连接到相邻碳原子的R3组合以形成碳-碳键。

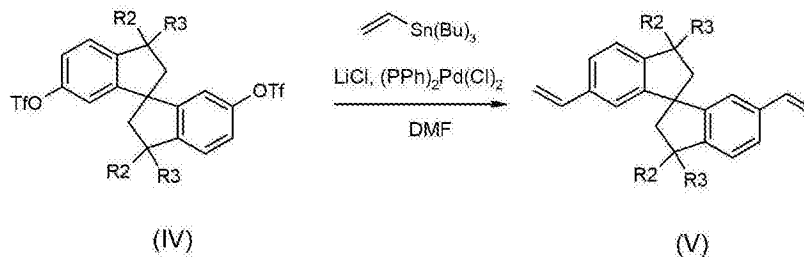
[0032] 在式(I)的交联剂的一些更具体的实施例中,R1为氢或卤素,R2为具有1至10个碳原子(例如,1至6个碳原子、1至4个碳原子、1至3个碳原子或1个碳原子)的烷基,R3为具有1至10个碳原子(例如,1至6个碳原子、1至4个碳原子、1至3个碳原子或1个碳原子)的烷基,并且R4为氢。在式(I)的交联剂的一个甚至更具体的实施例中,R1为氢,R2为甲基,R3为甲基,并且R4为氢;此单体为3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛满-6,6'-二乙烯基。

[0033] 式(I)的交联剂可使用任何已知的方法制备。例如,其中R1和R4为氢并且其中R2和R3为烷基的单体可如反应方案A中所示制备。

[0034] 反应方案A



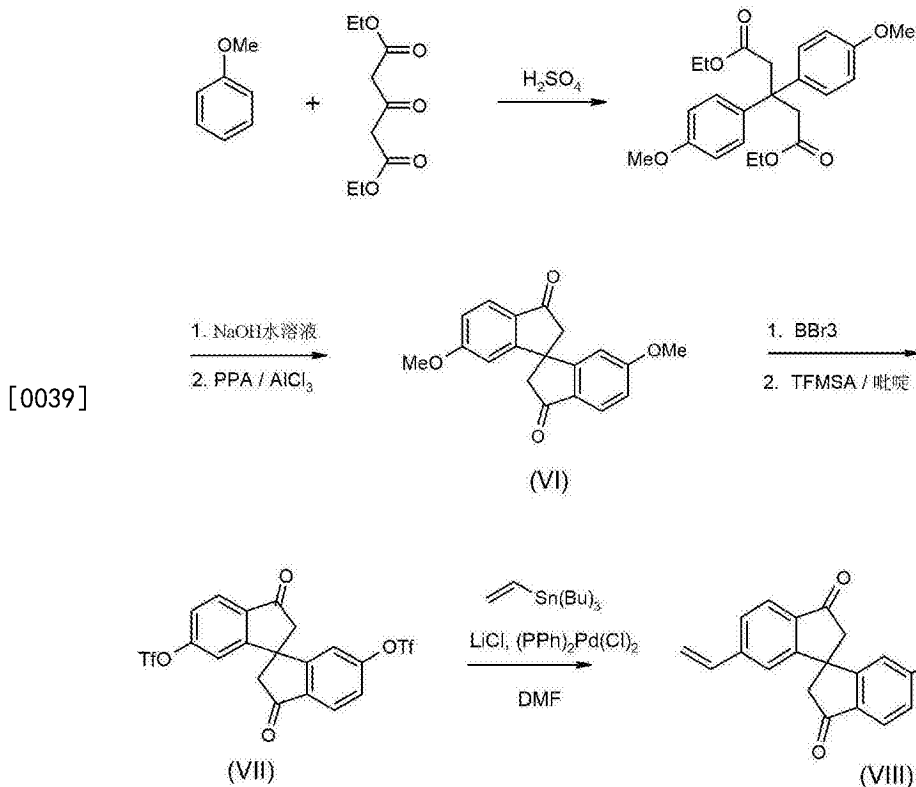
[0035]



[0036] 使式(II)的双酚化合物与甲磺酸(MSA)反应以产生式(III)的螺双茛满-6,6'-二醇化合物。可使此螺双茛满-6,6'-二醇与三氟甲磺酸酐(TFMSA)在吡啶和溶剂如二氯甲烷的存在下反应以产生式(IV)的螺双茛满-6,6'-双三氟甲磺酸酯化合物。随后可使螺双茛满-6,6'-双三氟甲磺酸酯化合物经受Stille偶联反应以产生式(V)的螺双茛满-6,6'-二乙烯基化合物。即,可使式(IV)的化合物与乙烯基三丁基锡反应以引入可聚合基团。关于此合成方法的细节在从作为式(II)的化合物的双酚A开始制备单体3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛满-6,6'-二乙烯基的实例部分中有进一步的描述。

[0037] 其中R2和R3与R2和R3二者都连接到的碳原子组合以形成羰基基团的式(I)交联剂可如反应方案B中所示制备。

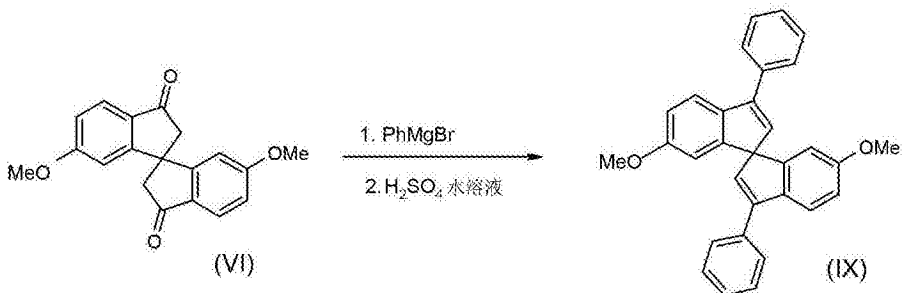
[0038] 反应方案B



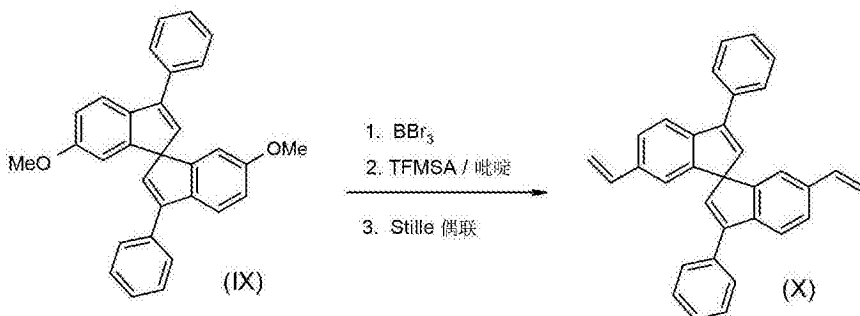
[0040] 二酮(化合物(VI))的形成中涉及的化学见述于Org.Lett.,10,2641-2643(2008)(《有机化学通讯》,第10期,第2641-2643页(2008年))中。更具体而言,使二乙基-1,3-丙酮二羧酸酯与甲氧基苯在硫酸的存在下反应。在该反应后进行水解并然后进行由多磷酸(PPA)介导的Friedel-Crafts酰化反应。然后使二酮(化合物(VI))与BBr₃反应以将甲氧基基团转化为羟基基团。然后使羟基基团与三氟甲磺酸酐(TFMSA)在吡啶和溶剂如二氯甲烷的存在下反应以产生化合物(VII)中的三氟甲磺酸根基团。可使三氟甲磺酸酯根基团与乙烯基三丁基锡反应以在化合物(VIII)中引入可聚合基团。

[0041] 来自反应方案B的二酮(化合物(VI))可用作前体来使用格氏反应制备各种其它式(I)的交联剂。通过适当地选择格氏试剂,此方法可用在其中R₂或R₃为烷基、芳基、烷芳基或芳烷基的式(I)的化合物的制备中。这种类型的反应在反应方案C中使用苯基溴化镁作为格氏试剂进行示例。

