



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102459285 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

(21) 申请号 201080030857. 8

(22) 申请日 2010. 05. 07

(30) 优先权数据

09159814. 4 2009. 05. 08 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 01. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/056265 2010. 05. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02010/128144 DE 2010. 11. 11

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 S·诺札瑞 R·戴利克-布伦岑格

A·朗格 S·斯潘格

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

C07F 7/00 (2006. 01)

C07F 7/04 (2006. 01)

权利要求书 5 页 说明书 27 页

(54) 发明名称

制备颗粒状纳米复合材料的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备颗粒状纳米复合材料的方法,其中所述纳米复合材料的颗粒包括 a) 至少一个包含至少一种(半)金属 M 的无机或有机(半)金属相;和 b) 至少一个有机聚合物相。本发明还涉及可由该方法得到的纳米复合材料。所述方法包括在阳离子聚合条件下聚合至少一种单体 MM,其具有至少一个具有金属或半金属 M 的第一阳离子可聚合单体单元 A,和至少一个通过至少一个——例如 1、2、3 或 4 个——共价化学键连接至所述可聚合单元 A 的第二阳离子可聚合有机单体单元 B,在所述聚合条件下,所述可聚合单体单元 A 和可聚合单元 B 均随着 A 和 B 之间一个或多个键的断裂而聚合,其中所述聚合在不溶所述纳米复合材料的非质子溶剂中,在至少一种聚合引发剂和至少一种选自以下的其他物质的存在下进行: α) 至少一种表面活性物质和 β) 至少一种颗粒状材料。

1. 一种制备颗粒状纳米复合材料的方法,其中所述纳米复合材料的颗粒包括

a) 至少一个包含至少一种(半)金属 M 的无机或有机(半)金属相;和

b) 至少一个有机聚合物相;

所述方法通过在阳离子聚合条件下聚合至少一种单体 MM 而进行,所述单体 MM 具有

- 至少一个具有金属或半金属 M 的第一阳离子可聚合单体单元 A,和

- 至少一个第二阳离子可聚合有机单体单元 B,其通过一个或多个共价化学键连接至所述可聚合单元 A,

在所述聚合条件下,所述可聚合单体单元 A 和可聚合单元 B 均随着 A 和 B 之间键的断裂而聚合,

其中所述聚合在不溶所述纳米复合材料的非质子溶剂中,在至少一种聚合引发剂和至少一种选自以下的其他物质的存在下进行:

α) 至少一种表面活性物质,和

β) 至少一种颗粒状材料,

或其中所述聚合在不溶所述纳米复合材料的非质子溶剂中,在至少一种聚合引发剂的存在下进行,或在至少一种表面活性物质的存在下用碱的质子溶剂溶液处理聚合产物。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述单体 MM 的聚合在至少一种表面活性化合物的存在下进行。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述表面活性化合物具有至少一个有至少 6 个碳原子的烷基基团或至少一个低聚(烷基硅氧烷)或聚(烷基硅氧烷)基团和至少一个阴离子或非离子极性基团。

4. 权利要求 3 的方法,其中所述表面活性化合物具有至少一个有至少 6 个碳原子的烷基基团和至少一个磺酸酯基团。

5. 权利要求 2 的方法,其中所述表面活性化合物具有至少一个有至少 6 个碳原子的烷基基团和至少一个可与单体单元 A 和 / 或 B 共聚的阳离子可聚合基团。

6. 权利要求 2 至 5 中任一项的方法,其中所述表面活性化合物的用量为 0.5 至 50 重量%,基于单体 MM 的总量计。

7. 权利要求 2 至 6 中任一项的方法,其中所述表面活性化合物在聚合引发剂前加入。

8. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述单体 MM 的聚合在至少一种颗粒状材料的存在下进行。

9. 权利要求 8 的方法,其中由光散射测定的所述颗粒状材料的初级粒度(质量平均)在 1 至 2000nm 范围内。

10. 权利要求 8 或 9 的方法,其中所述颗粒状材料包括至少一部分聚合引发剂。

11. 权利要求 8 至 10 中任一项的方法,其中所述颗粒状材料选自(半)金属氧化物。

12. 权利要求 11 的方法,其中所述无机颗粒状材料选自二氧化硅。

13. 权利要求 8 至 12 中任一项的方法,其中所述颗粒状材料的用量为 1 至 10000 重量份每 100 重量份单体 MM。

14. 权利要求 8 至 13 中任一项的方法,其中将所述单体 MM 在聚合条件下加入颗粒状材料的有机溶剂悬浮液。

15. 权利要求 1 的方法,其中所述聚合在不溶所述纳米复合材料的非质子溶剂中,在至

少一种聚合引发剂的存在下进行,并且在至少一种表面活性物质的存在下用碱的质子溶剂溶液处理聚合产物。

16. 权利要求 15 的方法,其中所述质子溶剂为水。

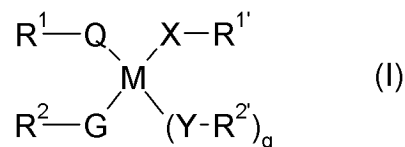
17. 权利要求 15 或 16 的方法,其中所述碱选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物和氢氧化铵。

18. 权利要求 15 至 17 中任一项的方法,其中所述表面活性物质具有至少一个有至少 6 个碳原子的烷基基团和至少一个磺酸酯基团。

19. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述单体 MM 中的单体单元 A 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。

20. 权利要求 19 的方法,其中所述单体单元 A 的金属或半金属 M 包含至少 90mol% 程度的硅,基于 M 的总量计。

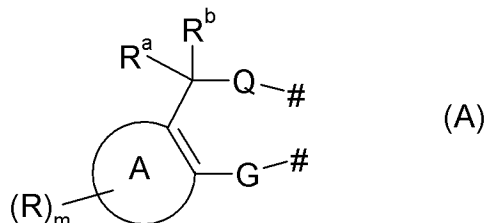
21. 前述权利要求中任一项的方法,其中具有至少一个单体单元 A 和至少一个单体单元 B 的所述单体 MM 由通式 I 描述:



其中

M 为金属或半金属;

R^1 、 R^2 可相同或不同并各自为 $Ar-C(R^a, R^b)-$ 基团,其中 Ar 为任选地具有 1 或 2 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环或杂芳环, R^a 、 R^b 各自独立地为氢或甲基或一起为氧原子或甲烯基基团 ($=CH_2$),或 R^1Q 和 R^2G 基团一起为式 A 的基团



其中 A 为与双键稠合的芳环或杂芳环, m 为 0、1 或 2, R 基团可相同或不同并选自卤素、CN、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基和苯基, R^a 、 R^b 各自定义如上;

G 为 O、S 或 NH;

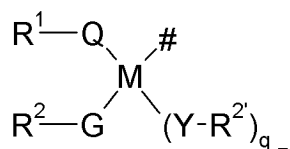
Q 为 O、S 或 NH;

q 根据 M 的化合价为 0、1 或 2,

X、Y 可相同或不同并各自为 O、S、NH 或化学键;

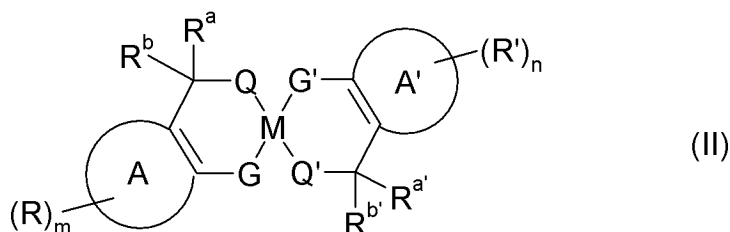
$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 可相同或不同并各自为 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_6 -环烷基、芳基或 $Ar'-C(R^{a'}, R^{b'})-$ 基团,其中 Ar' 如对 Ar 所定义, $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ 各自如对 R^a 、 R^b 所定义,或 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 与 X 和 Y 一起为定义如上的式 A 基团,

或当 X 为氧时, $R^{1'}$ 基团可为下式的基团:



其中 q 、 R^1 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 Y 、 Q 和 G 各自定义如上且 $\#$ 为连接至 X 的键。

22. 权利要求 21 的方法, 其中待聚合的所述单体 MM 包括至少一个通式 II 的单体:



其中

M 为金属或半金属;

A 和 A' 各自为与双键耦合的芳环或杂芳环;

m 和 n 各自独立地为 0、1 或 2;

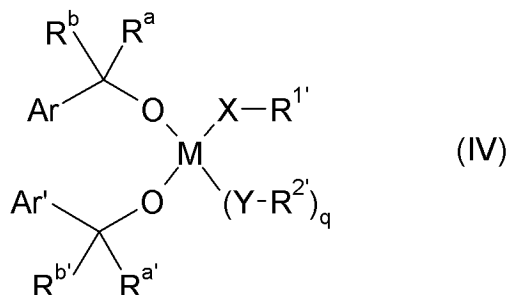
G 和 G' 相同或不同并各自独立地为 O、S 或 NH;

Q 和 Q' 相同或不同并各自独立地为 O、S 或 NH;

R 和 R' 相同或不同并各自独立地选自卤素、CN、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基和苯基; 且

R^a 、 R^b 、 $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ 各自独立地选自氢和甲基, 或 R^a 和 R^b 和 / 或 $R^{a'}$ 和 $R^{b'}$ 各自一起为氧原子。

23. 权利要求 21 的方法, 其中待聚合的所述单体 MM 包括至少一个通式 IV 的单体:



其中

M 为金属或半金属;

Ar 、 Ar' 相同或不同并各自为任选地具有 1 或 2 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环或杂芳环;

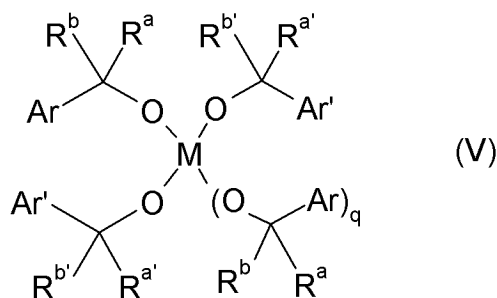
R^a 、 R^b 、 $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ 各自独立地选自氢和甲基, 或 R^a 和 R^b 和 / 或 $R^{a'}$ 和 $R^{b'}$ 各自一起为氧原子;

q 根据 M 的化合价为 0、1 或 2;

X 、 Y 可相同或不同并各自为 O、S、NH 或化学键; 且

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 可相同或不同并各自为 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_6 -环烷基、芳基或 $Ar''-C(R^{a''}, R^{b''})$ -基团, 其中 Ar'' 如对 Ar 所定义, $R^{a''}$ 、 $R^{b''}$ 各自如对 R^a 、 R^b 所定义', 或 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 与 X 和 Y 一起为定义如上的式 A 基团。

24. 权利要求 23 的方法, 其中所述式 IV 的单体选自通式 V 的化合物:



其中

M 为金属或半金属；

Ar、Ar' 相同或不同并各自为任选地具有 1 或 2 个选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基的取代基的芳环或杂芳环；

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'} 各自一起为氧原子；

q 根据 M 的化合价为 0、1 或 2。

25. 一种颗粒状纳米复合材料，其可由前述权利要求中任一项的方法得到。

26. 权利要求 25 的纳米复合材料，其中所述纳米复合材料的颗粒的平均粒度（质量平均）在 2nm 至 5000nm 范围内。

27. 一种颗粒状纳米复合材料，其中所述纳米复合材料的颗粒包括

- a) 至少一个包含至少一种（半）金属 M 的无机或有机（半）金属相；和
- b) 至少一个有机聚合物相 P，

其中所述有机聚合物相 P 和无机或有机（半）金属相 A 形成基本共连续相区域，相同相的两个相邻区域之间的平均距离不大于 100nm，其中所述纳米复合材料颗粒的平均粒度（质量平均）在 2nm 至 5000nm 范围内。

28. 权利要求 25 至 27 中任一项的纳米复合材料，其中所述无机和有机（半）金属相选自（半）金属 M 的氧化物、氧氮化物和氮化物，和由（半）金属 M 的氧化物、氧氮化物和氮化物形成的混合相。

29. 权利要求 25 至 28 中任一项的纳米复合材料，其中所述无机或有机（半）金属相中存在的金属或半金属 M 选自 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb、Bi 及其混合物。

30. 权利要求 29 的纳米复合材料，其中所述无机或有机（半）金属相中存在的金属或半金属 M 包含至少 90mol% 程度的硅，基于 M 的总量计。

31. 一种权利要求 25 至 30 中任一项的颗粒状纳米复合材料的含水分散体。

32. 权利要求 31 的含水分散体，其中所述纳米复合材料颗粒的平均粒度（质量平均）在 2nm 至 5000nm 范围内。

33. 权利要求 31 或 32 的含水分散体，其包含 5 至 50 重量%所述颗粒状纳米复合材料，基于分散体的总重量计。

34. 一种基于（半）金属 M 的（半）金属氧化物、氧氮化物或氮化物的颗粒状无机低碳或无碳材料，通过从权利要求 25 至 30 中任一项的复合材料中氧化去除有机组分而得到。

35. 一种含碳纳米复合材料

- a) 碳相 C；
- b) 和至少一个（半）金属 M 的（半）金属氧化物或氮化物的无机相；

其通过在基本上或完全不含氧气的条件下煅烧权利要求 25 至 30 中任一项的复合材料而得到。

36. 权利要求 35 的含碳纳米复合材料,其中所述碳相 C 和无机相形成基本共连续相区域,相同相的两个相邻区域间的平均距离不大于 100nm。

制备颗粒状纳米复合材料的方法

[0001] 本发明涉及一种制备颗粒状纳米复合材料的方法,其中所述纳米复合材料的颗粒包括

[0002] a) 至少一个包含至少一种(半)金属 M 的无机或有机(半)金属相;和

[0003] b) 至少一个有机聚合物相。

[0004] 本发明还涉及可由该方法获得的纳米复合材料。

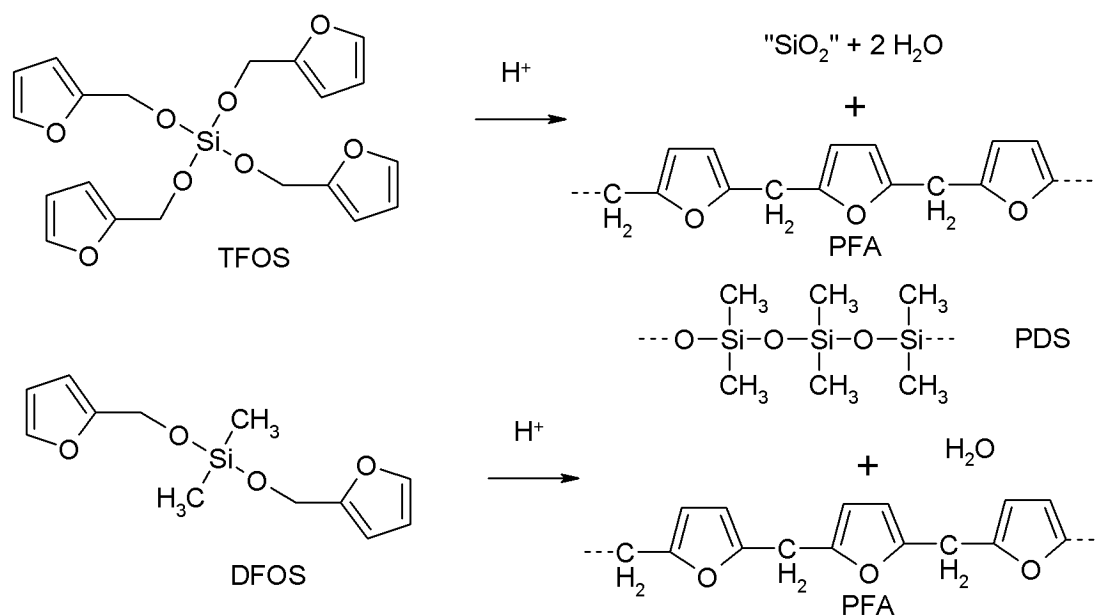
[0005] 纳米复合材料,即基于聚合物的复合材料,在有机聚合物相中包括无机相,例如尺寸小于 500nm、尤其是小于 100nm 的无机(半)金属氧化物相(以下也称为纳米级相或对于颗粒状相而言称为纳米级颗粒),由于纳米级无机相和有机聚合物相之间大的界面,纳米复合材料在其化学、物理和机械特性方面具有较高潜力,这一点是聚合物相中的常规无机组分的毫米级或微米级分散体所无法实现的(R. P. Singh 等人, J. Mater. Sci. 2002, 37, 781)。