[0042] 反应方案C



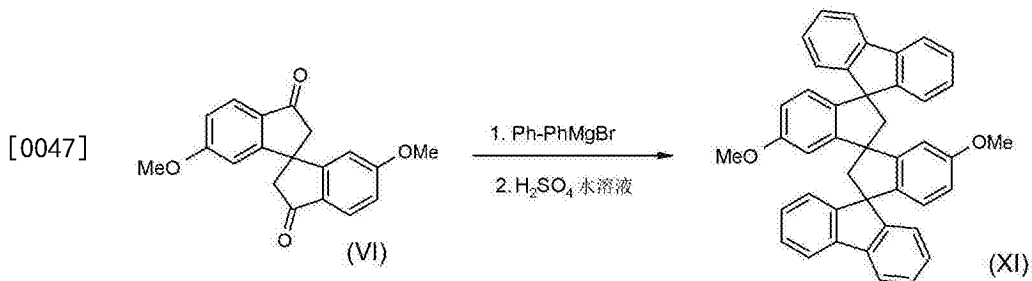
[0043]



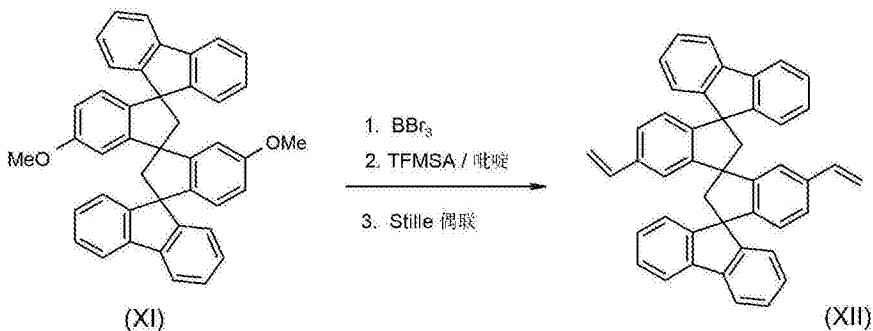
[0044] 在用硫酸水溶液处理后形成脱水双茛满(化合物(IX))。化合物(IX)中的甲氧基基团可如反应方案B中那样转化为乙烯基基团,从而形成化合物(X)。

[0045] 也可使用更复杂的格氏试剂如联苯基溴化镁。此反应在反应方案D中示出,其中引入螺茛基团以制备化合物(XI)。可使用针对反应方案B和C所述的相同三个反应将化合物(XI)转化为二乙烯基化合物(XII)。

[0046] 反应方案D

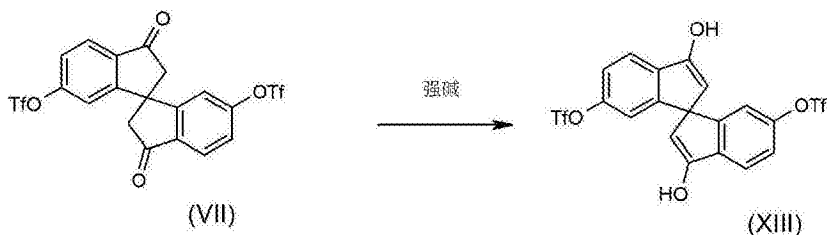


[0048]



[0049] 来自反应方案B的化合物(VII)可用来制备其中R₂或R₃为羟基基团的式(I)的化合物。这在反应方案E中示意。可使强碱与化合物(VII)反应以形成化合物(XIII)。可如反应方案A中所述使用Stille偶联反应,将化合物(XIII)中的三氟甲磺酸根基团变为乙烯基基团以制备化合物XIV。

[0050] 反应方案E



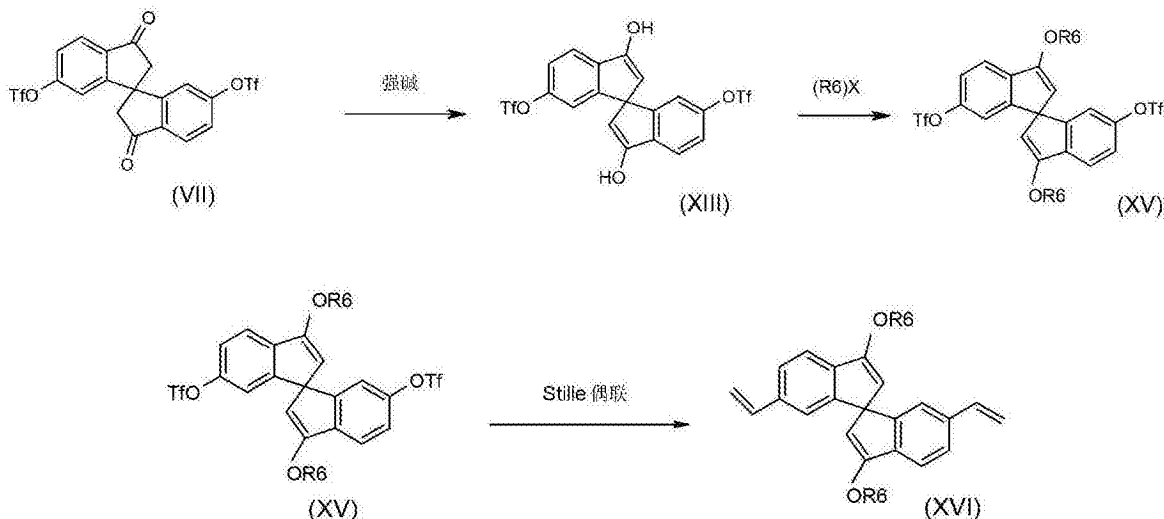
[0051]



[0052] 其中R2或R3为烷氧基或甲硅烷氧基,可使用强碱来如反应方案E中那样将化合物(VII)转化为化合物(XIII)。然后,如反应方案F中所示,可使化合物(XIII)与化合物(R6)X反应,其中X为卤素,R6为烷基或式-Si(R5)₃的甲硅烷基,并且R5为烷基或芳基。产物为具有两个基团-OR6的化合物(XV)。可使用如针对反应方案A所述的Stille偶联反应将此化合物转化为二乙烯基化合物(XVI)。

[0053] 反应方案F

[0054]



[0055] 可聚合的组合物包含第二单体的总摩尔数的至多25摩尔%的式(I)交联剂(即,式(I)交联剂的摩尔百分数等于[式(I)交联剂的摩尔数÷第二单体的摩尔数]×100)。如果使用了超过25摩尔%的式(I)交联剂,则所得聚合物材料可能对于许多应用来说交联程度过高。例如,所得聚合物材料可能太脆。在一些实施例中,单体混合物含有至多20摩尔%、至多15摩尔%、至多10摩尔%或至多5摩尔%的式(I)交联剂。通常,可聚合的组合物含有单体混合物中的第二单体的摩尔数的至少1摩尔%的式(I)交联剂。如果使用了少于1摩尔%的式(I)交联剂,则所得聚合物材料可能对于许多应用来说太容易变形。单体混合物常常含有至

少2摩尔%、至少5摩尔%或至少10摩尔%的式(I)交联剂。在一些实施例中,单体混合物含有在1至25摩尔%的范围内、在1至20摩尔%的范围内、在1至15摩尔%的范围内、在1至10摩尔%的范围内、在2至25摩尔%的范围内、在2至20摩尔%的范围内、在2至10摩尔%的范围内、在5至25摩尔%的范围内、在5至20摩尔%的范围内、在5至10摩尔%的范围内、在10至25摩尔%的范围内或在10至20摩尔%的范围内量的式(I)交联剂。

[0056] 就单体混合物中单体的总重量来说,可聚合的组合物常常含有至多60重量%的式(I)交联剂。例如,可聚合的组合物可含有至多50重量%、至多40重量%、至多30重量%或至多20重量%的式(I)交联剂。可聚合的组合物通常含有至少1重量%、至少2重量%、至少5重量%或至少10重量%的式(I)交联剂。

[0057] 除式(I)的交联剂外,单体混合物还包含具有单个烯属不饱和基团的第二单体。第二单体通常为苯乙烯、被一个或多个烷基基团取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、或它们的组合。可用作苯乙烯的取代基的合适烷基基团常常具有1至20个碳原子、1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子。被烷基基团取代的苯乙烯的例子包括但不限于乙基苯乙烯和叔丁基苯乙烯。合适的(甲基)丙烯酸烷基酯通常具有有着1至20个碳原子、1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基基团。示例性的(甲基)丙烯酸烷基酯包括但不限于(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸2-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸4-甲基-2-戊酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等。在许多实施例中,(甲基)丙烯酸烷基酯为甲基丙烯酸烷基酯。

[0058] 基于单体混合物的总重量计,可聚合的组合物常常含有1至60重量%的式(I)交联剂和40至99重量%的第二单体。例如,可聚合的组合物可含有2至60重量%的式(I)交联剂和40至98重量%的第二单体、5至60重量%的式(I)交联剂和40至95重量%的第二单体、5至50重量%的式(I)交联剂和50至95重量%的第二单体、5至40重量%的式(I)交联剂和60至95重量%的第二单体、5至30重量%的式(I)交联剂和70至95重量%的第二单体、或者5至20重量%的式(I)交联剂和80至95重量%的第二单体。

[0059] 在一些实施例中,可向单体混合物中加入不为式(I)的另外的交联剂。合适的另外的交联剂为具有多个(例如,2至4个)烯属不饱和基团并且可与单体混合物中的式(I)交联剂和第二单体混溶的那些。所述另外的交联剂常常选择为疏水的。合适的另外的交联剂包括但不限于二乙烯基苯、被一个或多个烷基基团取代的二乙烯基苯、三乙烯基苯、被一个或多个烷基基团取代的三乙烯基苯和具有两个至四个甲基丙烯酰基团的脂族(甲基)丙烯酸酯。示例性的具有两个(甲基)丙烯酰基团的脂族(甲基)丙烯酸酯包括但不限于各种亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯(例如,1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯)和各种亚烷基甘醇二(甲基)丙烯酸酯(例如,乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯和三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯)以及聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯如可以商品名BISOMER™ EP100DMA自德国科宁公司(Cognis Co., Germany)商购获得的)。示例性的具有三个(甲基)丙烯酰基团的脂族(甲基)丙烯酸酯包括但不限于三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯

酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯如可以商品名CD501自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Co., Exton, PA)商购获得的材料。示例性的具有四个(甲基)丙烯酰基团的脂族(甲基)丙烯酸酯包括但不限于二-三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。在许多实施例中,(甲基)丙烯酰基团为甲基丙烯酰基团。

[0060] 当在可聚合的组合物中与式(I)交联剂组合地使用另外的交联剂时,交联剂的总量可为至多25摩尔%但式(I)交联剂的量为至少1摩尔%。例如,可聚合的组合物可含有1至24摩尔%的式(I)交联剂和1至24摩尔%的另外的交联剂。通常,式(I)的交联剂为可聚合的组合物中交联剂的总摩尔数的至少5%。例如,式(I)的交联剂为可聚合的组合物中交联剂的总摩尔数的至少10%、至少20%、至少30%、至少40%、至少50%、至少60%、至少70%、至少80%、至少90%或至少95%。

[0061] 除各种单体外,可聚合的组合物通常还包含用于自由基聚合反应的引发剂。任何合适的自由基引发剂均可使用。在一些实施例中,自由基引发剂为可在高于室温的温度下活化的热引发剂。在其它实施例中,自由基引发剂为氧化还原引发剂。合适的自由基引发剂通常选择为可与可聚合的组合物中包含的单体混溶。自由基引发剂通常以在0.05至10重量%的范围内、在0.05至5重量%的范围内、在0.05至2重量%的范围内、在0.05至1重量%的范围内、在0.1至5重量%的范围内、在0.2至5重量%的范围内、在0.5至5重量%的范围内、在0.1至2重量%的范围内或在0.1至1重量%的范围内量存在。所述重量百分数基于的是可聚合的组合物中单体的总重量。引发剂的类型和量二者均可影响聚合速率。

[0062] 合适的热引发剂包括有机过氧化物和偶氮化合物。示例性的偶氮化合物包括但不限于可以商品名VAZO自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours Co., Wilmington, DE)商购获得的那些,例如VAZO 64(2,2'-偶氮双(异丁腈),其常被称为AIBN)和VAZO 52(2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈))。其它偶氮化合物可自弗吉尼亚州里士满的和光化工美国公司(Wako Chemicals USA, Inc., Richmond, VA)商购获得,例如V-601(二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯))、V-65(2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈))和V-59(2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈))。有机过氧化物包括但不限于双(1-氧代芳基)过氧化物如过氧化苯甲酰(BPO)、双(1-氧代烷基)过氧化物如过氧化月桂酰和二烷基过氧化物如过氧化二枯基或二叔丁基过氧化物以及它们的混合物。活化引发剂所需的温度常常在25°C至160°C、30°C至160°C或40°C至160°C的范围内。

[0063] 合适的氧化还原引发剂包括芳基亚磺酸盐、三芳基硫𬀪盐或N,N-二烷基苯胺(例如,N,N-二甲基苯胺)与呈氧化态的金属、过氧化物或过硫酸盐的组合。具体的芳基亚磺酸盐包括四烷基铵芳基亚磺酸盐如四丁基铵4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐、四丁基铵4-三氟甲基苯亚磺酸盐和四丁基铵3-三氟甲基苯亚磺酸盐。具体的三芳基硫𬀪盐包括具有三苯基硫𬀪阳离子并具有选自 PF_6^- 、 AsF_6^- 和 SbF_6^- 的阴离子的那些。合适的金属离子包括例如第III族金属、过渡金属和镧系金属的离子。具体的金属离子包括但不限于Fe(III)、Co(III)、Ag(I)、Ag(II)、Cu(II)、Ce(III)、Al(III)、Mo(VI)和Zn(II)。合适的过氧化物包括过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等。合适的过硫酸盐包括例如过硫酸铵、四烷基过硫酸铵(例如,四丁基过硫酸铵)等。

[0064] 在另一个方面,提供了一种制备交联的聚合物材料的方法。该方法包括制备包含

单体混合物、自由基引发剂和任选的有机溶剂的可聚合的组合物。所述方法还包括使所述可聚合的组合物经受自由基聚合。聚合可使用任何已知的聚合方法如本体聚合方法、溶液聚合方法、悬浮聚合方法或乳液聚合方法进行。

[0065] 采用本体聚合方法时,可聚合的组合物中几乎不包含或不包含有机溶剂。采用溶液聚合方法时,将单体混合物中的各种单体溶解在可混溶的有机溶剂中。合适的有机溶剂包括但不限于乙酸乙酯、乙酸戊酯(乙酸正-戊酯)、甲苯、环己烷、环己酮和甲基乙基酮。可聚合的组合物中可采用任何合适的固体百分数。如果固体百分数太低,则需要从所聚合的产物移除更多的溶剂。此外,较低的固体百分数可能不利地影响聚合的速率。另一方面,如果固体百分数太高,则可聚合的组合物可能具有不可接受地高的粘度。基于可聚合的组合物的总重量计,固体百分数常常在0.5至50重量%、1至40重量%、1至30重量%、1至20重量%、1至15重量%、1至10重量%、1至6重量%或2至6重量%的范围内。

[0066] 除可聚合的组合物的固体百分数外,聚合的速率还可通过聚合温度、引发剂以及引发剂的量的选择来控制。聚合的速率通常通过增高温度和通过加入较高的量的引发剂来提高。