[0006] 迄今已知的用于制备无机-有机纳米复合物的方法基于纳米颗粒或片状剥落的页硅酸盐与聚合物在溶液或熔体中直接混合、通过在无机纳米颗粒或片状剥落的页硅酸盐存在下聚合有机单体而原位制备有机相、溶胶-凝胶技术和这些手段的结合(例如,对于将纳米颗粒并入聚合物熔体,参见 Garcia, M. 等人, Polymers for Advanced Technologies 2004, 15, 164;对于在无机纳米颗粒或片状剥落的页硅酸盐存在下聚合有机单体,参见 M. C. Kuo 等人, Materials Chemistry and Physics 2005, 90(1), 185; A. Maity 等人, Journal of Applied Polymer Science 2004, 94(2), 803; Y. Liao 等人, Polymer International 2001, 50(2), 207;和 WO 2001/012678;对于在聚合物溶液或熔体中通过低聚烷氧基硅氧烷的水解而制备氧化物相,参见 WO 2004/058859 和 WO 2007/028563)。

[0007] 既定的现有技术方法具有一系列缺点。首先,它们中许多仍限制于可溶于有机溶剂或熔化而不分解的有机聚合物的复合物。此外,通常只可以这种方式将少量无机相引入纳米复合材料中。由于纳米颗粒通常高度附聚以及由此必然导致非常高的剪切力,大量的纳米颗粒的精细分布几乎是不可能的。通过在纳米颗粒存在下原位制备有机聚合物相而制备纳米复合物的一个很大缺点是会形成纳米颗粒附聚物,以致形成不均匀的产品。因此,纳米颗粒由于其大的表面积而与聚合物形成大范围界面的优点不能得以利用。在使用粉状纳米填充剂的情况下,由于粒度较小,在配料过程中还存在由于形成粉尘以及纳米颗粒能够到达肺部而对健康带来的高风险。在聚合物熔体或溶液中通过溶胶-凝胶方法原位制备无机相通常会导致较差的可重现性结果或需要复杂的手段来控制水解条件。

[0008] Spange 等人, Angew. Chem. Int. Ed., 46(2007)628-632 描述了一种制备纳米复合材料的新路径,其通过使四呋喃甲基氧硅烷 TFOS 和二呋喃甲基氧二甲基硅烷 DFOS 根据以下方案发生阳离子聚合而进行:

[0009]



[0010] Spange 等人提出术语“双重聚合 (twin polymerization)”表示这类聚合。

[0011] TFOS 在阳离子条件下的聚合形成具有二氧化硅相和由聚糠醇 PFA 组成的有机聚合物相的复合材料。由此获得的复合材料中的相区域尺寸在几纳米左右。此外,所述二氧化硅相的相区域和所述 PFA 相的相区域具有共连续排列,即 PFA 相和 SiO_2 相彼此渗透且基本上不形成任何不连续区域。相邻相界面之间的距离或相邻相同相的区域之间的距离极小,且平均不大于 10nm。特定相的不连续区域中不存在肉眼可见的分离。

[0012] 推测这种特定相排列和相邻相之间的小距离首先是因为呋喃甲基单元聚合的动力学耦合,其次是因为形成了二氧化硅。因此,相组分差不多会同步形成,并早在 TFOS 聚合的过程中就相分离成无机相和有机相。相比之下,在 DFOS 的聚合过程中,未观测到复合材料的形成。而是,形成了 PFA 和低聚二甲基硅氧烷,后者作为油状物分离出来。

[0013] 由 Spange 等人描述的双重聚合解决了在纳米复合材料制备过程中的一系列问题,尤其是避免了使用纳米材料。然而,由 Spange 等人描述的纳米复合材料是以粗颗粒材料或整料的形式获得的,因此不适于或不利于多数应用。所述材料的粉碎会产生成本和不便,并且伴有粉碎过程中引入的能量导致相区域扩大的风险,以致丧失材料有价值的特性。此外,粉碎通常导致极不均匀的粒度分布,并可产生细粉,这出于特别是卫生原因考虑会产生问题。

[0014] 已发现由 Spange 等人描述的双重聚合是新的聚合原理。在本发明的上下文中,双重聚合应理解为表示在聚合条件,通常是在阳离子聚合条件下使单体 MM(称为双重单体)聚合,所述单体具有

[0015] - 至少一个第一通常为阳离子的可聚合单体单元 A,其包含金属或半金属 M(在 TFOS 中为 SiO_4 单元),和

[0016] - 至少一个第二通常为阳离子的可聚合有机单体单元 B(在 TFOS 中为呋喃甲基基团),其通过至少一个共价化学键连接至所述可聚合单元 A,

[0017] 在所述聚合条件下,可聚合单体单元 A 和可聚合单元 B 均随着 A 和 B 之间键的断裂而发生聚合。因此,可聚合单元 A 和 B 选择为可在相同的条件下聚合。

[0018] 例如,本申请人的在先专利申请 PCT/EP 2008/010169 描述了任选被取代的 2,

2'-螺[4H-1,3,2-苯并二氧杂硅烷](以下称为 SPISI) 在阳离子聚合条件下的双重聚合以得到纳米复合材料,所述复合材料包括有机苯酚甲醛聚合物相和二氧化硅相,并具有由 Spange 描述的特性。但没有记载制备这里所述的颗粒状材料的任何方法。

[0019] 因此需要一种制备纳米复合材料的方法,所述材料包括:

[0020] a) 至少一个包含至少一种(半)金属 M 的无机或有机(半)金属相;和

[0021] b) 至少一个有机聚合物相;

[0022] 所述方法能提供颗粒形式的纳米复合材料。该方法应尤其适于制备颗粒状纳米复合材料,其中所述纳米复合材料颗粒的尺寸小于 $5\mu\text{m}$ 、特别是不大于 $2\mu\text{m}$ 、特别是不大于 $1\mu\text{m}$ 、尤其是不大于 500nm 。

[0023] 现已令人吃惊地发现,这种材料可通过双重聚合方法而制备,此时阳离子可聚合双重单体(twin monomer)在不溶所述纳米复合材料但至少部分可溶所述单体的非质子溶剂中,在至少一种聚合引发剂和至少一种选自以下的其他物质的存在下聚合,

[0024] α) 至少一种表面活性物质,和

[0025] β) 至少一种颗粒状材料。

[0026] 以这种方式,得到颗粒状纳米复合材料的非质子溶剂悬浮液,颗粒状纳米复合材料可通过去除非质子溶剂而以细粉的形式从中分离。

[0027] 还发现这种材料可通过双重聚合方法而制备,此时阳离子可聚合双重单体在不溶所述纳米复合材料但至少部分可溶所述单体的非质子溶剂中,在至少一种聚合引发剂的存在下进行,并在至少一种表面活性物质的存在下用碱的质子溶剂溶液处理聚合产物。以这种方式,得到纳米复合材料在质子溶剂中的精细分散体,颗粒状纳米复合材料可通过去除质子溶剂而以细粉的形式从其中分离。

[0028] 因此,本发明涉及一种制备颗粒状纳米复合材料的方法,其中所述纳米复合材料的颗粒包括

[0029] a) 至少一个包含至少一种(半)金属 M 的无机或有机(半)金属相;和

[0030] b) 至少一个有机聚合物相;

[0031] 所述方法通过在阳离子聚合条件下聚合至少一种单体 MM 而进行,所述单体 MM 具有

[0032] - 至少一个具有金属或半金属 M 的第一阳离子可聚合单体单元 A,和

[0033] - 至少一个第二阳离子可聚合有机单体单元 B,其通过至少一个——例如 1、2、3 或 4 个——共价化学键连接至所述可聚合单元 A,

[0034] 在该聚合条件下,所述可聚合单体单元 A 和可聚合单元 B 均随着 A 和 B 之间的一个或多个键的断裂而发生聚合,

[0035] 其中所述聚合在不溶所述纳米复合材料的非质子溶剂中,在至少一种聚合引发剂和至少一种选自以下其他物质的存在下进行

[0036] α) 至少一种表面活性物质,和

[0037] β) 至少一种颗粒状材料。

[0038] 因此,本发明还涉及一种制备优选为在质子溶剂中的分散体形式的颗粒状纳米复合材料的方法,其中所述纳米复合材料的颗粒包括

[0039] a) 至少一个包含至少一种(半)金属 M 的无机或有机(半)金属相;和

[0040] b) 至少一个有机聚合物相；

[0041] 所述方法通过在阳离子聚合条件下聚合至少一种单体 MM 而进行,所述单体 MM 具有

[0042] - 至少一个具有金属或半金属 M 的第一阳离子可聚合单体单元 A,和

[0043] - 至少一个第二阳离子可聚合有机单体单元 B,其通过至少一个——例如 1、2、3 或 4 个——共价化学键连接至所述可聚合单元 A,

[0044] 在该聚合条件下,所述可聚合单体单元 A 和可聚合单元 B 均随着 A 和 B 之间的一个或多个键的断裂而发生聚合,

[0045] 其中所述聚合在不溶所述纳米复合材料但至少部分可溶所述单体的非质子溶剂中,在至少一种聚合引发剂的存在下进行,并在至少一种表面活性物质的存在下用碱的质子溶剂溶液处理聚合产物。

[0046] 这些方法以高收率和良好的可重现性提供颗粒状纳米复合材料,即聚合物以微米或甚至纳米范围尺寸的离散微粒形式存在。一般平均粒度(重均)小于 $5\mu\text{m}$ 、常常不大于 $2\mu\text{m}$ 、特别是不大于 1000nm 并且尤其不大于 500nm 。所得聚合物的颗粒既具有无机或有机(半)金属相,其包含至少一种(半)金属 M 并由单体单元 A 的聚合得到;又具有有机聚合物相,其由单体单元 B 的聚合得到。在颗粒内,不同相具有共连续排列,相同相的相区域的平均距离最高达 100nm 、常常最高达 40nm 、尤其最高达 10nm 。

[0047] 根据本发明,制备纳米复合材料包括在不溶所形成的纳米复合材料(25°C 下溶解度 $< 1\text{g/l}$)的非质子溶剂中的聚合单体 MM。这可在聚合条件下形成聚合物材料颗粒。推测使用不溶聚合中所形成的纳米复合材料的非质子溶剂原则上可促进颗粒的形成。当聚合在表面活性物质或颗粒状无机材料的存在下进行,颗粒的形成很可能受表面活性物质或颗粒状无机材料存在的控制,这防止了粗颗粒材料的形成。当聚合未在表面活性物质或颗粒状无机材料的存在下进行,不发生这种控制,从而由于复合材料在聚合介质中不溶而使已作为初级产物形成的纳米复合材料颗粒附聚。然而,这种附聚通过以下处理被抑制:在至少一种表面活性物质的存在下用碱的质子溶剂溶液处理聚合物产物以获得纳米复合材料在质子溶剂中的精细分散体,颗粒状纳米复合材料可通过去除质子溶剂而以细粉的形式从中分离。

[0048] 应理解,在表面活性物质和颗粒状无机材料的存在下聚合单体 MM 的手段也可与在至少一种表面活性物质的存在下用碱的质子溶剂溶液处理聚合产物的手段结合。

[0049] 非质子溶剂选择为使单体至少部分可溶。这应理解为表示在聚合条件下单体在溶剂中的溶解度为至少 50g/l 、尤其是至少 100g/l 。通常,有机溶剂选择为使单体在 20°C 时的溶解度为 50g/l 、尤其是至少 100g/l 。更特别地,溶剂选择为使单体基本上或完全溶解于其中,即选择溶剂与单体 MM 的比例以使在聚合条件下至少 80%、尤其是至少 90% 或全部的单体 MM 以溶解的形式存在。

[0050] “非质子”表示用于聚合的溶剂基本上不包括具有一个或多个连接于例如 O、S 或 N 等杂原子上的质子从而或多或少具有酸性的溶剂。因此质子溶剂在用于聚合的有机溶剂中的比例小于 10 体积%、特别是小于 1 体积%并且尤其是小于 0.1 体积%,基于有机溶剂的总量计。单体 MM 的聚合在基本无水的条件下进行,即在聚合开始时水的浓度小于 0.1 重量%,基于所用有机溶剂的量计。

[0051] 溶剂可为无机的或有机的或为无机和有机溶剂的混合物。优选有机溶剂。

[0052] 合适的非质子有机溶剂的实例有烃类,其可为脂族、脂环族或芳族烃,及其与卤代烃的混合物。优选溶剂为烃类,例如具有通常 2 至 8 个并优选 3 至 8 个碳原子的无环烃,尤其是烷烃,例如乙烷、异丙烷和正丙烷、正丁烷及其异构体、正戊烷及其异构体、正己烷及其异构体、正庚烷及其异构体和正辛烷及其异构体;具有 5 至 8 个碳原子的环烷烃,例如环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷、环庚烷;具有优选 2 至 8 个碳原子的无环烯烃,例如乙烯、异丙烯和正丙烯、正丁烯、正戊烯、正己烯和正庚烯;环烯烃,例如环戊烯、环己烯和环庚烯;芳烃,例如苯、甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲基苯、乙苯、枯烯(2-丙基苯)、异枯烯(1-丙基苯)和叔丁基苯。还优选上述烃类与卤代烃的混合物,所述卤代烃为例如卤代脂族烃,例如氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、氯乙烷、1,2-二氯乙烷和 1,1,1-三氯乙烷和 1-氯丁烷;和卤代芳烃,例如氯苯、1,2-二氯苯和氟苯。优选地,烃类在混合物中的比例为至少 50 体积%、特别是至少 80 体积%并且尤其是至少 90 体积%,基于有机溶剂的总量计。

[0053] 在本发明的一个优选实施方案中,用于聚合的有机溶剂包括至少一种芳烃,尤其是至少一中烷基芳烃,例如甲苯、二甲苯以及二甲苯混合物、1,2,4-三甲基苯、1,3,5-三甲基苯、乙苯、枯烯、异枯烯和叔丁基苯,以及这些溶剂的混合物。在这个实施方案中,有机溶剂中所包含芳烃——尤其是烷基芳烃——的量优选至少 50 体积%、特别是至少 80 体积%并且尤其是至少 90 体积%,基于有机溶剂的总量计。在该实施方案中,余量的有机溶剂优选地选自烷烃和环烷烃。

[0054] 无机非质子溶剂的实例尤其是为超临界二氧化碳、氧硫化碳、二硫化碳、二氧化氮、亚硫酸酐、硫酸酐和液体二氧化硫,后三种溶剂也可充当聚合引发剂。

[0055] 单体 MM 在聚合引发剂的存在下发生聚合。聚合引发剂选择为能引发或催化单体单元 A 和 B 的阳离子聚合。因此,在单体 MM 的聚合过程中,单体单元 A 和 B 同步聚合。术语“同步”不一定表示所述第一和第二单体单元的聚合以相同的速率进行,而是表示所述第一和第二单体单元的聚合是动力学耦合的并由阳离子聚合条件触发。

[0056] 合适的聚合引发剂原则上是已知用于催化阳离子聚合的所有物质。这些包括质子酸(布朗斯台德酸)和非质子路易斯酸。优选的质子催化剂是布朗斯台德酸,例如有机羧酸,例如三氟乙酸或乳酸;和尤其是有机磺酸,例如甲磺酸、三氟甲磺酸或甲苯磺酸。同样合适的有无机布朗斯台德酸,例如 HCl、H₂SO₄ 或 HClO₄。所用的路易斯酸可为例如 BF₃、BCl₃、SnCl₄、TiCl₄ 或 AlCl₃。还可使用以配位形式结合或溶解于离子液体的路易斯酸。聚合引发剂的用量通常为 0.1 至 10 重量%、优选 0.5 至 5 重量%,基于单体 MM 计。

[0057] 在第一个实施方案中,本发明的方法在至少一种表面活性物质的存在下进行。可用的表面活性物质原则上包括适于降低纳米复合材料颗粒在聚合介质中的表面能的所有物质。这些原则上包括具有至少一个疏水基和至少一个亲水基的所有有机和有机金属化合物,其在以下也称作乳化剂。代替亲水基,表面活性物质也可具有可与单体 MM 的单元 A 和 / 或单元 B 共聚的可聚合基团。这种物质下文也称作可聚合乳化剂。表面活性物质还包括具有疏水重复单元和亲水重复单元和 / 或具有至少一个疏水基和至少一个亲水基的两亲重复单元的聚物质,下文也称作保护胶体。与分子量(数均)通常不超过 1500 道尔顿数值的乳化剂相比,保护胶体的分子量(数均)高于 1500 道尔顿。

[0058] 表面活性物质为本领域技术人员已知,例如 E. Kissa 等人,Fluorinated

Surfactants and Repellents, Surfactant Science Series 97, Marcel Dekker, New York 2001 ; K. Kosswig 等人, Die Tenside, Carl Hanser Verlag, Munich, 1993 ; **Römp**, Lexikon Chemie, 第 10 版, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1999, 4434-4440 页和其中所引文献。

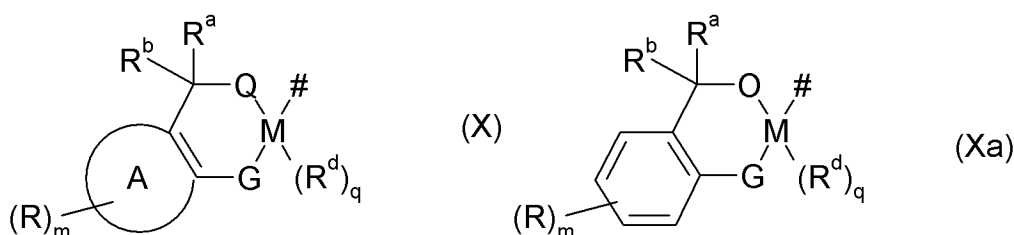
[0059] 合适的疏水基为具有至少 6 个、尤其是至少 7 个或至少 8 个碳原子——例如 6 至 200 个、尤其是 7 至 100 个或 8 至 80 个碳原子——的烃基和氟化烃基。任选氟化烃基可为脂族、脂环族、芳族或芳脂族 (araliphatic) 烃基。表面活性物质的疏水基优选地包括至少一种具有至少 6 个、尤其是至少 7 个或至少 8 个碳原子——例如 6 至 200 个、尤其是 7 至 100 个或 8 至 80 个碳原子——的脂族、芳族或芳脂族烃基, 和 / 或至少一种具有至少 6 个、尤其是至少 7 个或至少 8 个碳原子——例如 6 至 200 个、尤其是 7 至 100 个或 8 至 80 个碳原子——的脂族氟化烃基。优选疏水基的实例为具有 6 至 200 个、尤其是 7 至 100 个或 8 至 80 个碳原子的烷基, 以及被单烷基、二烷基或三烷基取代的苯基, 尤其是单烷基苯基, 其中所述的烷基总计具有 6 至 200 个、尤其是 7 至 100 个或 8 至 80 个碳原子。所述的烷基可为直链的或支链的, 可衍生自例如脂肪醇、羰基合成醇, 或衍生自烯烃低聚物, 例如低聚异丁烯或聚异丁烯。合适的疏水基另外还有低聚 (二烷基硅氧烷) 基团和聚 (二烷基硅氧烷) 基团, 尤其是具有通常至少 2 个——例如 2 至 50 个——二烷基硅氧烷单元的低聚二甲基硅氧烷基团和聚二甲基硅氧烷基团。

[0060] 可用的亲水基包括阴离子、阳离子或非离子亲水基。阴离子亲水基的实例有磺酸根基团、羧酸根基团和膦酸根基团, 其中磺酸根基团和膦酸根基团可直接连接, 即连接于硫原子或磷原子, 或通过氧连接 (硫酸酯基团或磷酸酯基团)。阳离子基团的实例有三甲铵和三乙铵基团、N-吡啶鎓基团和 N-甲基-N-咪唑啉鎓基团。亲水非离子基团的实例有具有通常至少 2 个——例如 2 至 100 个—— C_2-C_3 -亚烷基氧单元的低聚 C_2-C_3 -亚烷基氧和聚 C_2-C_3 -亚烷基氧基团, 例如低聚环氧乙烷和聚环氧乙烷基团和低聚 (环氧乙烷-共-环氧丙烷) 和聚 (环氧乙烷-共-环氧丙烷) 基团, 和单糖或低聚糖基团或多羟基官能团, 优选低聚 C_2-C_3 -环氧烷烃和聚 C_2-C_3 -环氧烷烃基团。

[0061] 保护胶体中合适的疏水重复单元为衍生自具有低水溶性——例如 20℃ 下小于 20g/l 的水溶性——的单体且通常不含任意前述亲水基的那些。保护胶体中合适的亲水重复单元为衍生自具有高水溶性——例如 20℃ 下至少 50g/l 的水溶性——的亲水单体且通常具有至少一个亲水基、尤其是至少一个定义如上的阴离子基团或非离子亲水基的那些。两亲重复单元为衍生自同时含有具有至少 6 个碳原子的疏水烃基——例如具有至少 6 个碳原子的烷基或苯基——和至少一个定义如上的亲水基的单体。的那些。

[0062] 可用的可聚合基团包括尤其是具有金属原子 M——尤其是作为优选提及的金属原子 M 之一——和可聚合基团 B 的那些基团。这种基团的实例为式 X 和 Xa 的那些：

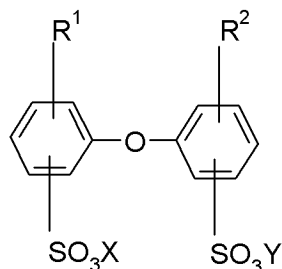
[0063]



[0064] 在式 X 中, 变量各自定义如下：

- [0065] # 为与疏水基连接；
- [0066] M 为金属或半金属，优选元素周期表的主族 3 或 4 或过渡族 4 或 5 的金属或半金属、尤其是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi，更优选 B、Si、Ti、Zr 或 Sn、尤其是 Si；
- [0067] A 为与双键稠合的芳环或杂芳环；
- [0068] m 为 0、1 或 2，尤其是 0；
- [0069] G 为 O、S 或 NH，特别是 O 或 NH 并且尤其是 0；
- [0070] Q 为 O、S 或 NH，尤其是 0；
- [0071] R 基团各自独立地选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基，并且尤其是甲基或甲氧基；
- [0072] R^a、R^b 各自独立地选自氢和甲基，或 R^a 和 R^b 一起为一个氧原子，并且尤其是均为氢；
- [0073] R^d 为 C₁-C₄ 烷基，尤其是甲基。
- [0074] 在式 Xa 中，变量各自定义如下：
- [0075] # 为与疏水基连接；
- [0076] M 为金属或半金属，优选元素周期表的主族 3 或 4 或过渡族 4 或 5 的金属或半金属、尤其是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi，更优选 B、Si、Ti、Zr 或 Sn、尤其是 Si；
- [0077] m 为 0、1 或 2，尤其是 0；
- [0078] G 为 O、S 或 NH，特别是 O 或 NH 并且尤其是 0；
- [0079] R 基团各自独立地选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基，并且尤其是甲基或甲氧基；
- [0080] R^a、R^b 各自独立地选自氢和甲基，或 R^a 和 R^b 一起为一个氧原子，并且尤其是均为氢；
- [0081] R^d 为 C₁-C₄ 烷基，尤其是甲基。
- [0082] 在本发明的一个优选实施方案中，所述表面活性物质包括至少一种阴离子表面活性化合物，所述化合物下文也称作阴离子乳化剂，和任选的一种或多种非离子表面活性物质，下文也称作非离子乳化剂。
- [0083] 阴离子乳化剂除了具有至少一个疏水基之外，通常还具有例如至少一个定义如上的具有至少 6 个碳原子的脂族基团或芳脂族基团，或至少一个定义如上的低聚（烷基硅氧烷）或聚（烷基硅氧烷）基团，至少一个——例如 1 或 2 个——选自例如磺酸根基团、羧酸根基团和膦酸根基团的阴离子基团，其中磺酸根基团和膦酸根基团也可分别以硫酸根基团和磷酸根基团的形式存在。优选的无机阴离子乳化剂具有 1 或 2 个磺酸根或硫酸根基团。
- [0084] 阴离子乳化剂包括通常具有至少 10 个碳原子的脂族羧酸及其盐，尤其是其铵盐和碱金属盐；通常具有至少 6 个碳原子的脂族、芳脂族和芳族磺酸及其盐，尤其是其铵盐和碱金属盐；乙氧基化链烷醇和烷基苯酚的硫酸单酯及其盐，尤其是其铵盐和碱金属盐；以及烷基、芳烷基和芳基磷酸酯，包括链烷醇和烷基苯酚的磷酸单酯及其盐，尤其是其铵盐和碱金属盐。
- [0085] 优选的阴离子乳化剂有：

- [0086] - 磺基琥珀酸二烷基酯的碱金属盐和铵盐 (烷基 :C₈ 至 C₁₆),
- [0087] - 硫酸烷基酯的碱金属盐和铵盐 (烷基 :C₈ 至 C₁₆),
- [0088] - 乙氧基化链烷醇的硫酸单酯的碱金属盐和铵盐 (乙氧基化度 :4 至 30, 烷基 :C₈ 至 C₁₈),
- [0089] - 乙氧基化烷基苯酚的硫酸单酯的碱金属盐和铵盐 (EO :3 至 50, 烷基 :C₄ 至 C₁₆),
- [0090] - 烷基磺酸的碱金属盐和铵盐 (烷基 :C₁₂ 至 C₁₈),
- [0091] - 烷基芳基磺酸的碱金属盐和铵盐 (烷基 :C₉ 至 C₁₈),
- [0092] - 以下通式的化合物
- [0093]



[0094] 其中 R¹ 和 R² 各自为氢或 C₄ 至 C₁₈ 烷基, 且不都为氢, X 和 Y 可各自为碱金属离子和 / 或铵离子。R¹、R² 优选各自为具有 6 至 14 个碳原子直链或支链烷基或氢, 并且尤其具有 6、12 和 16 个碳原子, 其中 R¹ 和 R² 不都同时为氢。X 和 Y 优选为钠、钾或铵离子, 特别优选钠。特别有利的化合物是 X 和 Y 各自为钠、R¹ 为具有 12 个碳原子的支链烷基且 R² 为氢或具有对 R¹ 给出的除氢之外的定义之一的那些。经常地, 使用比例为 50 至 90 重量%的单烷基化产物的工业级混合物, 例如 **Dowfax**[®] 2A1 (Dow Chemical Company 的商标)。

[0095] 在上述阴离子乳化剂中, 以下是特别优选的:

- [0096] - 磺基琥珀酸二烷基酯的碱金属盐和铵盐 (烷基 :C₈ 至 C₁₆), 和
- [0097] - 硫酸烷基酯的碱金属盐和铵盐 (烷基 :C₈ 至 C₁₆),
- [0098] 及其混合物。

[0099] 合适的非离子乳化剂的实例通常为在烷基中具有 8 至 36 个碳原子的乙氧基化链烷醇、在烷基中具有通常 4 至 12 个碳原子的乙氧基化单烷基、二烷基和三烷基苯酚、乙氧基化度通常在 2 至 100、尤其是 3 至 50 范围内的乙氧基化链烷醇和烷基苯酚。合适的非离子表面活性物质的实例还有乙氧基化低聚(二烷基硅氧烷)和聚(二烷基硅氧烷), 尤其是乙氧基化低聚(二甲基硅氧烷)和聚(二甲基硅氧烷), 这些化合物具有至少 2 个——例如 2 至 50 个——二烷基硅氧烷单元, 且乙氧基化度在 2 至 100、尤其是 3 至 50 范围内。

[0100] 在另一个实施方案中, 所述的表面活性物质包括至少一种具有可与单体单元 A 和 / 或 B 共聚的阳离子可聚合基团 (例如 X 或 Xa 基团之一) 的化合物。这种化合物下文也称作可聚合乳化剂。除了阳离子可聚合基团之外, 可聚合乳化剂还具有至少一个疏水基, 优选具有至少 6 个碳原子的烷基, 例如 6 至 200 个碳原子, 尤其是 10 至 100 个碳原子。可聚合乳化剂的实例为式 X-Hb 的那些, 其中 X 为式 X、尤其是式 Xa 的基团, Hb 为疏水基, 尤其是具有至少 6 个碳原子的烷基, 例如 6 至 200 个碳原子, 尤其是 10 至 100 个碳原子。