[0067] 使用本体聚合方法或溶液聚合方法制得的聚合物材料常常为整体料,其可容易地被分裂以洗涤移除任何残余的单体。经洗涤的产物可经干燥以形成粉末。聚合物材料也可在高温下后固化。高温后固化可有助于提高反应混合物中可聚合基团的转化程度。高温后固化可提高聚合物材料的玻璃化转变温度、可增大聚合物材料对高温下的变形的抵抗性或二者。后固化温度可高于100℃、高于130℃或高于150℃。

[0068] 另选地,也可采用悬浮聚合方法来形成交联的聚合物材料。在这种类型的聚合方法中,制备包含单体混合物和自由基引发剂的有机相。可与单体混溶的任选有机溶剂也可可为有机相的一部分。将有机相悬浮在包含水和悬浮剂的水相中。即,可聚合的组合物既包含有机相又包含单独的水相。通常充分地搅拌可聚合的组合物使得在水相内形成有机相的小滴。随着聚合进行,聚合物网络将在悬浮的小滴内生长,从而形成聚合物珠粒。

[0069] 在悬浮聚合方法中,有机相组合物常常包含上面针对本体和溶液聚合方法所述相同的组分。相同摩尔百分数的上述交联剂单体适合于有机相。相同量的上面针对在可聚合的组合物中的使用所述的自由基引发剂适合于有机相。

[0070] 与上述本体聚合方法一样,用于悬浮聚合方法的有机相常常不含有有机溶剂。通常将自由基引发剂和交联剂直接溶解在第二单体中。如果存在有机溶剂,则基于有机相的总重量计,有机相的固体百分数常常为至少60重量%、至少70重量%、至少80重量%、至少90重量%、至少95重量%或至少98重量%。

[0071] 将有机相悬浮在水相中。水相对有机相的体积比通常大于1:1。即,水相的体积超过有机相的体积。水相:有机相体积比常常为至少2:1、至少3:1、至少4:1或至少5:1。除用作悬浮有机相小滴的惰性介质外,水相还将耗散聚合反应过程中生成的热。

[0072] 用于悬浮聚合方法的水相包含悬浮剂以促进有机相小滴的形成。悬浮剂将改变水相与有机相之间的界面张力。此外,悬浮剂将提供有机相小滴的立体稳定性。这种立体稳定性趋于最小化或防止在聚合过程中形成凝聚的颗粒。

[0073] 悬浮剂常常为非离子型表面活性剂如纤维素聚合物(例如,甲基纤维素、羧甲基纤维素、羧甲基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素和羟丁基甲基纤维素)、明胶、聚(乙烯醇)、部

分水解的聚(乙烯醇)、(甲基)丙烯酸酯聚合物(例如,聚(甲基丙烯酸))、聚(甲基丙烯酸)钠和乙烯-马来酸酐共聚物。其它合适的悬浮剂包括聚(苯乙烯磺酸盐)(例如,聚(苯乙烯磺酸)钠)、滑石、羟基磷灰石、硫酸钡、高岭土、碳酸镁、氢氧化镁、磷酸钙和氢氧化铝。

[0074] 水相中悬浮剂的量常常为至少0.05重量%、至少0.1重量%、至少0.2重量%、至少0.5重量%。悬浮剂的量可影响聚合物珠粒的尺寸(即,较大的悬浮剂的使用常常导致较小的聚合物珠粒的形成)。在一些实施例中,水相含有0.05至10重量%的悬浮剂。例如,水相可含有在0.05至5重量%的范围内、在0.1至10重量%的范围内、在0.1至5重量%的范围内、在0.1至3重量%的范围内或在0.5至5重量%的范围内量的悬浮剂。所述重量百分数基于的是水相的总重量。

[0075] 聚合物珠粒的尺寸在很大程度上由有机相小滴的尺寸决定。小滴尺寸可能受变量如搅动速率、温度、悬浮剂的选择以及悬浮剂的量的影响。往往可以改变搅拌速率、悬浮剂的类型以及悬浮剂的量,从而控制所得到的颗粒的聚集或凝聚。通常优选不发生聚集。在一些实施例中,水相的密度可选择为与有机相大致相同。近似匹配这些密度趋于导致形成更多的球形颗粒以及大小更加均匀的颗粒。

[0076] 使用悬浮聚合方法制得的颗粒(例如,珠粒)常常具有至少50微米、至少200微米或至少300微米的平均直径。例如,所述平均直径常常在50至5000微米的范围内、在100至3000微米的范围内、在100至2000微米的范围内、在200至2000微米的范围内、在500至2000微米的范围内或在300至1000微米的范围内。

[0077] 使用式(I)的交联剂制得的交联的聚合物材料的玻璃化转变温度常常高于使用相当的量的二乙烯基苯(即,相同的交联剂对第二单体摩尔比)制得的交联的聚合物材料的玻璃化转变温度。取决于单体混合物中包含的交联剂的量,所述玻璃化转变温度常常高约1°C至约25°C。

[0078] 此外,使用式(I)的交联剂制得的交联的聚合物材料通常比使用相当的量的二乙烯基苯(即,相同的交联剂对第二单体摩尔比)制得的交联的聚合物材料更为热稳定。当使用热重分析进行分析时,显著重量损失的起始温度差异为常常高约40°C至约50°C,与单体混合物中包含的交联剂的量无关。

[0079] 与使用相当的量的二乙烯基苯(即,相同的交联剂对第二单体摩尔比)制得的交联的聚合物材料相比,在一定的温度范围(例如,在聚合物材料的玻璃化转变温度的温度附近)内,使用式(I)的交联剂制得的交联的聚合物材料常常在给定的力下压缩较少。即,使用式(I)的交联剂制得的交联的聚合物材料很适合于其中具有较高抗压缩能力的材料将有利的应用。

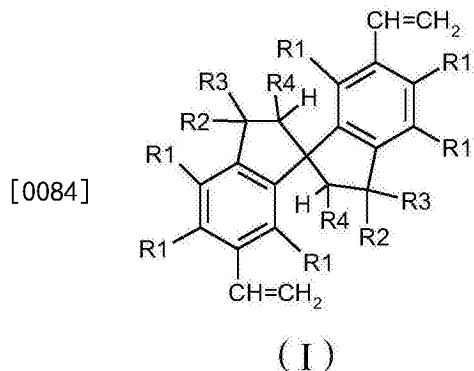
[0080] 在一个示例性的用途中,所述交联的聚合物材料可用作尺寸排阻树脂。尺寸排阻树脂通常被置于色谱柱中。通过使溶液经过色谱柱,溶液中的分子可基于其尺寸和/或分子量得到分离。所述交联的聚合物材料可承受此类色谱柱中通常遭遇的压力并且变形或压缩将少于二乙烯基苯交联的聚合物材料。

[0081] 在另一个示例性的用途中,所述交联的聚合物材料可用作支撑剂颗粒。所述交联的聚合物材料与天然气和石油从各种地层的移除中通常遭遇的温度和压力相容。此外,所述交联的聚合物材料具有足够的抵抗变形和断裂的能力而可用作有效的支撑剂颗粒。

[0082] 本发明提供了各种项目,它们为:可聚合的组合物、自所述可聚合的组合物形成的

聚合物材料或自所述可聚合的组合物制备聚合物材料的方法。

[0083] 项目1为一种可聚合的组合物。所述可聚合的组合物包含a)单体混合物和b)自由基引发剂。所述单体混合物包含i)为式(I)的交联剂的第一单体



[0085] 和ii)为苯乙烯、被一个或多个烷基基团取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、或它们的组合的第二单体。在式(I)中,每个R1独立地为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。每个R2独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基、甲硅烷氧基,与连接到同一碳原子的R3组合以形成环状烷基,与连接到同一碳原子的R3组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基,或与R3以及R2和R3二者都连接到的碳原子组合以形成羰基基团。每个R3独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基、甲硅烷氧基,与连接到同一碳原子的R2组合以形成环状烷基,与连接到同一碳原子的R2组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基,与R2以及R2和R3二者都连接到的碳组合以形成羰基基团,或与连接到相邻碳原子的R4组合以形成碳-碳键。每个R4独立地为氢或与连接到相邻碳原子的R3组合以形成碳-碳键。单体混合物中式(I)的交联剂的量为基于第二单体的摩尔数计至多25摩尔%。