[0101] 当然, 可聚合乳化剂也可与其他表面活性物质结合使用, 例如与一种或多种阴离子和 / 或非离子乳化剂结合。

[0102] 在本发明的另一个实施方案中,所述的表面活性物质包括至少一种阴离子或非离子表面活性聚合物,所述聚合物下文也分别称作阴离子和非离子保护胶体,和任选的一种或多种阴离子或非离子乳化剂。

[0103] 阴离子保护胶体的实例有藻酸盐,例如藻酸钠;烯键式不饱和羧酸、磺酸或膦酸与疏水单体的共聚物,例如丙烯酸或甲基丙烯酸与疏水单体的共聚物,丙烯酸磺乙酯、甲基丙烯酸磺乙酯、丙烯酸磺丙酯、甲基丙烯酸磺丙酯、(磺乙基)顺丁烯二酰亚胺、2-丙烯酰胺-2-烷基磺酸、苯乙烯磺酸和/或乙烯磺酸与至少一个疏水单体的共聚物,以及乙烯膦酸、磷酸 2-丙烯酰氧基乙酯、磷酸 2-甲基丙烯酰氧基乙酯、磷酸 2-丙烯酰氧丙基酯、磷酸 2-甲基丙烯酰氧基丙酯、磷酸 2-丙烯酰胺-2-甲基丙酯和/或磷酸 2-甲基丙烯酰胺-2-甲基丙酯与疏水单体的共聚物。在上下文中疏水共聚单体的实例有烯键式不饱和单羧酸的 C_1 - C_{10} 烷基酯和 C_5 - C_{10} 环烷基酯,例如丙烯酸和甲基丙烯酸的酯;乙烯基芳族单体,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等;和 C_2 - C_{20} -烯烃。阴离子保护胶体的实例还有苯酚磺酸-甲醛缩合物和萘磺酸-甲醛缩合物,以及苯酚磺酸-甲醛-脲缩合物和萘磺酸-甲醛-脲缩合物。

[0104] 非离子保护胶体的实例有纤维素衍生物,例如羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、甲基纤维素和甲基羟丙基纤维素,聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮与前述疏水单体的共聚物、明胶、阿拉伯树胶、黄原胶、酪蛋白、聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)嵌段聚合物、聚乙烯醇和部分水解的聚乙酸乙烯酯。

[0105] 在本发明的方法中,所述的至少一种表面活性物质的用量通常为 0.5 至 50 重量%、尤其是 1 至 30 重量%,基于单体 MM 的总量计。

[0106] 在本发明的另一个实施方案中,单体 MM 的聚合在至少一种颗粒状材料的存在下进行。颗粒状材料的类型通常是不重要的,其可为无机或有机或复合材料。

[0107] 颗粒状材料的粒度优选小于 $2\mu\text{m}$,尤其是不大于 $1\mu\text{m}$ 。在附聚物的情况下,粒度应理解为表示形成附聚物的初级粒子的尺寸(初级粒度)。优选地,颗粒状无机材料的平均粒度(重均粒径)——在附聚物情况下指的是初级粒度(重均初级粒径)——在 1 至 2000nm 范围内、通常在 2 至 1000nm 范围内、优选在 2 至 500nm 范围内并且尤其是在 2 至 200nm 范围内。这里记录的平均粒径基于质量平均或重量平均计,以本身已知的方式通过光散射或超离心机来测定。

[0108] 在本发明的一个优选实施方案中,所述的颗粒状材料为无机材料。其中,原则上优选包括以上定义类型的金属或半金属的无机材料,尤其是前述金属或半金属 M——尤其是硅、铝、锡或硼——的氧化物、氮化物或氧氮化物。其中,优选氧化物,特别是钛、硅、锡、铝和硼的氧化物,尤其优选二氧化硅。

[0109] 优选的无机颗粒状材料的实例有二氧化钛粉末、尤其是热解法二氧化钛;氧化铝、尤其是热解法氧化铝;和二氧化硅、尤其是诸如热解法二氧化硅或沉淀二氧化硅的高分散二氧化硅,其中颗粒的粒度或初级粒度优选在以上指定的范围内。这些材料是市售的,例如在市场上以商品名 **Aerosil®** 和 **Aeroxide®** (Evonik)、**Cab-O-Sil®** 和 **Spectral®** (Cabot) 或 **Syloid®** (Grace) 购得。在本发明的一个特别优选实施方案中,所述的无机颗粒状材料为高分散二氧化硅,尤其是热解法二氧化硅。

[0110] 在本发明的另一个优选实施方案中,所述的颗粒状材料为有机材料。有机颗粒状

材料的实例有可通过例如非水有机溶剂中的悬浮聚合或分散聚合得到的聚合物颗粒（参见例如 K. E. J. Barret（编辑），“Dispersion Polymerization in Organic Media”，Wiley 1974）。合适的聚合物的实例尤其是由以下物质形成的那些：至少前述疏水单体之一、任选地一种或多种亲水单体——尤其是至少一种具有磺酸基团、膦酸基团或羧基基团的离子单体（例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸磺乙酯、甲基丙烯酸磺乙酯、丙烯酸磺丙酯、甲基丙烯酸磺丙酯、（磺乙基）顺丁烯二酰亚胺、2-丙烯酰胺-2-烷基磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、磷酸 2-丙烯酰氧基乙酯、磷酸 2-甲基丙烯酰氧基乙酯、磷酸 2-丙烯酰氧丙基酯、磷酸 2-甲基丙烯酰氧基丙酯、磷酸 2-丙烯酰胺-2-甲基丙酯和 / 或磷酸 2-甲基丙烯酰胺-2-甲基丙酯）——和任选地交联剂。同样合适的是在 EP1403332 和 US 5,491,192 中描述的非水聚合物分散体。

[0111] 在本发明的另一个优选实施方案中，所述的颗粒状材料为有机 / 无机复合材料，例如本发明的纳米复合材料。

[0112] 在本发明的一个优选构型中，所述的颗粒状材料包括至少一部分聚合引发剂。这可通过例如用聚合引发剂处理所述的颗粒状材料而实现，例如通过使颗粒状材料悬浮于聚合引发剂的溶液中，例如用于聚合的有机溶剂的溶液中而进行。这可通过例如使用包括以足够量聚合的合适引发剂的颗粒状材料——例如具有羧基、磺酸或膦酸基团的单体——而实现。

[0113] 当聚合在颗粒状材料的存在下进行，其用量通常为 0.01 至 100 重量份、尤其是 0.05 至 50 重量份，基于 1 重量份的单体 MM 计（或 1 至 10000 重量%、尤其是 5 至 5000 重量%，基于单体 MM 的总量计；或颗粒状材料与单体 MM 总量的比例在 100 : 1 至 1 : 100 的范围内、尤其是 50 : 1 至 1 : 20）。在本发明的一个优选实施方案中，所述颗粒状材料的用量为 0.01 至 1 重量份、尤其是 0.055 至 0.5 重量份，基于 1 重量份的单体 MM 计。在本发明的另一个优选实施方案中，所述颗粒状材料的用量为 1 至 100 重量份、尤其是 1.5 至 50 重量份，基于 1 重量份的单体 MM 计。但是对于前者，所得颗粒状纳米复合材料的特性由在聚合过程中形成的组分决定，而在第二种情况下的聚合过程中得到的颗粒具有由在聚合中使用的颗粒状材料组成的核和排布在所述的核上并由通过单体 MM 的聚合得到的纳米复合材料组成的壳。

[0114] 当然，所述颗粒状材料也可与前述表面活性化合物结合使用，例如与一种或多种阴离子和 / 或非离子乳化剂结合。

[0115] 为了实施本发明的方法，使待聚合的单体 MM 与聚合引发剂在有机溶剂中在表面活性物质的存在下和 / 或在颗粒状材料的存在下接触。

[0116] 当聚合在表面活性物质的存在下进行，已发现原则上有利的是在聚合引发剂加入前先使一部分表面活性物质已存在于聚合容器中，即至少部分或全部的表面活性化合物先于聚合引发剂加入。例如，该过程可为将至少部分或全部的待聚合单体 MM 和表面活性物质初始加入用于聚合的有机溶剂中，然后将聚合引发剂加入其中。聚合引发剂可未经稀释或在用于聚合的溶剂中稀释后加入。然后加入初始未加入的余量单体 MM 和任何余量的表面活性物质。当聚合在不可聚物质的存在下进行，初始加入优选至少 50 重量%、尤其是至少 80 重量%或全部的表面活性化合物。在可聚合乳化剂的情况下，已发现有利的是在聚合过程中添加至少部分可聚合乳化剂，例如至少 50 重量%，基于全部可聚合乳化剂计。

优选最初加入至少 80% 或全部的待聚合单体 MM。

[0117] 当聚合在颗粒状材料的存在下进行, 已发现原则上是有利的是在聚合条件下将单体 MM 加入颗粒的有机溶剂悬浮液中。“在聚合条件下”表示在大部分单体 MM 加入前至少部分聚合引发剂已经存在于反应器中。为了这个目的, 该过程优选为初始加入颗粒状材料在用于聚合的有机溶剂中的悬浮液, 向其中加入至少部分或全部的聚合引发剂, 然后加入待聚合的单体。

[0118] 根据本发明, 聚合也可在没有表面活性物质且同时没有颗粒状物质的情况下进行。在这种情况下, 将聚合产物 (优选为悬浮于非质子溶剂中的聚合产物的形式) 在至少一种表面活性物质的存在下 (优选在至少一种阴离子表面活性物质的存在下), 用碱 (优选无机碱) 在质子溶剂或溶剂混合物 (优选在含水溶剂) 中的溶液处理。

[0119] 聚合温度通常在 0 至 150°C 范围内, 尤其在 10 至 100°C 范围内。

[0120] 优选在剧烈混合聚合混合物的条件下进行聚合。聚合混合物可以本身常规的方式例如通过剧烈搅拌而混合。在多种情况下, 已发现有利的是通过采用高剪切力 (例如通过采用机械均化器)、通过采用超声、或通过使用高压均化器、喷嘴或喷射分散器来促进混合。机械均化器的实例有转子-定子体系, 例如 **Ultra-Turrax®** (IKA)、**Dispax®** 反应器 (均化器)、锯齿环分散器和磨例如球磨、锯齿胶体磨 (例如购自 FrymaKoruma GmbH 的那些)。喷射分散器在例如 EP 101007 中已知, 并由 Lewa GmbH 市售。超声均化器对本领域技术人员同样是已知的, 由例如 Branson Ultrasonic Corp. NC, USA 和 Dr. Hielscher GmbH, Berlin 提供。

[0121] 聚合单体 MM 之后可进行提纯步骤和任选的干燥步骤。

[0122] 聚合单体 MM 之后可进行煅烧。在这种情况下, 在单体单元 B (一个或多个) 的聚合中形成的有机聚合材料被碳化以得到碳相。

[0123] 当聚合在至少一种定义如上的表面活性物质和 / 或至少一种定义如上的颗粒状物质的存在下进行, 聚合所得到的聚合物以颗粒状纳米复合材料在用于聚合的溶剂中的精细悬浮液 (以下也称作有机悬浮液) 的形式获得。所述的颗粒状纳米复合材料可通过去除溶剂而以可再分散于有机溶剂或水中的粉状固体的形式从所述有机悬浮液中获得。

[0124] 或者, 所述有机悬浮液可通过用水替代有机溶剂而转化成含水悬浮液。例如, 可将水加入悬浮液中并可例如通过相分离或通过蒸馏途径将用于聚合的溶剂去除。

[0125] 在本发明的另一个实施方案中, 聚合所得到的纳米复合材料在至少一种表面活性物质的存在下 (优选在至少一种阴离子表面活性物质的存在下), 通过用碱 (优选无机碱) 在质子溶剂或溶剂混合物 (优选含水溶剂) 中的溶液处理而转化成复合材料在非质子溶剂中的分散体。颗粒状纳米复合材料可通过去除所述的质子溶剂而以细粉的形式从该分散体中分离。

[0126] 优选的质子溶剂除了水之外, 还有具有优选 1 至 4 个碳原子的醇类, 例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇或叔丁醇; 具有 2 至 4 个碳原子和 2 至 3 个 OH 基团的脂族多元醇, 例如丙三醇、乙二醇或丙二醇; 具有 3 至 6 个碳原子和 1 或 2 个 OH 基团的 (聚) 醚醇, 例如 2-甲氧基乙醇、甲氧基丙醇、2-乙氧基-乙醇、二甘醇、三甘醇、二甘醇甲基醚等; 和这些溶剂的混合物。所述溶剂优选为含水溶剂, 即水或水与可与水混溶的溶剂——尤其是与前述质子溶剂之一——的混合物, 水构成所述含水溶剂的至少 50 体积%。更特别地,

使用水或水与前述溶剂之一的混合物,其中水构成所述含水溶剂混合物的至少 90 体积%。

[0127] 为了将聚合产物转化成颗粒状纳米复合材料在质子——尤其是含水——溶剂中的分散体,使单体 MM 的聚合产物与足够量的碱和表面活性物质的质子溶剂尤其是含水溶剂接触。该过程可为使从聚合获得的固体纳米复合材料的以初级产物形式获得的分散体中除去非质子溶剂后而得到的固体纳米材料与足够量的碱和表面活性物质的质子溶剂尤其是含水溶剂接触。该过程可优选地使聚合得到的纳米复合材料在非质子溶剂中以初级产物形式获得的分散体与足够量的碱和表面活性物质的质子溶剂尤其是含水溶剂接触,并任选部分地或尤其基本上或完全地(即达到至少 95%的程度)去除非质子溶剂。所述接触优选地通过剧烈混合而实现。

[0128] 所述的质子溶剂尤其是含水溶剂的量通常为使得生成的颗粒状纳米复合材料在质子溶剂尤其是含水溶剂中的分散体包括 1 至 55 重量%、特别是 5 至 50 重量%并且尤其是 10 至 40 重量%的颗粒状纳米复合材料,基于分散体的总重量计。

[0129] 优选地,在将聚合产物转化成颗粒状纳米材料在质子溶剂尤其是含水溶剂中的分散体时,所使用的碱是无机碱,例如碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐或碱土金属氧化物,优选锂或钠的碳酸盐或氢氧化物、特别是碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物并且尤其是氢氧化锂或氢氧化钠。合适的有机碱有,例如四 $-C_1-C_4$ 烷基氢氧化铵和羟基 $-C_1-C_4$ 烷基三 $-C_1-C_4$ 烷基氢氧化铵,例如四甲基氢氧化铵和胆碱氢氧化物。

[0130] 优选使用 0.1 至 25 重量%、尤其是 0.5 至 5 重量%的碱在质子溶剂尤其是含水溶剂中的溶液。优选碱的用量为使含水分散体呈碱性 pH,尤其是在 8 至 12 范围内。