[0086] 项目2为项目1的可聚合的组合物,其中所述第一单体的每个R1为氢或卤素。

[0087] 项目3为项目1或2的可聚合的组合物,其中所述第一单体的每个R2和每个R3为烷基。

[0088] 项目4为项目1至3中任一项的可聚合的组合物,其中所述第一单体的R4为氢。

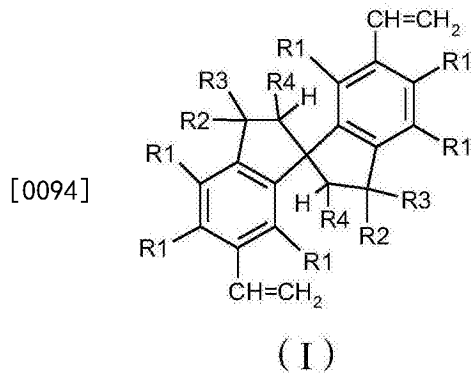
[0089] 项目5为项目1至4中任一项的可聚合的组合物,其中所述第一单体为3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛满-6,6'-二乙烯基。

[0090] 项目6为项目1至5中任一项的可聚合的组合物,其中所述单体混合物包含1摩尔%至25摩尔%的式(I)的第一单体。

[0091] 项目7为项目1至6中任一项的可聚合的组合物,其中所述可聚合的组合物包含(1)包含所述单体混合物和自由基引发剂的有机相和(2)包含水和悬浮剂的水相,其中所述有机相以小滴悬浮在所述水相内。

[0092] 项目8为项目1至7中任一项的可聚合的组合物,其中所述可聚合的组合物还包含不为式(I)的另外的交联剂。

[0093] 项目9为一种聚合物材料,所述聚合物材料包含可聚合的组合物聚合产物。所述可聚合的组合物包含a)单体混合物和b)自由基引发剂。所述单体混合物包含i)为式(I)的交联剂的第一单体



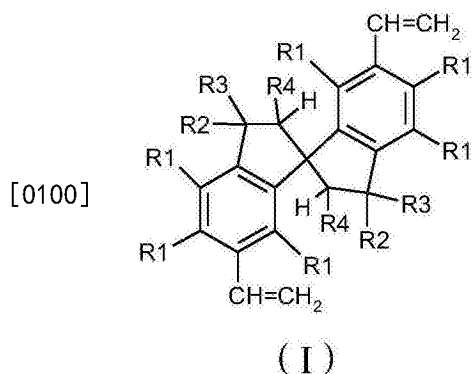
[0095] 和ii)为苯乙烯、被一个或多个烷基基团取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、或它们的组合的第二单体。在式(I)中,每个R1独立地为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。每个R2独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基、甲硅烷氧基,与连接到同一碳原子的R3组合以形成环状烷基,与连接到同一碳原子的R3组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基,或与R3以及R2和R3二者都连接到的碳原子组合以形成羰基基团。每个R3独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基、甲硅烷氧基,与连接到同一碳原子的R2组合以形成环状烷基,与连接到同一碳原子的R2组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基,与R2以及R2和R3二者都连接到的碳组合以形成羰基基团,或与连接到相邻碳原子的R4组合以形成碳-碳键。每个R4独立地为氢或与连接到相邻碳原子的R3组合以形成碳-碳键。单体混合物中式(I)的交联剂的量为基于第二单体的摩尔数计至多25摩尔%。

[0096] 项目10为项目9的聚合物,其中所述单体混合物包含1摩尔%至25摩尔%的式(I)的第一单体。

[0097] 项目11为项目9或10的聚合物,其中所述聚合物为颗粒或珠粒的形式。

[0098] 项目12为项目9至11中任一项的聚合物,其中所述可聚合的组合物还包含不为式(I)的交联剂。

[0099] 项目13为一种制备交联的聚合物材料的方法。所述方法包括制备可聚合的组合物。所述可聚合的组合物包含a)单体混合物和b)自由基引发剂。所述单体混合物包含i)为式(I)的交联剂的第一单体



[0101] 和ii)为苯乙烯、被一个或多个烷基基团取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、或它们的组合的第二单体。在式(I)中,每个R1独立地为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。每个R2独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基、甲硅烷氧基,与连接到同一碳原子的R3组合以形成环状烷基,与连接到同一碳原子的R3组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基,或与R3以及R2和R3二者都连接到的碳原子组合以形成羰基基团。每个

R3独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基、羟基、甲硅烷氧基,与连接到同一碳原子的R2组合以形成环状烷基,与连接到同一碳原子的R2组合以形成稠合到一个或多个碳环的环状烷基,与R2以及R2和R3二者都连接到的碳组合以形成羰基基团,或与连接到相邻碳原子的R4组合以形成碳-碳键。每个R4独立地为氢或与连接到相邻碳原子的R3组合以形成碳-碳键。单体混合物中式(1)的交联剂的量为基于第二单体的摩尔数计至多25摩尔%。所述方法还包括使所述可聚合的组合物经受自由基聚合以形成交联的聚合物材料。

[0102] 项目14为项目13的方法,其中所述可聚合的组合物包含(1)包含所述单体混合物和自由基引发剂的有机相和(2)包含水和悬浮剂的水相,其中所述有机相以小滴悬浮在所述水相内。

[0103] 项目15为项目13或14的方法,其中所述方法还包括加热所述交联的聚合物材料以提高交联的程度。

[0104] 实例

[0105] 表1:材料术语表

| 化学名 | 化学品供应商 |
|---|--|
| 4,4'-异亚丙基二酚 (BPA) | 马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) |
| 甲磺酸 (MSA) | 马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) |
| 二氯甲烷 (CH ₂ Cl ₂) | 马萨诸塞州比尔里卡的EMD密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA) |
| 甲醇 (MeOH) | 英国多塞特郡普尔的BDH默克公司 (BDH Merck Ltd., Poole Dorset, UK) |
| [0106] 吡啶 | 新泽西州吉布斯敦的EM Science (EM Science, Gibbstown, NJ) |
| 三氟甲磺酸 (TFMSA) | 南卡罗来纳州西哥伦比亚的奥克伍德产品公司 (Oakwood Products, West Columbia, SC) |
| 浓盐酸 (HCl) | 马萨诸塞州比尔里卡的EMD密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA) |
| 碳酸氢钠 (NaHCO ₃) | 新泽西州菲利普斯堡的杰帝贝柯公司 (J.T. Baker, Phillipsburg, NJ) |
| 硫酸钠 (Na ₂ SO ₄) | 英国多塞特郡普尔的BDH默克公司 |

[0107]

| | |
|--|---|
| | (BDH Merck Ltd., Poole Dorset, UK) |
| <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺 (DMF) | 威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI) |
| 乙烯基三丁基锡 | 威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI) |
| 氯化锂 (LiCl) | 密苏里州圣路易斯的马林克罗特 (Mallinckrodt, St. Louis, MO) |
| 双(三苯基膦)氯化钨(II) | 威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI) |
| 二乙醚 (Et ₂ O) | 马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA) |
| 氟化钾 (KF) | 新泽西州菲利普斯堡的杰帝贝柯公司 (J.T. Baker, Phillipsburg, NJ) |
| 乙酸乙酯 (EtOAc) | 马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA) |
| 石油醚 (PE) | 马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA) |
| 过氧化苯甲酰 (BPO) | LUPEROX 98, 来自威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI) |
| 苯乙烯 | 马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) |
| 二乙烯基苯 (DVB) (80%, 工业级); 工业级含有约 20 重量%的乙基苯乙烯。用来制备聚合物材料的 | 威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI) |

| | | |
|--------|--|--|
| | DVB 的摩尔数计算不考虑纯度。 | |
| [0108] | 聚乙烯醇 (PVA) (产品 41240, 86-89%水解, 中等分子量) | 马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) |