[0131] 在本发明的这一实施方案中,聚合产物在至少一种表面活性物质的存在下,转化成颗粒状纳米复合材料在质子溶剂尤其是含水溶剂中的分散体。所述的表面活性物质可存在于聚合产物和/或碱的水溶液中,或在分散过程中提供。在本发明的一个优选实施方案中,所述至少一种表面活性物质已存在于聚合产物中,尤其是存在于聚合产物在非质子溶剂中的分散体中。所述至少一种表面活性物质可在聚合之前、聚合过程中或聚合之后加入聚合产物中。在一个具体实施方案中,添加在聚合终点或聚合之后进行。

[0132] 所使用的表面活性物质原则上可为前述表面活性物质,尤其是阴离子表面活性物质及其与非离子表面活性物质的混合物。优选前述阴离子乳化剂及其与非离子乳化剂的混合物。

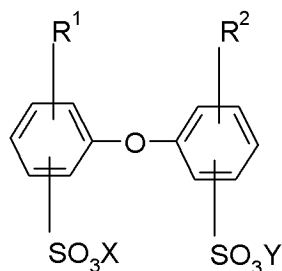
[0133] 优选的阴离子乳化剂除了至少一个疏水基之外,通常还具有例如至少一个定义如上的具有至少 6 个碳原子的脂族基团或芳脂族基团,和至少一个阴离子基团,例如 1 或 2 个阴离子基团,其优选地选自磺酸根基团和膦酸根基团,其中磺酸根基团和膦酸根基团也可分别作为硫酸根基团和磷酸根基团存在。优选的无机阴离子乳化剂具有 1 或 2 个磺酸根或硫酸根基团。

[0134] 优选的阴离子乳化剂包括具有通常至少 6 个碳原子的脂族、芳脂族和芳族磺酸及其盐,尤其是其铵盐和碱金属盐;乙氧基化链烷醇和烷基苯酚的硫酸单酯及其盐,尤其是其铵盐和碱金属盐;以及烷基、芳烷基和芳基磷酸酯,包括链烷醇和烷基苯酚的磷酸单酯及其盐,尤其是其铵盐和碱金属盐。

[0135] 优选的阴离子乳化剂有:

[0136] - 磺基琥珀酸二烷基酯的碱金属盐和铵盐(烷基: C_8 至 C_{16}),

- [0137] - 硫酸烷基酯的碱金属盐和铵盐 (烷基 :C₈ 至 C₁₆) ,
- [0138] - 乙氧基化链烷醇的硫酸单酯的碱金属盐和铵盐 (乙氧基化程度 :4 至 30, 烷基 :C₈ 至 C₁₈) ,
- [0139] - 乙氧基化烷基苯酚的硫酸单酯的碱金属盐和铵盐 (EO :3 至 50, 烷基 :C₄ 至 C₁₆) ,
- [0140] - 烷基磺酸的碱金属盐和铵盐 (烷基 :C₁₂ 至 C₁₈) ,
- [0141] - 烷基芳基磺酸的碱金属盐和铵盐 (烷基 :C₉ 至 C₁₈) ,
- [0142] - 以下通式的化合物
- [0143]



[0144] 其中 R¹ 和 R² 各自为氢或 C₄- 至 C₁₈ 烷基且不都为氢, X 和 Y 可各自为碱金属离子和 / 或铵离子。R¹、R² 优选各自为具有 6 至 14 个碳原子的直链或支链烷基或氢并且尤其具有 6、12 和 16 个碳原子, 其中 R¹ 和 R² 不都同时为氢。X 和 Y 优选为钠、钾或铵离子, 特别优选钠。特别有利的化合物是 X 和 Y 各自为钠、R¹ 为具有 12 个碳原子的支链烷基且 R² 为氢或具有对 R¹ 给出的除氢之外的定义之一的那些。经常地, 使用具有 50 至 90 重量%比例的单烷基化产物的工业级混合物, 例如 **Dowfax**[®] 2A1 (Dow Chemical Company 的商标)。

[0145] 在上述阴离子乳化剂中, 以下是特别优选的 :

- [0146] - 磺基琥珀酸二烷基酯的碱金属盐和铵盐 (烷基 :C₈ 至 C₁₆) , 和
- [0147] - 硫酸烷基酯或烷基磺酸酯的碱金属盐和铵盐 (烷基 :C₈ 至 C₁₆) , 及其混合物。
- [0148] 合适的表面活性物质同样是前述阴离子或非离子保护胶体, 其可单独或与优选的阴离子乳化剂结合使用。

[0149] 为了将聚合产物转化成纳米复合材料在质子溶剂尤其是含水溶剂中的分散体, 该过程优选为用包括溶解形式的碱的质子溶剂处理纳米复合材料在非质子溶剂中的悬浮液。该处理通常通过将非质子溶剂相与质子溶剂通过例如剧烈搅拌混合而实现。该过程可为使碱的质子溶剂溶液与纳米复合材料在非质子溶剂中的分散体直接接触, 优选通过混合而进行。该过程还可为首先使质子溶剂与纳米复合材料在非质子溶剂中的分散体接触, 优选通过混合而进行, 然后再加入碱, 所述碱优选为在质子溶剂中的溶液形式, 然后继续进行处理。

[0150] 当所使用的聚合产物为纳米复合材料在非质子溶剂中的悬浮液时, 通常在将复合材料转移至质子溶剂过程中或之后例如通过蒸馏或通过相分离而去除所述的非质子溶剂。

[0151] 聚合单体 MM 之后可氧化去除有机聚合物相。在这种情况下, 在单体单元 B (一个或多个) 的聚合中所形成的有机聚合材料被氧化并得到纳米多孔氧化、氧氮化或氮化的低碳或无碳材料 (< 10 重量%、尤其是 < 5 重量%碳, 基于所述材料的总重量计)。

[0152] 本发明的方法尤其适合于其中单体单元 A 包括选自以下的金属或半金属的那些单体 MM 的双重聚合 : 主族 3 (IUPAC 族 3) 的金属和半金属, 尤其是 B 或 Al ; 元素周期表的

主族 4(IUPAC 族 14) 的金属和半金属,尤其是 Si、Ge、Sn 或 Pb;元素周期表的主族 5(IUPAC 族 15) 的半金属,尤其是 As、Sb 和 Bi;元素周期表的过渡族 4 的金属,尤其是 Ti、Zr 和 Hf;和元素周期表的过渡族 5 的金属,例如钒。本发明的方法尤其适合于其中单体单元 A 包含选自以下的金属或半金属的那些单体的双重聚合:元素周期表的主族 4 的金属和半金属,尤其是 Si、Ge、Sn 或 Pb;和元素周期表的过渡族 4 的金属,尤其是 Ti、Zr 和 Hf。本发明的方法更优选地适合于其中单体单元 A 包括选自 Si 和 Ti 的金属或半金属的那些单体的双重聚合。本发明的方法最优选地适合于其中至少部分或全部单体的单体单元 A 基本上只包含硅的那些单体的双重聚合。在一个极特别优选的实施方案中,至少 90mol% 并且尤其是全部的存在于双重单体中的金属或半金属为硅。在一个同样极特别优选的实施方案中,至少 90mol% 并且尤其是全部的存在于双重单体中的金属或半金属为硼。在一个同样特别优选的实施方案中,至少 90mol% 并且尤其是全部的存在于双重单体中的金属或半金属选自硅与至少一个其他金属原子——特别是钛或锡,尤其是钛——的结合物。在这种情况下,硅与其他金属原子的摩尔比优选在 10 : 1 至 1 : 10 的范围内,尤其是在 1 : 5 至 5 : 1 的范围内。

[0153] 适合作为双重单体 MM 的化合物在现有技术中已知或可由与其中描述的方法类似的方式制备。例如这里可参考开篇引用的文献以及:

[0154] ● silyl enol ethers (Chem. Ber. 119, 3394 (1986); J. Organomet. Chem. 244, 381 (1981); JACS 112, 6965 (1990))

[0155] ● cycloboroxanes (Bull. Chem. Soc. Jap. 51, 524 (1978); Can. J. Chem. 67, 1384 (1989); J. Organomet. Chem. 590, 52 (1999))

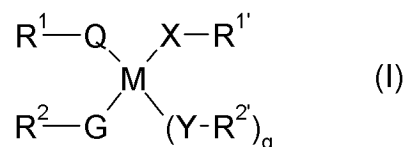
[0156] ● cyclosilicates and -germanates (Chemistry of Heterocyclic Compounds, 42, 1518, (2006); Eur. J. Inorg. Chem. (2002), 1025; J. Organomet. Chem. 1, 93 (1963); J. Organomet. Chem. 212, 301 (1981); J. Org. Chem. 34, 2496 (1968); Tetrahedron 57, 3997 (2001) and prior international applications WO 2009/083082 and WO2009/083083)

[0157] ● cyclostannanes (J. Organomet. Chem. 1, 328 (1963))

[0158] ● cyclozirconates (JACS 82, 3495 (1960))。

[0159] 合适的单体 MM 可用通式 I 描述:

[0160]



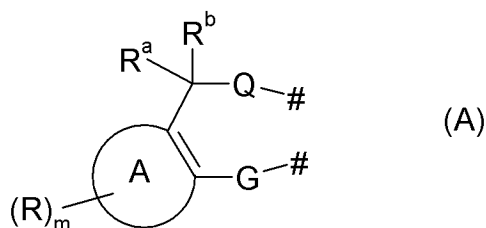
[0161] 其中

[0162] M 为金属或半金属,优选元素周期表的主族 3 或 4 或过渡族 4 或 5 的金属或半金属,尤其是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi,更优选为 B、Si、Ti、Zr 或 Sn,甚至更优选为 B、Si 或 Ti 并且尤其是 Si;

[0163] R¹、R² 可相同或不同并各自为 Ar-C(R^a, R^b)-基团,其中 Ar 为任选地具有 1 或 2 个选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基的取代基的芳环或杂芳环, R^a、R^b 各自独立地为氢或甲基或一起为氧原子或甲烯基基团 (= CH₂) 并且特别是都是氢,

[0164] 或 R^1Q 和 R^2G 基团一起为式 A 的基团

[0165]



[0166] 其中 A 为与双键稠合的芳环或杂芳环, m 为 0、1 或 2, R 基团可相同或不同并各自选自卤素、CN、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基和苯基, R^a 、 R^b 各自定义如上;

[0167] G 为 O、S 或 NH 并且尤其是 O;

[0168] Q 为 O、S 或 NH 并且尤其是 O;

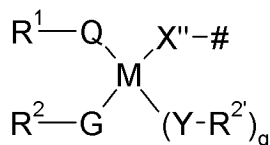
[0169] q 根据 M 的化合价或电荷为 0、1 或 2 并且尤其是 1,

[0170] X、Y 可相同或不同并各自为 O、S、NH 或化学键并且尤其是氧或化学键;

[0171] $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 可相同或不同并各自为 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_6 环烷基、芳基或 $Ar'-C(R^{a'}, R^{b'})$ -基团, 其中 Ar' 如对 Ar 所定义, $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ 各自如对 R^a 、 R^b 所定义并特别是氢, 或 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 与 X 和 Y 一起为定义如上的式 A 基团。

[0172] 同样适于双重共聚的是式 I 的单体, 其中 M、 R^1 、 R^2 、G、Q、 q 、Y 和 $R^{2'}$ 各自定义如上, 其中 $R^{1'}$ 基团为下式的基团:

[0173]



[0174] 其中 q 、 R^1 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、Y、Q 和 G 各自定义如上, X'' 如对 Q 所定义并且尤其是氧, # 表示连接至 M 的键。其中, 优选 M、 R^1 、 R^2 、G、Q、 q 、Y 和 $R^{2'}$ 具有优选给出的定义的那些单体, 尤其是 R^1Q 和 R^2G 基团一起为式 A 基团的那些。

[0175] 同样适于双重共聚的是衍生自式 I 单体的单体, 其中 M 为 Ti 或 Zr, $q = 1$ 并且 Q 和 G 各自为氧, 特别是使这些单体为 μ -氧桥低聚物, 例如四聚物。

[0176] 在式 I 的单体中, 对应于 R^1 和 R^2G 基团的分子部分构成可聚合单元 B (一个或多个)。当 X 和 Y 不是化学键且 $R^{1'}$ X 和 $R^{2'}$ 不是惰性基团例如 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_6 -环烷基或芳基时, $R^{1'}$ X 和 $R^{2'}$ Y 基团同样构成可聚合单元 B (一个或多个)。与之相反, 金属原子 M 任选地与 Q 和 Y 基团一起形成单体单元 A 的主要组分。

[0177] 在本发明的上下文中, 芳族基团或芳基应理解为表示碳环芳族烃基, 例如苯基或萘基。

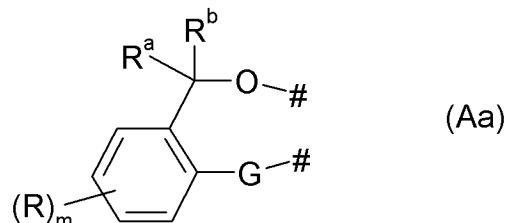
[0178] 在本发明的上下文中, 杂芳族基团或杂芳基应理解为表示通常具有 5 或 6 个环原子的杂环芳族基团, 其中所述的环原子之一为选自氮、氧和硫的杂原子, 1 或 2 个其他环原子可任选地为氮原子, 剩余环原子为碳。杂芳族基团的实例有呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡唑基、咪唑基、噁唑基、异噁唑基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基或噻唑基。

[0179] 在本发明的上下文中, 稠合的芳基或芳环应理解为表示碳环芳族二价烃基, 例如邻亚苯基 (苯并) 或 1,2-亚萘基 (萘并)。

[0180] 在本发明的上下文中,稠合的杂芳基或杂芳环应理解为表示定义如上的杂环芳基,其中两个相邻碳原子形成式 A 或式 II 和 III 中所示的双键。

[0181] 在式 I 的单体的第一个实施方案中, R^1Q 和 R^2G 基团一起为定义如上的式 A 基团,尤其是式 Aa 基团:

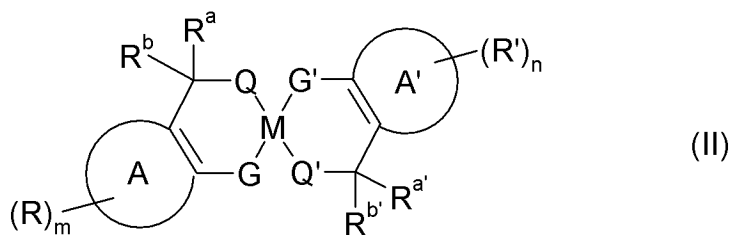
[0182]



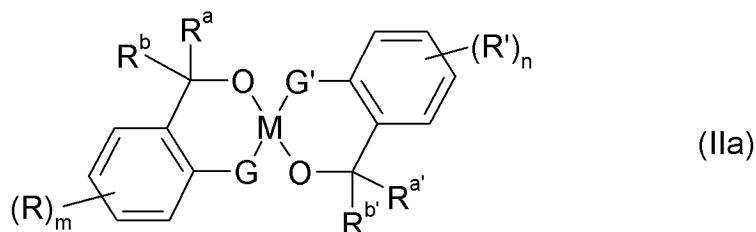
[0183] 其中 #、m、R、 R^a 和 R^b 各自定义如上。在式 A 和 Aa 中,变量 m 尤其为 0。当 m 为 1 或 2 时, R 尤其为甲基或甲氧基基团。在式 A 和 Aa 中, R^a 和 R^b 尤其各自为氢。在式 A 中, Q 尤其为氧。在式 A 和 Aa 中, G 尤其为氧或 NH, 尤其是氧。

[0184] 在第一个实施方案的单体中,尤其优选式 I 的那些单体,其中 $q = 1$ 且其中 $X-R^1$ 和 $Y-R^2$ 基团一起为式 A 基团,尤其是式 Aa 基团。这种单体可用下式 II 和 IIa 描述:

[0185]

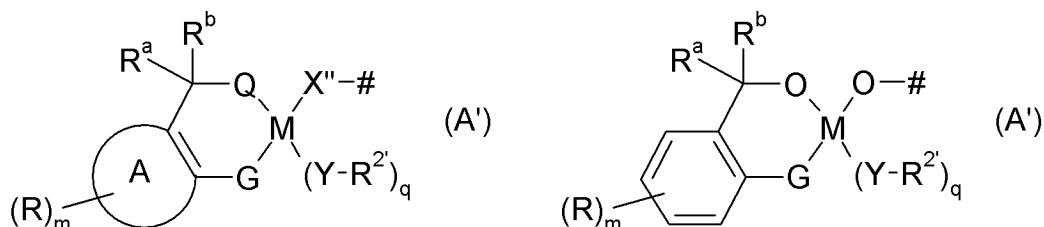


[0186]



[0187] 在第一个实施方案的双重单体中,还优选式 I 的那些单体,其中 q 为 0 或 1 且其中 $X-R^1$ 基团为式 A' 或 Aa' 的基团:

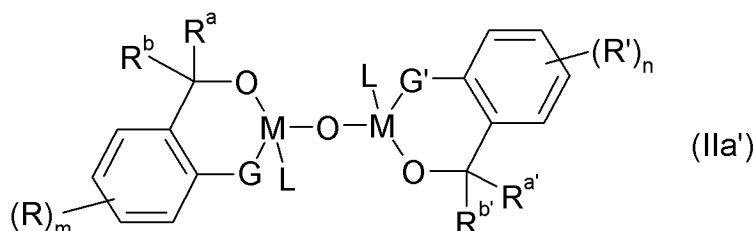
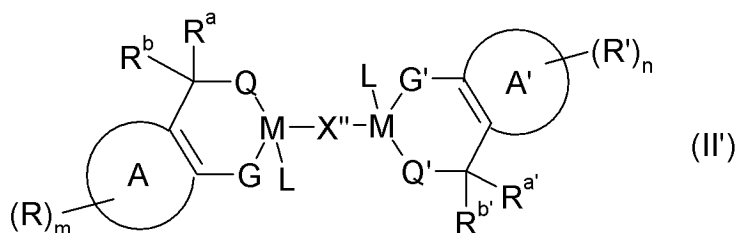
[0188]



[0189] 其中 m、A、R、 R^a 、 R^b 、G、Q、 X'' 、Y、 R^2 和 q 各自定义如上,尤其是具有作为优选指定的定义。

[0190] 这种单体可用下式 II' 或 IIa' 描述:

[0191]



[0192] 在式 II 和 II' 中,变量各自定义如下:

[0193] M 为金属或半金属,优选元素周期表的主族 3 或 4 或过渡族 4 或 5 的金属或半金属,尤其是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi,更优选为 B、Si、Ti、Zr 或 Sn,尤其是 Si;

[0194] A、A' 各自独立地为与双键稠合的芳环或杂芳环;

[0195] m、n 各自独立地为 0、1 或 2,尤其是 0;

[0196] G、G' 各自独立地为 O、S 或 NH,特别是 O 或 NH 并且尤其是 O;

[0197] Q、Q' 各自独立地为 O、S 或 NH,特别是 O;

[0198] R、R' 各自独立地选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基,尤其是各自独立地为甲基或甲氧基;

[0199] 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'} 各自一起为氧原子或 =CH₂;特别地, R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 各自为氢;

[0200] L 为 (Y-R^{2'})_q 基团,其中 Y、R^{2'} 和 q 各自定义如上,并且

[0201] X'' 具有对 Q 给出的定义之一并尤其是氧。

[0202] 在式 IIa 和 IIa' 中,变量各自定义如下:

[0203] M 为金属或半金属,优选元素周期表的主族 3 或 4 或过渡族 4 或 5 的金属或半金属,尤其是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi,更优选为 Si、Ti、Zr 或 Sn,尤其是 Si;

[0204] m、n 各自独立地为 0、1 或 2,尤其是 0;

[0205] G、G' 各自独立地为 O、S 或 NH,特别是 O 或 NH 并且尤其是 O;

[0206] R、R' 各自独立地选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基,尤其是甲基或甲氧基;

[0207] 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'} 各自一起为氧原子;特别地, R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 各自为氢;

[0208] L 为 (Y-R^{2'})_q 基团,其中 Y、R^{2'} 和 q 各自定义如上。

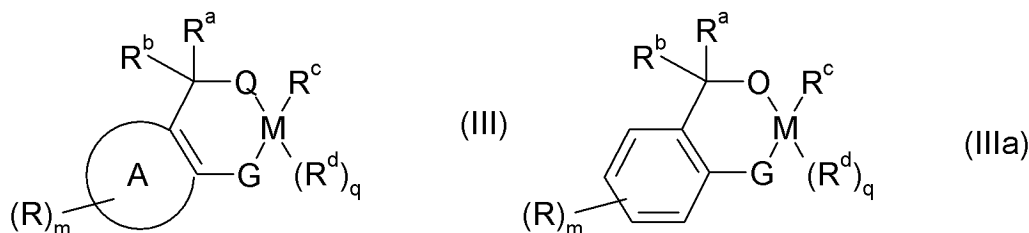
[0209] 式 II 或 IIa 的单体一个实例是 2,2'-螺二[4H-1,3,2-苯并二氧杂硅烷](式 IIa 的化合物,其中 M = Si, m = n = 0, G = O, R^a = R^b = R^{a'} = R^{b'} = 氢)。这种单体在现有国际专利申请 WO 2009/083082 和 PCT/EP2008/010169 [WO 2009/083083] 中已知或可由

其中描述的方法制备。单体 IIa 的另一个实例是 2,2-螺二[4H-1,3,2-苯并二氧杂硼烷] (Bull. Chem. Soc. Jap. 51(1978)524) : (式 IIa 的化合物, 其中 $M = B$, $m = n = 0$, $G = O$, $R^a = R^b = R^{a'} = R^{b'} = \text{氢}$)。单体 IIa' 的另一个实例是氧化二(4H-1,3,2-苯并二氧杂硼烷-2-基) (式 IIa' 的化合物, 其中 $M = B$, $m = n = 0$, 不含 $L(q = 0)$, $G = O$, $R^a = R^b = R^{a'} = R^{b'} = \text{氢}$; Bull. Chem. Soc. Jap. 51(1978)524)。

[0210] 在单体 II 和 IIa 中, MQQ' 或 MO_2 单元构成可聚合单元 A, 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) 构成可聚合单元 B。

[0211] 单体 MM 原则上还包括以下定义的式 III 和 IIIa 的单体。

[0212]



[0213] 在式 III 中, 变量各自定义如下:

[0214] M 为金属或半金属, 优选元素周期表的主族 3 或 4 或过渡族 4 或 5 的金属或半金属, 尤其是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi, 更优选为 B、Si、Ti、Zr 或 Sn, 尤其是 Si;

[0215] A 为与双键稠合的芳环或杂芳环;

[0216] m 为 0、1 或 2, 尤其是 0;

[0217] G 为 O、S 或 NH, 特别是 O 或 NH 并且尤其是 O;

[0218] Q 为 O、S 或 NH, 特别是 O;

[0219] q 根据 M 的化合价或电荷为 0、1 或 2;

[0220] R 独立地选自卤素、CN、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基和苯基, 尤其是甲基或甲氧基;

[0221] R^a 、 R^b 各自独立地选自氢和甲基, 或 R^a 和 R^b 可一起为氧原子或 $=CH_2$, 尤其是均为氢;

[0222] R^c 、 R^d 相同或不同并各自选自 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_6 环烷基和芳基, 尤其是各自为甲基。

[0223] 在式 IIIa 中, 变量各自定义如下:

[0224] M 为金属或半金属, 优选元素周期表的主族 3 或 4 或过渡族 4 或 5 的金属或半金属, 尤其是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi, 更优选为 B、Si、Ti、Zr 或 Sn, 尤其是 Si;

[0225] m 为 0、1 或 2, 尤其是 0;

[0226] G 为 O、S 或 NH, 特别是 O 或 NH 并且尤其是 O;

[0227] R 基团独立地选自卤素、CN、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基和苯基, 尤其是甲基或甲氧基;

[0228] R^a 、 R^b 各自独立地选自氢和甲基, 或 R^a 和 R^b 可一起为氧原子或 $=CH_2$, 尤其是均为氢;

[0229] R^c 、 R^d 相同或不同并各自选自 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_6 环烷基和芳基, 尤其是各自为甲基。

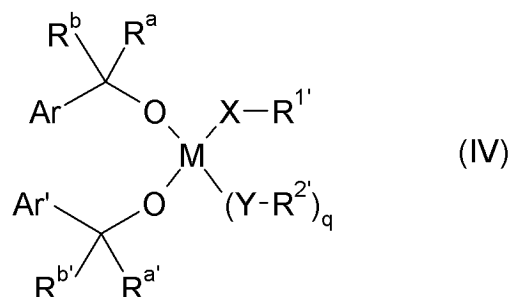
[0230] 式 III 或 IIIa 的单体的实例有 2,2-二甲基-4H-1,3,2-苯并二氧杂硅烷 (式

IIIa 的化合物,其中 $M = \text{Si}$, $q = 1$, $m = 0$, $G = 0$, $R^a = R^b = \text{氢}$, $R^c = R^d = \text{甲基}$)、2,2-二甲基-4H-1,3,2-苯并噁唑硅烷(式 IIIa 的化合物,其中 $M = \text{Si}$, $q = 1$, $m = 0$, $G = \text{NH}$, $R^a = R^b = \text{氢}$, $R^c = R^d = \text{甲基}$)、2,2-二甲基-4-氧代-1,3,2-苯并二氧杂硅烷(式 IIIa 的化合物,其中 $M = \text{Si}$, $q = 1$, $m = 0$, $G = 0$, $R^a + R^b = 0$, $R^c = R^d = \text{甲基}$)和 2,2-二甲基-4-氧代-1,3,2-苯并噁唑硅烷(式 IIIa 的化合物,其中 $M = \text{Si}$, $q = 1$, $m = 0$, $G = \text{NH}$, $R^a + R^b = 0$, $R^c = R^d = \text{甲基}$)。这种单体在例如 Wieber 等人 Journal of Organometallic Chemistry ;1,1963,93,94 中已知。单体 IIIa 的其他实例有 2,2-二苯基 [4H-1,3,2-苯并二氧杂硅烷] (J. Organomet. Chem. 71(1974)225) ;2,2-二正丁基 [4H-1,3,2-苯并二氧杂锡烷] (Bull. Soc. Chim. Belg. 97(1988)873) ;2,2-二甲基 [4-亚甲基-1,3,2-苯并二氧杂硅烷] (J. Organomet. Chem. ,244,C5-C8(1983)) ;2-甲基-2-乙基 [4-氧代-1,3,2-苯并二噁唑硅烷]。

[0231] 式 III 或 IIIa 的单体优选不单独进行共聚而是与式 II 和 IIa 的单体结合进行共聚。

[0232] 在另一个优选实施方案中,式 I 的单体为用式 IV、V、Va、VI 或 VIa 描述的那些。

[0233]



[0234] 在式 IV 中,变量各自定义如下:

[0235] M 为金属或半金属,优选元素周期表的主族 3 或 4 或过渡族 4 或 5 的金属或半金属,尤其是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi,更优选为 B、Si、Ti、Zr 或 Sn,尤其是 Si;

[0236] Ar 、 Ar' 相同或不同并各自为芳环或杂芳环,尤其是 2-呋喃基或苯基,其中所述的芳环或杂芳环任选地具有 1 或 2 个选自卤素、

[0237] 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;

[0238] 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 $R^{b'}$ 各自一起为氧原子; R^a 、 R^b 、 $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ 尤其是各自为氢;

[0239] q 根据 M 的化合价为 0、1 或 2 并且尤其为 1;

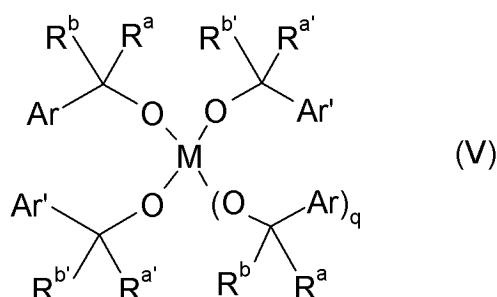
[0240] X 、 Y 相同或不同并各自为 O、S、NH 或化学键;且

[0241] $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 相同或不同并各自为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_6$ -环烷基、芳基或 $\text{Ar}''\text{-C}(R^{a''}, R^{b''})$ -基团,其中 Ar'' 如对 Ar 和 R' 所定义, $R^{a''}$ 、 $R^{b''}$ 各自如对 R^a 、 R^b 或对 $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ 所定义,或 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 与 X 和 Y 一起为式 A 基团、尤其是式 Aa 基团,定义如上。

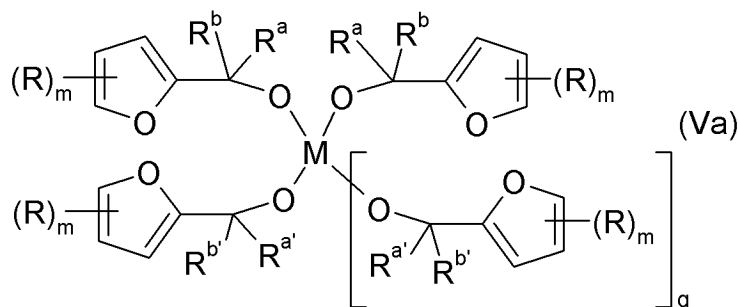
[0242] 在式 IV 的单体中,尤其优选如下的那些单体,其中 $q = 0$ 、1 或 2、尤其是 $q = 1$, $X\text{-R}^{1'}$ 和 $Y\text{-R}^{2'}$ 基团相同或不同并各自为 $\text{Ar}''\text{-C}(R^{a''}, R^{b''})\text{O}$ 基团、优选地各自为 $\text{Ar}''\text{-CH}_2\text{O}$ 基团 ($R^a = R^b$ 氢),其中 Ar'' 定义如上并尤其选自呋喃基、噻吩基、吡咯基和苯基,其中所提及的四种环未被取代或具有一个或两个选自卤素、 CN 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷氧基和苯基的取