[0109] 高分辨率热重分析(TGA)

[0110] 使用TGA分析的样品通过向先前已称取皮重的铂TGA样品盘中装载样品来准备。使用来自TA仪器公司(TA Instruments)的Q5000IR型高分辨率热重分析仪(TGA)分析样品。施加20°C/分钟的线性加热速率,高分辨率设置为1.0。在这些条件下,仪器加热直至检测到重量损失,使温度稳定直至重量损失减少,并然后重新开始加热。使样品在氮气氛围中经受5°C至800°C的加热曲线。每个样品的报告值为观察到的显著重量损失起始温度的导数重量信号。

[0111] 调制差示扫描量热法(MDSC)

[0112] 分析前将样品各于200°C下加热一小时。通过称重并装载到来自TA仪器公司(TA Instruments)的T_{zero}铝盘中来准备每个单独的样品。使用来自TA仪器公司(TA Instruments)的Q2000型(#130, Cell RC-02499)调制差示扫描量热仪分析样品。对于每个样品的分析,使用以下方法:1)在30.00°C下平衡,2)等温5.00分钟,3)开始数据存储,4)每60秒调制±1.00°C,5)采样间隔-每秒一个点,6)以5.00°C/分钟匀变至195.00°C,8)等温1.00分钟,9)以5.00°C/分钟匀变至30.00°C,9)等温5.00分钟,10)以5.00°C/分钟匀变至195.00°C。每个样品的报告值为来自第一热循环的中点。

[0113] 摩尔百分数的计算

[0114] 通过用交联剂的摩尔数除以第二单体的摩尔数并然后对商乘100来计算交联剂的摩尔百分数。

[0115] 制备例1:3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛满-6,6'-二醇(SBI-二醇)的合成

[0116] 在5.0L圆底烧瓶中熔化1000.69g(4.38摩尔)4,4'-异亚丙基二酚(BPA)。在所有BPA都熔化后,缓慢加入50.51g(0.526摩尔)甲磺酸(MSA)。将反应混合物的温度保持在135°C和150°C之间,在氮气氛围下搅拌反应混合物3小时。3小时后,在仍热的同时,将熔融的反应混合物倒入2.0L去离子水中。形成棕色沉淀物。

[0117] 通过真空过滤进行分离所得沉淀物并用1.5L去离子水洗涤。然后将经分离的固体放回5.0L圆底烧瓶中并加入1.5L二氯甲烷(CH₂Cl₂)。将固体在CH₂Cl₂中于回流下搅拌一小时。然后让烧瓶冷却至室温(20°C至25°C),并将烧瓶置于冰箱(约0°C)中过夜。然后通过真空过滤进行分离固体并用最小量(约500mL)的冷CH₂Cl₂洗涤。然后将固体置于4.0L锥形瓶中并溶解在900mL甲醇(MeOH)中。向该溶液中加入190mL CH₂Cl₂。溶液保持澄清。搅拌溶液并分多份加入1.1L去离子水。形成白色沉淀,并将混合物置于冰箱(约0°C)中过夜。通过真空过滤进行分离固体并用最小量(约300mL)的冷CH₂Cl₂洗涤。再次重复MeOH/CH₂Cl₂/H₂O沉淀。将来自第二沉淀的固体在真空烘箱中于85°C下干燥过夜,产生214.77克(48%)的SBI-二醇。¹H NMR(500MHz, 丙酮-d₆)δ7.85(s, 2H), 7.02(d, J=8.1Hz, 2H), 6.68(dd, J=8.1, 2.4Hz,

2H), 6.19(d, J=2.4Hz, 2H), 2.32(d, J=13.0Hz, 2H), 2.19(d, J=13.0Hz, 2H), 1.35(s, 6H), 1.29(s, 6H)。

[0118] 制备例2:全氟甲烷-1-磺酸6'-(全氟甲烷-1-磺酰氧基)-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛苕满-6-基酯(SBI-双三氟甲磺酸酯)的合成

[0119] 在250mL圆底烧瓶中,向150mL CH₂Cl₂中溶解5.0025g(16.2毫摩尔)SBI-二醇和4.755mL(47.1毫摩尔)吡啶。将烧瓶置于冰/水浴中。向该溶液中逐滴加入7.930mL(58.8毫摩尔)三氟甲磺酸酐(TFMSA)。在加入完成后,从冰/水浴中取出烧瓶。将反应混合物在室温下于氮气氛下搅拌1小时。通过加入10mL盐酸水溶液(HCl)(10重量%)使反应停止。

[0120] 将所得混合物在CH₂Cl₂和饱和碳酸氢钠(NaHCO₃)水溶液之间分配。分离有机层,用无水硫酸钠(Na₂SO₄)干燥并过滤。在减压下浓缩滤液并在高真空下于室温干燥3小时以移除任何残余的吡啶。所得棕褐色固体(SBI-双三氟甲磺酸酯)重8.51克(92%)。¹H NMR(500MHz, CDCl₃)δ7.17(d, J=8.3Hz, 2H), 7.08(dd, J=8.3, 2.3Hz, 2H), 6.55(d, J=2.3Hz, 2H), 2.26(ABq, J=13.2Hz, 4H), 1.34(s, 6H), 1.29(s, 6H)。¹⁹F NMR(470.5MHz, CDCl₃)δ-73.0。

[0121] 制备例33,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛苕满-6,6'-二乙烯基(SBI-二乙烯基)的合成:

[0122] 在250mL圆底烧瓶中,向75mL无水N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中溶解5.0025克(8.74毫摩尔)的SBI-双三氟甲磺酸酯。向该溶液中加入6.125mL(21.0毫摩尔)乙烯基三丁基锡和22.2225克(52.4毫摩尔)氯化锂(LiCl)。将反应混合物在室温下于氮气氛下搅拌5分钟,然后加入0.6140g(875微摩尔)(双三苯基膦)氯化钯(II)。将反应混合物在室温下于氮气氛下搅拌过夜。在室温下反应24小时后,通过将反应混合物倒入150mL去离子水中来使反应停止。形成沉淀。

[0123] 用二乙醚(Et₂O)(3×200mL)萃取水层和沉淀。合并有机层。然后与等体积的氟化钾(KF)水溶液(10克/100mL)一起于室温下剧烈搅拌有机层,搅拌1小时。形成灰白色沉淀并将混合物真空过滤。然后将滤液放回分液漏斗中并分离有机层。然后用无水Na₂SO₄干燥有机层并过滤。在减压下浓缩滤液,产生白色固体。该固体通过硅胶色谱进一步纯化。将材料装载到硅胶柱(8×25cm)上,并用5%的乙酸乙酯(EtOAc)/95%的石油醚(PE)(体积/体积)洗脱柱。合并含纯SBI-二乙烯基的级分,在减压下浓缩并在高真空下于室温干燥,产生2.3822g(83%)呈白色固体的SBI-二乙烯基。¹H NMR(500MHz, CDCl₃)δ7.34(dd, J=7.9, 1.6Hz, 2H), 7.17(d, J=7.9Hz, 2H), 6.85(d, J=1.6Hz, 2H), 6.64(dd, J=17.6, 10.9Hz, 2H), 5.62(dd, J=17.6, 1.0Hz, 2H), 5.12(dd, J=10.9, 1.0Hz, 2H), 2.32(ABq, J=13.1Hz, 4H), 1.42(s, 6H), 1.36(s, 6H)。