代基。这类单体可用下式 V 和 Va 描述：

[0243]



[0244]



[0245] 在式 V 和 Va 中,变量各自定义如下:

[0246] M 为金属或半金属,优选元素周期表的主族 3 或 4 或过渡族 4 或 5 的金属或半金属,尤其是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi,更优选为 B、Si、Ti、Zr 或 Sn,尤其是 Si;

[0247] Ar、Ar' 在式 V 中相同或不同并各自为芳环或杂芳环,尤其是 2-呋喃基或苯基,其中所述的芳环或杂芳环任选地具有 1 或 2 个选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基的取代基;

[0248] 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'} 各自一起为氧原子;R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 尤其是各自为氢;

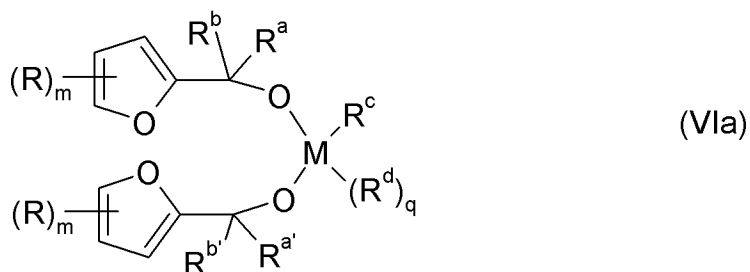
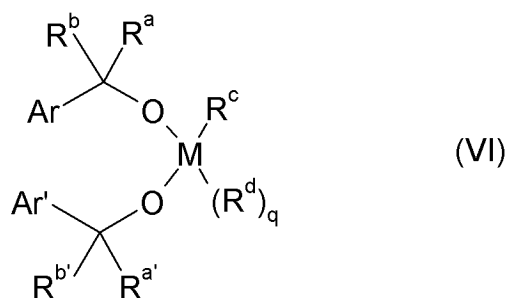
[0249] q 根据 M 的化合价为 0、1 或 2 并且尤其为 1;

[0250] 在式 Va 中,m 为 0、1 或 2 并且尤其为 0, R 选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基,尤其选自甲基和甲氧基。

[0251] 式 V 或 Va 的单体一个实例是四呋喃甲基氧硅烷(式 Va 的化合物,其中 M = Si, q = 1, m = 0, R^a = R^b = 氢);Angew. Chem. Int. Ed., 46 (2007) 628。单体 V 或 Va 的另一个实例是原钛酸四呋喃甲酯:Adv. Mater. 2008, 20, 4113。该化合物四聚得到(μ⁴-环氧)-六(间呋喃甲基氧代)-八(呋喃甲基氧代)四钛,其用作双重单体。单体 V 或 Va 的另一个实例是三呋喃甲基氧硼烷(式 Va 的化合物,其中 M = B, q = 0, m = 0, R^a = R^b = 氢)。

[0252] 式 IV 的单体还包括如下的那些单体,其中 X-R^{1'} 和 Y-R^{2'} 基团相同或不同并各选自 C₁-C₄ 烷基(尤其是甲基)、C₃-C₆ 环烷基和芳基,例如苯基,即 X 和 Y 各自为化学键。这类单体可用下式 VI 和 VIa 描述:

[0253]



[0254] 在式 VI 和 VIa 中,变量各自定义如下:

[0255] M 为金属或半金属,优选元素周期表的主族 3 或 4 或过渡族 4 或 5 的金属或半金属,尤其是 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb 或 Bi,更优选为 B、Si、Ti、Zr 或 Sn,尤其是 Si;

[0256] Ar、Ar' 在式 VI 中相同或不同并各自为芳环或杂芳环,尤其是 2-呋喃基或苯基,其中所述的芳环或杂芳环任选地具有 1 或 2 个选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基的取代基;

[0257] 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'} 各自一起为氧原子;R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 尤其是各自为氢;

[0258] q 根据 M 的化合价为 0、1 或 2 并且尤其为 1;

[0259] R^c、R^d 相同或不同并各选自 C₁-C₆ 烷基、C₃-C₆ 环烷基和芳基,尤其是各自为甲基。

[0260] 在式 VIa 中,m 为 0、1 或 2 并且尤其为 0,R 选自卤素、CN、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基和苯基,尤其选自甲基和甲氧基。

[0261] 式 VI 或 VIa 的单体一个实例是二(呋喃甲基氧基)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)。

[0262] 这种式 IV、V、Va、VI 和 VIa 的单体在现有技术——例如在开篇所引用的 Spange 等人的文章和其中所引用的文献——中已知,或可用类似的方式制备。

[0263] 式 VI 和 / 或 VIa 的单体优选不单独进行聚合而是与式 V 和 / 或 Va 的单体结合进行聚合。

[0264] 在本发明的另一个实施方案中,双重单体 MM 选自具有平均至少两个与相同或不同芳基基团——尤其是与苯环——连接的三烷基硅氧基甲基基团和 / 或芳基二烷基硅氧基甲基基团的芳族化合物。在上下文中,烷基为具有 1 至 4 个碳原子的烷基,尤其是甲基或乙基。在上下文中,芳基为苯基或萘基,尤其是苯基。三烷基硅氧基甲基基团的一个实例是三甲基硅氧基甲基((H₃C)₃Si-O-CH₂-)。芳基二烷基硅氧基甲基基团的一个实例是二甲基苯基硅氧基甲基(苯基(H₃C)₂Si-O-CH₂-)。在这种情况下,三烷基硅氧基甲基基团和 / 或芳基二烷基硅氧基甲基基团所连接的芳基环可具有其他取代基,例如 C₁-C₄ 烷氧基(例如甲氧基)、C₁-C₄ 烷基、三烷基硅氧基或芳基二烷基硅氧基。更特别地,这种双重单体为具有至少两个与

苯酚化合物的苯环连接的三烷基硅氧基甲基基团和 / 或芳基二烷基硅氧基甲基基团的苯酚化合物,其中所述苯酚化合物的 OH 基团可被酯化,尤其与三烷基硅烷基基团和 / 或芳基二烷基硅烷基基团发生酯化。这类化合物可通过使芳族化合物尤其是苯酚化合物发生羟甲基化反应,然后与三烷基卤代硅烷或与芳基二烷基卤代硅烷反应而制备,在以苯酚为起始原料的情况下不仅是羟甲基基团而且苯酚 OH 基团也被转化成相应的甲硅烷基醚。芳族化合物的实例尤其是苯酚化合物,例如苯酚、甲酚和双酚 A(= 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷)。

[0265] 上述具有平均至少两个与相同或不同的芳基基团尤其是苯环连接的三烷基硅氧基甲基基团和 / 或芳基二烷基硅氧基甲基基团的芳族化合物本身可发生均聚或共聚。优选使所述具有平均至少两个与相同或不同的芳基基团尤其是苯环连接的三烷基硅氧基甲基基团和 / 或芳基二烷基硅氧基甲基基团的芳族化合物与式 II、IIa、II' 或 II' a 的单体或与式 IV 或 V 或 Va 的化合物一起共聚。

[0266] 本发明还涉及可通过这种方法得到的纳米复合材料。

[0267] 本发明尤其涉及颗粒状纳米复合材料,其中所述纳米复合材料的颗粒包括

[0268] a) 至少一个包含至少一种(半)金属 M 的无机或有机(半)金属相 A;和

[0269] b) 至少一个有机聚合物相 P,

[0270] 其中所述有机聚合物相 P 和无机或有机金属相 A 形成基本共连续的相区域,相同相的两个相邻区域之间的平均距离不大于 100nm、常常是 40nm、特别是 10nm 并且尤其是不大于 5nm,其中所述纳米复合材料的颗粒的粒度(质量分布的 d_{90} 和 d_{50} 数值)具有以上给出的数值。

[0271] 可通过本发明方法得到的纳米复合材料为颗粒状,即聚合物以尺寸在微米或甚至纳米范围的离散颗粒形式存在。其平均粒度通常小于 $5\mu\text{m}$ 、常常不大于 $2\mu\text{m}$ 、特别是不大于 1000nm 并且尤其是不大于 500nm。平均粒度在此和下文中应理解为表示重均粒径(粒径质量分布的 d_{50} 数值)。优选地,至少 90 重量%的可根据本发明得到的纳米复合材料的颗粒的粒径小于 $8\mu\text{m}$ 、常常不大于 $3\mu\text{m}$ 或更小、特别是不大于 1500nm 或更小并且尤其是不大于 700nm 或更小(称为粒径质量分布的 d_{90} 数值:超过 90% 颗粒的粒径)。可根据本发明得到的纳米复合材料的颗粒优选地以以下粒度分布(粒径质量分布)为特征:其 d_{50} 数值在 2 至 5000nm 范围内、常常在 5 至 2000nm 范围内、特别是在 8 至 1000nm 范围内并且尤其是在 10 至 500nm 范围内。优选地,可根据本发明得到的纳米复合材料的颗粒以以下粒度分布(粒径质量分布)为特征:其 d_{90} 数值在 5 至 8000nm 范围内、常常在 10 至 3000nm 范围内、特别是在 15 至 1500nm 范围内并且尤其是在 20 至 700nm 范围内。

[0272] 这里给出的粒度和粒度分布基于通过超离心法测定并根据质量比例辨别的 23°C 下的粒径。所述测定通常通过超离心机采用标准方法进行,例如 H. **Cölfen**, "Analytical Ultracentrifugation of Nanoparticles" 在 Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, (American Scientific Publishers, 2004), 67-88 页 或 W. **Mächtle** 和 L. **Börger** 在 "Analytical Ultracentrifugation of Polymers and Nanoparticles", (Springer, Berlin, 2006) 所述的方法。

[0273] 本发明纳米复合材料的颗粒基本由在聚合过程中形成的材料组成,所述材料由相 A 和 P、任选使用的颗粒状材料和任选地部分或全部所用的表面活性物质——尤其是当其可为可聚合乳化剂时——组成。在本发明的一个优选实施方案中,基于全部的颗粒状材料计,全

部的相 A 和 P 构成至少 50 重量%、尤其是至少 70 重量%。在本发明的另一个实施方案中，基于颗粒状材料的总量计，全部的相 A 和 P 构成 1 至 50 重量%、尤其是 2 至 35 重量%。

[0274] 本发明纳米复合材料的颗粒可具有规则或不规则形式。所述颗粒可具有对称形式，例如球形或椭圆形。然而，其也可具有不规则形式，例如由多种互穿球形或椭圆形组成的形式，包括覆盆子形态 (raspberry morphology)。所述颗粒还可具有核-壳结构，在这种情况下所述的壳通常由相 A 和 P 组成的聚合物形成，但所述的核不一定要为由相 A 和 P 组成的材料，而是也可为对应于在聚合中任选使用的颗粒状材料的材料。

[0275] 在可根据本发明得到的颗粒状纳米复合材料的颗粒中，通过单体单元 A 的聚合形成的无机或有机（半）金属相和通过单体单元 B 聚合而形成的有机聚合物相以格外精细分布的形式存在。由此得到的复合材料的相区域的尺寸在几纳米左右。此外，颗粒中的无机或有机（半）金属相 A 的相区域和有机聚合物相 B 的相区域具有共连续排列，即所述有机相和无机或有机（半）金属相均彼此渗透且基本上不形成任何不连续区域。相邻相界面之间的距离或相邻相同相区域之间的距离极小且通常不会超过平均值 100nm、常常为 40nm、特别是 10nm 并且尤其是不超过 5nm。在特定相的不连续区域内不存在肉眼可见的分离。

[0276] 相邻相同相之间的距离应理解为表示，例如，彼此被有机聚合物相的区域分隔开的无机或有机（半）金属相的两个区域之间的距离，或彼此被无机或有机（半）金属相的区域分隔开的有机聚合物相的两个区域之间的距离。相邻相同相区域之间的平均距离可通过组合小角 X 射线散射法 (SAXS) 的散射矢量 q 测定（在 20℃ 下透射测量，单色 $\text{Cu}_{K\alpha}$ 辐射，2D 探测器（图像板），狭缝瞄准）。

[0277] 关于术语“连续相区域”、“不连续相区域”和“共连续相区域”，还可参考 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), 1985-2007 页，特别是 2003 页。根据该文件，两组分混合物的共连续排列应理解为表示两个相的相分离排列，其中在各相的一个区域内相区域边界的所有部位彼此可由一个连续轨迹连接，且该轨迹不穿过任何相边界。

[0278] 在本发明的纳米复合材料中，所述有机相和无机或有机（半）金属相形成基本共连续相区域的部位构成至少 80 体积%、尤其是 90 体积%的纳米复合材料，如可通过联合使用 TEM 和 SAXS 而测定。

[0279] 本发明材料的有机聚合物相 P 的类型当然由单体单元的类型而预先确定。在一个优选实施方案中，有机聚合物 P 形式上包括诸如呋喃、噻吩、吡咯的芳族化合物和可与其缩合的醛（例如甲醛）的缩合产物，尤其是呋喃-甲醛缩合产物、吡咯-甲醛缩合产物、噻吩-甲醛缩合产物或苯酚缩合产物，其中缩合产物中的芳族化合物尤其是呋喃、吡咯、噻吩或苯酚单元以以下所述的方式而任选地被取代。

[0280] 本发明纳米复合材料的无机相或有机（半）金属相 a)（以下为相 a)）包含可聚合单元 A 的金属或半金属 M。在单体 MM 中、从而也在相 a) 中的可根据本发明得到的单体单元的金属 M 优选地选自 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb、Bi 及其混合物。M 特别地选自 B、Al、Si、Ti 和 Sn，尤其是选自 B、Al 和 S。特别是至少 90mol%、尤其是至少 99mol% 或全部在单体 MM 中并从而也在相 a) 中的所有（半）金属原子 M 为硅原子。

[0281] 可根据本发明得到的纳米复合材料的相 a) 可为无机或有机金属或有机半金属

相。相 a) 可为,例如氧化物相、硫化物相或氮化物相,或上述相的混合形式或上述相的混合物,优选氧化物相和氮化物相、其混合形式(氧氮化物)、或氧化物和氮化物的混合物。在相 a) 中,除了氧、氮和 / 或硫,金属原子还可具有与其直接连接的有机基团。在这种情况下,相 a) 为有机金属或有机半金属相。在一个特别优选的实施方案中,相 a) 为氧化物相,例如二氧化硅、二氧化钛、氧化铝或氧化硼相。更特别地,相 a) 为二氧化硅。

[0282] 本发明的颗粒状纳米复合材料可以本身已知的方式通过氧化去除本发明纳米复合材料的有机组分而转化成碳含量低、尤其是基本上无碳的纳米多孔颗粒状无机材料。在这个方法中,存在于本发明纳米复合材料中的无机相的粒度和纳米结构均得以保持,并且根据所选择的单体,结果为(半)金属 M 的颗粒状氮化物、氧氮化物或氧化物或混合形式,其由于被去除的有机组分而在颗粒内具有纳米多孔结构。氧化通常通过如开头引用的 Spange 等人的文章所述在氧气氛下的煅烧而进行。这类材料是新的并同样成为本发明主题的一部分。所述粒度在以上为纳米复合材料所指定的范围内。这类材料的碳含量通常 < 10 重量%、特别是 < 5 重量%并且尤其是 < 1 重量%的碳,基于所述材料的总重量计。一般而言,煅烧在 400 至 1500°C 范围内、尤其是 500 至 1000°C 范围内的温度下随着氧气的进入而进行。煅烧通常在氧气氛中——例如在空气或其他氧气 / 氮气混合物中——实现,其中氧气的体积比可在较宽范围内变化,例如在 5 至 50 体积%范围内。

[0283] 本发明的颗粒状纳米复合材料还可转化成颗粒状电活化纳米复合材料,除了(半)金属 M 的(半)金属氧化物、氧氮化物或氮化物的无机相之外,所述电活化纳米复合材料还具有碳相 C。这类材料可通过在基本上或完全不含氧气的条件下煅烧或碳化可根据本发明得到的纳米复合材料而得到。因此,本发明涉及一种含碳纳米复合材料,其包括

[0284] a) 碳相 C;

[0285] b) 和至少一个(半)金属 M 的(半)金属氧化物、氧氮化物或氮化物的无机相并且尤其是由这些相组成;

[0286] 所述复合材料可通过在基本上或完全不含氧气的条件下煅烧由共聚得到的本发明纳米复合材料而得到。在这里,相排列和粒度在煅烧过程中也基本得以保持。这种材料是新的并同样成为本发明主题的一部分。

[0287] 所述颗粒状纳米复合材料的粒度在上文对可根据本发明得到的纳米复合材料所给出的范围内。

[0288] 在所述含碳纳米复合材料中,碳相 C 和无机相形成基本共连续相区域,相同相的两个相邻区域之间的平均距离通常不超过平均值 100nm、常常是 40nm、特别是 10nm 并且尤其是不超过 5nm。

[0289] 一般而言,煅烧或碳化在 400 至 1500°C 范围内、尤其是在 500 至 1000°C 范围内的温度下进行。

[0290] 煅烧或碳化通常在基本上不含氧气的条件下实现。换句话说,在煅烧或碳化过程中,进行煅烧的反应区的氧气分压很低并且优选地不超过 20mbar、尤其是 10mbar。煅烧优选地在惰性气氛中进行,例如在氮气或氩气下。所述惰性气氛优选地包括小于 1 体积%、尤其是小于 0.1 体积%的氧气。在本发明的一个同样优选的实施方案中,煅烧在还原条件下进行,例如在包括氢气(H₂)、烃气(例如甲烷、乙烷或丙烷)或氨(NH₃)的气氛中进行,其任选地作为与例如氮气或氩气等惰性气体的混合物。

[0291] 为了移除挥发性组分,煅烧或碳化可在惰性气流或在包含诸如氢气、烃气或氨的还原性气体的气流中进行。

[0292] 本发明的纳米复合材料还可转化成颗粒状碳。为此,将可通过本发明聚合方法得到的颗粒状纳米复合材料以上述方法在基本上不含氧气的条件下煅烧或碳化。可通过例如用氟化氢水溶液处理而从所得颗粒状纳米复合材料中浸提出氧化物相,所述纳米复合材料包含碳相 C 和至少一个(半)金属 M 的(半)金属氧化物、氧氮化物或氮化物的无机相并且尤其是由这些相组成。这得到超多孔碳材料,其特别适于例如气体——例如氢气、天然气并且尤其是甲烷——的存储或过滤。

[0293] 以下实施例用于阐明本发明。使用了以下原料。

[0294] 乳化剂 1 :二(2-乙基己基)-2-磺基琥珀酸的钠盐(Aerosil OT 100)

[0295] 乳化剂 2 :十二烷基硫酸钠

[0296] 热解法二氧化硅:初级粒度 7nm, BET 表面积 300m²/g(**Aerosil®** 300SP, Evonik)

[0297] 低聚异丁烯基二氯甲基硅烷:烷基二氯甲基硅烷,其中所述烷基基团为数均分子量为约 1000 道尔顿(约 17.8 个异丁烯重复单元)的低聚异丁烯基基团。

[0298] 制备实施例 1 :2,2'-螺二[4H-1,3,2-苯并二氧杂硅烷](BIS)

[0299] 将 135.77g 水杨醇(1.0937mol)在 85℃下溶解于无水甲苯中。随后,缓慢滴加 83.24g(0.5469mol)四甲氧基硅烷(TMOS),在此过程中,加入三分之一 TMOS 后,立即注入 0.3ml 四正丁基氟化铵(1M 的 THF 溶液)。将混合物在 85℃下搅拌 1h,然后蒸馏出甲醇/甲苯共沸物(63.7℃)。残留的甲苯在旋转蒸发仪中去除。在≈70℃时用正己烷从所得反应混合物中移除产物。冷却至 20℃后,倾倒入澄清溶液。去除正己烷后,残留白色固体形式的标题化合物。产物可通过溶解于甲苯并用正己烷再沉淀而进一步纯化以去除杂质。

[0300] ¹H NMR(400MHz, CDCl₃, 25℃, TMS) δ [ppm] = 5.21(m, 4H, CH₂), 6.97-7.05(m, 6H), 7.21-7.27(M, 2H)。

[0301] ¹³C NMR(100MHz, CDCl₃, 25℃, TMS) : δ [ppm] = 66.3(CH₂), 119.3, 122.3, 125.2, 125.7, 129.1, 152.4。

[0302] ²⁹Si-CP-MAS(79.5MHz) : δ [ppm] = -78.4

[0303] 制备实施例 2 :2-甲基-2-十八烷基-[4H-1,3,2-苯并二氧杂硅烷]

[0304] 在配有搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的 1L 四口烧瓶中,使 31.7g 水杨醇(0.25mol)和 66.7g(0.52mol)经干燥的 N-乙基二异丙基胺于 22℃在氩气下悬浮于 100ml 无水甲苯中。将十八烷基甲基二氯硅烷(95%)熔化并溶解于 100ml 干燥甲苯中。在 23 至 27℃下在 55 分钟的过程中滴加该溶液,在此过程中观察到放热反应。通过用冰浴冷却,使反应温度保持在不高于 27℃。滴加结束后,升温至 40℃,在此过程中再次观察到放热(未加热至 45℃)。随后用冷水将反应器冷却至 40℃,将混合物在该温度下搅拌一个小时然后冷却至室温。将悬浮液在室温下放置过夜。将沉淀物(盐酸盐)通过 P40 玻璃料在 N₂ 下抽滤,滤液在 120℃/5mbar 下通过旋转蒸发仪浓缩。产率 80.9g(理论值的 77%)

[0305] 制备实施例 3 :2-甲基-2-低聚(异丁烯基)-[4H-1,3,2-苯并二氧杂硅烷]

[0306] 在配有搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的 2L 四口烧瓶中,使 12.5g 水杨醇(0.1mol)和 26g(0.2mol)经干燥的 N-乙基二异丙基胺于 22℃在氩气下悬浮于 150ml 无水甲苯中。通过滴液漏斗,将 110g(0.1mol)低聚异丁烯基二氯甲基硅烷和 100ml 甲苯的混合

物在 22℃下在 70 分钟的过程中滴入其中。在此过程中,内部温度升至不高于 27.4℃。早在滴加 2/3 后,就未观察到进一步放热因而将剩余物迅速加入。将混合物于 RT 搅拌 90 分钟然后加热至 80℃(内部温度)。使混合物在搅拌下冷却至 22℃,将沉淀的盐酸盐借助吸滤器过滤。然后将甲苯溶液在 120℃和 5mbar 下通过旋转蒸发仪浓缩以得到 78g(理论值的 67%)固体材料形式的标题化合物。

[0307] 聚合实施例

[0308] 对比实施例 1 至 4:

[0309] 在惰性条件下,在可用隔板封闭的反应容器中将 2gBIS 在搅拌下溶解于 4.5g 无水甲苯中。通过注射器,于 22℃在搅拌下将以下列表中指定量的甲磺酸滴加入其中,并使混合物继续搅拌 30 分钟。早在 5 分钟后,所有情况下的反应混合物均为固体。

[0310] 对比实施例 1:500mg 的甲磺酸

[0311] 对比实施例 2:1000mg 的甲磺酸

[0312] 对比实施例 3:200mg 的甲磺酸

[0313] 对比实施例 4:75mg 的甲磺酸

[0314] 实施例 1:

[0315] 在惰性条件下,在配有高性能分散器(**Ultra-Turrax®** T25Basic, IKA)的反应器中将 1.5gBIS 溶解于 10.5g 无水甲苯中,并向其中加入 0.25g 乳化剂 1。通过注射器,在 24000rpm 和 22℃下将 75mg 甲磺酸滴加入其中,使混合物在 24000rpm 下继续搅拌 60 分钟并用磁力搅拌器继续搅拌 4h。由此得到再分散沉淀物形式的聚合物。

[0316] 通过用超离心机对 1.6 重量%的聚合物在甲苯中的样品进行测定,重均粒径(d_{50})为 38nm;在这些条件下测定的 d_{90} 为 78nm。

[0317] 实施例 2:

[0318] 该实验以实施例 1 所述的方式进行,不同的是使用相同量的乳化剂 2 替代乳化剂 1。以这种方式,得到再分散沉淀物形式的聚合物。

[0319] 通过光散射对 0.8 重量%的聚合物样品甲苯溶液进行测定,重均粒径(d_{50})为 22nm;在这些条件下测定的 d_{90} 为 60nm。

[0320] 实施例 3:

[0321] 在惰性条件下,在配有高性能分散器(**Ultra-Turrax®** T25Basic, IKA)的反应器中将 4.5g 的 32.5 重量%的 BIS 的甲苯溶液与 7.2g 无水甲苯混合,并向其中加入 0.375g 制备实施例 2 的 2-甲基-2-十八烷基-[4H-1,3,2-苯并二氧杂硅烷]。通过注射器,在 24000rpm 和 22℃下将 75mg 甲磺酸滴加其中,使混合物在 24000rpm 下继续搅拌 120 分钟并用磁力搅拌器继续搅拌 4h。以这种方式,得到再分散沉淀物形式的聚合物。

[0322] 通过用超离心机对 0.9 重量%聚合物样品的甲苯溶液进行测定,重均粒径(d_{50})为 373nm;在这些条件下测定的 d_{90} 为 553nm。

[0323] 实施例 4:

[0324] 在惰性条件下,在配有高性能分散器(**Ultra-Turrax®** T25Basic, IKA)的反应器中将 1.5gBIS 溶解于 10.5g 无水甲苯中,并向其中加入 0.375g 制备实施例 3 的 2-甲基-2-低聚(异丁烯基)-[4H-1,3,2-苯并二氧杂硅烷]。通过注射器,在 24000rpm 和 22℃下将 75mg 甲磺酸滴加入其中,使混合物在 24000rpm 下继续搅拌 120 分钟。以这种方式,得

到再分散沉淀物形式的聚合物。

[0325] 通过用超离心机对 0.9 重量% 聚合物样品的甲苯溶液进行测定, 重均粒径 (d_{50} 值) 为 504nm; 在这些条件下测定的 d_{90} 为 1234nm。

[0326] 实施例 5:

[0327] 在惰性条件下, 在配有磁力搅拌器的容器中使 3.3g 经干燥的热解法二氧化硅 (在 250°C 和 15mbar 下干燥 16h) 悬浮于 250g 无水甲苯中。搅拌下于 22°C 将 198mg 甲磺酸的 43.57g 甲苯溶液加入其中, 使混合物在 22°C 下搅拌 15 分钟, 然后将悬浮液在超声浴中处理 15 分钟。随后, 搅拌下于 22°C 将 20.24g 的 32.5 重量% BIS 的甲苯溶液和 43.57g 无水甲苯的混合物滴加入其中, 并在滴加结束后, 使混合物在 22°C 下继续搅拌 6h。以这种方式, 得到在甲苯中的粉色悬浮液形式的聚合物。

[0328] 实施例 6:

[0329] 在惰性条件下, 在配有高性能分散器 (**Ultra-Turrax®** T25Basic, IKA) 的反应器中将 13.5g 的 32.5 重量% BIS 的甲苯溶液与 21.6g 无水甲苯混合, 并向其中加入 0.735g 乳化剂 2。通过注射器, 在 24000rpm 和 22°C 下将 225mg 甲磺酸滴加入其中, 使混合物在 24000rpm 下继续搅拌 120 分钟。以这种方式, 得到再分散沉淀物形式的聚合物。

[0330] 实施例 7:

[0331] 首先于 22°C 在配有 MIG 搅拌器 (400rpm)、温度计、回流冷凝器和塞子的 2L 三口烧瓶装入 750g 干燥甲苯, 在用氮气轻轻吹扫的同时, 加入 300g 的 36 重量% 单体 BIS 的甲苯溶液。随后, 在 30 秒内使用注射器穿过隔离塞加入 8.1g 甲磺酸。在初步观察到烧瓶中有轻微浑浊的诱导阶段过后, 红紫色固体开始沉淀出来。在这个沉淀过程中, 存在轻微的放热且温度升至约 35°C。3 小时后, 加入 5.4 份十二烷基硫酸钠在 5 份甲苯中的溶液, 使混合物继续搅拌 1h。

[0332] 为了将聚合物从甲苯相转移至水相, 在 22°C 下将 500g 的上述悬浮液与 460g 水搅拌。随后, 在以 400rpm 搅拌的同时, 通过滴液漏斗滴加 60g 的 25% 氢氧化钠水溶液。pH 从最初的强酸性升至 pH 为 11.1。为了去除甲苯相, 将混合物转移至分液漏斗中。随后, 将水相离心。这得到深褐色的含水分散体, 其颗粒的重均粒度为 13.3nm (借助于光散射测量)。所述分散体的固含量为 12.9 重量%。

[0333] 将由此得到的分散体通过低温 TEM 进行分析。为此, 使分散体样品骤冷然后首先通过透射电子显微镜 (CM120, LaB6 阴极) 进行分析。这确认了粒度。另一个 TEM 分析在 200kV 的工作电压下使用 Tecnai F20FEG-TEM (FEI, Eindhoven, The Netherlands) 以 HAAD-STEM (高角环形暗场 - 扫描透射电子显微镜) 的形式进行。观察到直径约为 5-30nm 的几乎为圆形的颗粒。所述颗粒部分地以分离的形式存在, 但它们通常形成一种网络, 这很可能是由于冷冻过程中冰结晶而形成的, 即冷冻的后生物 (artifact)。通过 EDXS (能量分散 X 射线光谱 ($Z > 8$)) 分析的样品显示, 所述颗粒主要以 C/Si/O 混合颗粒存在, 其很可能仍然常常被含 Na/S 皂包围。