[0124] 实例1:苯乙烯与DV-SBI(49.6:1摩尔比或2摩尔%DV-SBI)的聚合

[0125] 在8mL小瓶中,向0.789克EtOAc中溶解0.791克(7.59毫摩尔)苯乙烯和50.1mg(153微摩尔)DV-SBI。向该溶液中加入15.9毫克(65.6微摩尔)BPO。聚合混合物因此包含49.6:1摩尔比的苯乙烯:DV-SBI的EtOAc溶液,具有52重量%的固体和1.9重量%的BPO。用氮气对该聚合混合物鼓泡10分钟。然后对小瓶盖盖并置于90℃砂浴中。在此高温下加热聚合体系18小时。

[0126] 形成澄清的固体,通过真空过滤分离并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向

小瓶中加入10mL EtOAc。让材料在EtOAc中静置30分钟。再次通过真空过滤分离固体并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL EtOAc。让材料在EtOAc中静置过夜。再次通过真空过滤进行分离固体并用EtOAc洗涤。然后将固体在高真空下于100℃干燥过夜。

[0127] 实例2:苯乙烯与DV-SBI(20.0:1摩尔比或5摩尔%DV-SBI)的聚合

[0128] 在8mL小瓶中,向0.789克EtOAc中溶解0.791克(7.59毫摩尔)苯乙烯和0.125g(380微摩尔)DV-SBI。向该溶液中加入15.7毫克(64.8微摩尔)BPO。聚合混合物因此包含20.0:1摩尔比的苯乙烯:DV-SBI的EtOAc溶液,具有54重量%的固体和1.7重量%的BPO。用氮气对该聚合混合物鼓泡10分钟。然后对小瓶盖盖并置于90℃砂浴中。在此高温下加热聚合体系18小时。

[0129] 形成澄清的固体,通过真空过滤进行分离并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL EtOAc。让材料在EtOAc中静置30分钟。再次通过真空过滤进行分离固体并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL EtOAc。让材料在EtOAc中静置过夜。再次通过真空过滤进行分离固体并用EtOAc洗涤。然后将固体在高真空下于100℃干燥过夜。

[0130] 实例3:苯乙烯与DV-SBI(10.0:1摩尔比或10摩尔%DV-SBI)的聚合

[0131] 在8mL小瓶中,向0.789克EtOAc中溶解0.791克(7.59毫摩尔)苯乙烯和0.250g(761微摩尔)DV-SBI。向该溶液中加入16.0毫克(66.1微摩尔)BPO。聚合混合物因此包含10.0:1摩尔比的苯乙烯:DV-SBI的EtOAc溶液,具有57重量%的固体和1.5重量%的BPO。用氮气对该聚合混合物鼓泡10分钟。然后对小瓶盖盖并置于90℃砂浴中。在此高温下加热聚合体系18小时。

[0132] 形成澄清的固体,通过真空过滤进行分离并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL EtOAc。让材料在EtOAc中静置30分钟。再次通过真空过滤进行分离固体并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL EtOAc。让材料在EtOAc中静置过夜。再次通过真空过滤进行分离固体并用EtOAc洗涤。然后将固体在高真空下于100℃干燥过夜。

[0133] 实例4:苯乙烯与DV-SBI(28.4:1摩尔比或4摩尔%DV-SBI)的悬浮聚合

[0134] 在100mL烧瓶中,向4.5克(43.2毫摩尔)苯乙烯中溶解0.1克(413微摩尔)BPO和0.5g(1.52毫摩尔)DV-SBI。向该溶液中加入20mL 1重量%的聚(乙烯醇)/水溶液。将烧瓶置于80℃油浴中并用2cm长的磁力搅拌棒搅拌。用氮气吹扫烧瓶五分钟。然后让样品在油浴中继续搅拌8小时。然后用真空过滤从浴中收集聚合物珠粒并用水冲洗。将珠粒在150℃烘箱中后固化30分钟。

[0135] 比较例1:苯乙烯与DVB(49.2:1摩尔比或2摩尔%DVB)的聚合

[0136] 在8mL小瓶中,向2.04克EtOAc中溶解2.00克(19.2毫摩尔)苯乙烯和50.3毫克(386微摩尔)二乙烯基苯(DVB)。向该溶液中加入40.3毫克(166微摩尔)BPO。聚合混合物因此包含49.2:1摩尔比的苯乙烯:DVB的EtOAc溶液,具有50重量%的固体和2.0重量%的BPO。用氮气对该聚合混合物鼓泡10分钟。然后对小瓶盖盖并置于90℃砂浴中。在此高温下加热聚合体系18小时。

[0137] 形成白色沉淀,通过真空过滤进行分离并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并

向小瓶中加入10mL EtOAc。让材料在EtOAc中静置4天。再次通过真空过滤分离固体并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL EtOAc。在腕式振动器上振动固体一小时。再次通过真空过滤分离固体并用EtOAc洗涤。然后将固体在高真空下于100℃干燥过夜。

[0138] 比较例2:苯乙烯与DVB(20.0:1摩尔比或5摩尔%DVB)的聚合

[0139] 在8mL小瓶中,向2.04克EtOAc中溶解2.00克(19.2毫摩尔)苯乙烯和125毫克(962微摩尔)DVB。向该溶液中加入40.0毫克(165微摩尔)BPO。聚合混合物因此包含20.0:1摩尔比的苯乙烯:DVB的EtOAc溶液,具有51重量%的固体和1.9重量%的BPO。用氮气对该聚合混合物鼓泡10分钟。然后对小瓶盖盖并置于90℃砂浴中。在此高温下加热聚合体系18小时。

[0140] 形成白色沉淀,通过真空过滤进行分离并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL EtOAc。让材料在EtOAc中静置4天。再次通过真空过滤分离固体并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL EtOAc。在腕式振动器上振动固体一小时。再次通过真空过滤分离固体并用EtOAc洗涤。然后将固体在高真空下于100℃干燥过夜。

[0141] 比较例3:苯乙烯与DVB(10.0:1摩尔比或10摩尔%DVB)的聚合

[0142] 在8mL小瓶中,向2.05克EtOAc中溶解2.00克(19.2毫摩尔)苯乙烯和250mg(1.92毫摩尔)DVB。向该溶液中加入40.1毫克(166微摩尔)BPO。聚合混合物因此包含10.0:1摩尔比的苯乙烯:DVB的EtOAc溶液,具有52重量%的固体和1.8重量%的BPO。用氮气对该聚合混合物鼓泡10分钟。然后对小瓶盖盖并置于90℃砂浴中。在此高温下加热聚合体系18小时。

[0143] 形成白色沉淀,通过真空过滤进行分离并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL EtOAc。让材料在EtOAc中静置4天。再次通过真空过滤分离固体并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL EtOAc。在腕式振动器上振动固体一小时。再次通过真空过滤分离固体并用EtOAc洗涤。然后将固体在高真空下于100℃干燥过夜。

[0144] 比较例4:苯乙烯与DVB(29.9:1摩尔比或4摩尔%DVB)的悬浮聚合

[0145] 在100mL烧瓶中,向4.8克(46.1毫摩尔)苯乙烯中溶解0.1克(413微摩尔)BPO和0.2g(1.54毫摩尔)DVB。向该溶液中加入20mL 1重量%的聚乙烯醇(PVA)/水溶液。将烧瓶置于80℃油浴中并用2cm长的磁力搅拌棒搅拌。用氮气吹扫烧瓶五分钟。然后让样品在油浴中继续搅拌18小时。然后用真空过滤从浴中收集聚合物珠粒并用水冲洗。将珠粒在150℃烘箱中后固化30分钟。

[0146] 比较例5:苯乙烯与DVB(8.9:1摩尔比或10摩尔%DVB)的悬浮聚合

[0147] 在50mL烧瓶中,向4.05克(38.9毫摩尔)苯乙烯中溶解0.09克(372微摩尔)BPO和0.45克(3.46毫摩尔)DVB。向该溶液中加入20mL 1重量%的PVA/水溶液。将烧瓶置于80℃油浴中并用2cm长的磁力搅拌棒搅拌。用氮气吹扫烧瓶五分钟。然后让样品在油浴中继续搅拌17小时。然后用真空过滤从浴中收集聚合物珠粒并用水冲洗。将珠粒在140℃烘箱中后固化90分钟。

[0148] 使用TGA和MDSC表征聚合物材料(实例1-3和比较例1-3)

[0149] 通过调制差示扫描量热法(MDSC)分析实例1-3和比较例1-3来确定玻璃化转变温度(T_g)。还通过热重分析(TGA)分析同样的这六个样品来确定热稳定性是否有差异。

[0150] 这些结果的汇总可见于表2中。从该数据可见,两个趋势是明显的。使用DV-SBI交联剂代替DVB产生具有更高的 T_g 和增强的热稳定性的材料。甚至在2摩尔%下,DV-SBI也提供了5°C的显著 T_g 升高和热稳定性的显著提高(起始温度高45°C)。随着DV-SBI的量增加,DVB交联的聚合物材料与DV-SBI交联的聚合物材料之间的 T_g 差异变得甚至更大(在5摩尔%下,7°C;在10摩尔%下,18°C)。DV-SBI交联的材料显著重量损失起始温度与DVB交联的材料的差异为高大约40°C,与所用交联剂的量无关。

[0151] 表2:聚合物材料的TGA和MDSC表征

[0152]

| 样品 | 交联剂 | T_g (°C) | 起始温度 (°C) |
|-------|------------------|------------|-----------|
| 比较例 1 | 2 摩尔% DVB | 102 | 245 |
| 比较例 2 | 5 摩尔% DVB | 113 | 255 |
| 比较例 3 | 10 摩尔% DVB | 129 | 263 |
| 实例 1 | 2 摩尔% DV-SBI | 107 | 290 |
| 实例 2 | 5 摩尔% DV-SBI | 120 | 296 |
| 实例 3 | 10 摩尔% DV-SBI | 147 | 306 |

[0153] 使用压缩试验表征聚合物珠粒(实例4和比较例4-5)

[0154] 聚合物材料的压缩试验在装配了压缩板并在受控力模式下运行的Q800DMA(特拉华州纽卡斯尔的TA仪器公司(TA Instruments, New Castle, DE))中进行。将单个直径介于0.83mm和0.95mm之间的珠粒置于压缩板之间。温度平衡在25°C。力以4N/分钟匀变至通过用 $13.53\text{N}/\text{mm}^2$ 乘珠粒直径的平方所计算出的水平。然后在保持恒定载荷的同时,让温度在3°C/分钟的速率下匀变至250°C。通过用板分离量除以珠粒的初始直径[(高度÷初始高度)×100]来计算每个温度下珠粒的抗压缩能力。实例4、比较例4和比较例5的分析结果示于图1中。以抗压缩能力对温度作图。

[0155] 用DV-SBI交联的实例4与比较例4和比较例5二者相比在较高的温度下压缩。这两个比较例都是用DVB交联的。实例4较高的压缩温度表明该聚合物材料与比较例中的任一者相比都具有较高的玻璃化转变温度。比较例4和实例4使用相当的量的交联剂制备。这两个样品的橡胶态在大约相同的压缩百分数下(但在不同的温度下),表明两个样品具有大约相同的交联密度。

[0156] 可对图1中的各个样品测定玻璃化转变温度,因为抗压缩的温度显示出显著变化。实例4的玻璃化转变温度与比较例5的相当,但比较例5的交联密度显著较高。比较例5较高的交联密度与在较低压缩百分数下出现的橡胶平台一致。比较例5在橡胶平台区中比比较例4或实例4都更具刚性。

[0157] 换句话说,为获得与使用式(I)的交联剂制得的实例4相当的玻璃化转变温度,需要如比较例5中那样多达约2.5倍的DVB。然而,使用较高含量的交联剂往往导致显著更刚性的聚合物材料的形成。在压缩试验中,比较例5的较高交联密度导致聚合物珠粒在约60%的压缩下损坏而实例4一直到约75%的压缩下才损坏。提高的被压缩而不损坏的能力可能是其中材料需要适形而不断裂的应用中所需的。

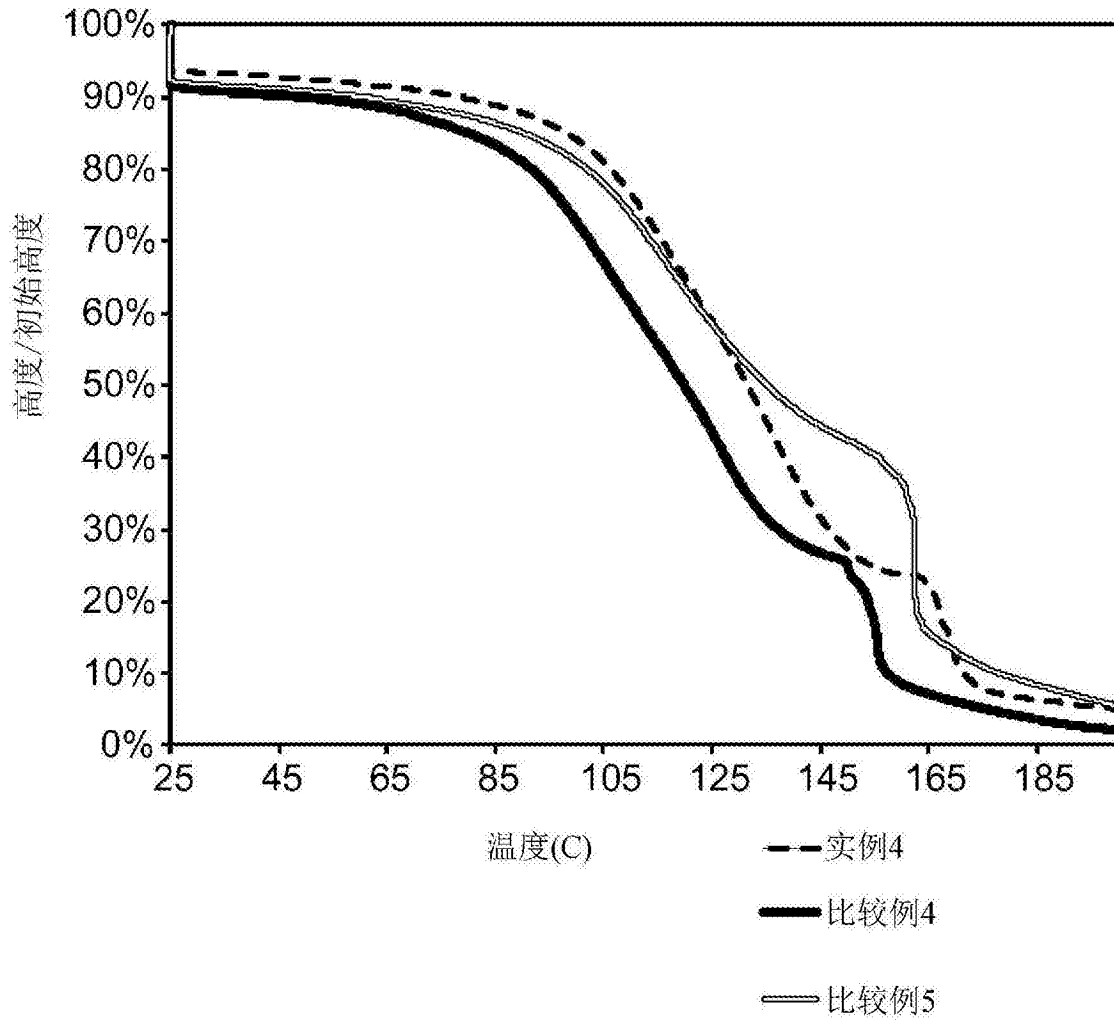


图1