



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116322951 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 23

(21) 申请号 202180066357.8

亚茨科·赫辛

(22) 申请日 2021.09.27

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

(30) 优先权数据

公司 11127

2015440.7 2020.09.30 GB

专利代理师 解延雷 庞东成

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int.Cl.

2023.03.28

B01D 61/42 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/076439 2021.09.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/069385 EN 2022.04.07

(71) 申请人 富士胶片制造欧洲有限公司

地址 荷兰提耳堡

申请人 富士胶片株式会社

(72) 发明人 A·J·范·里仁 成田岳史

E·许尔塔·马丁内斯

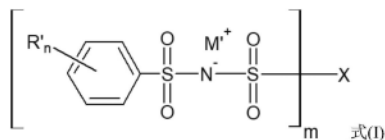
权利要求书2页 说明书27页

(54) 发明名称

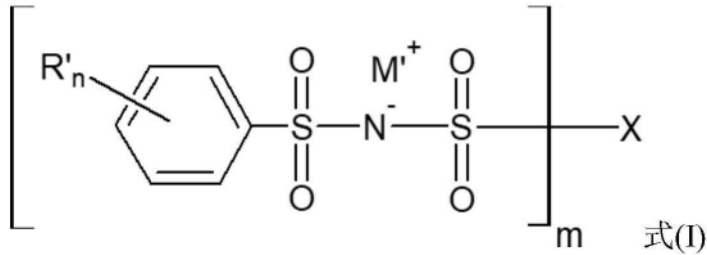
化合物、组合物和聚合物膜

(57) 摘要

本发明涉及一种聚合物膜,其可通过将包含式(I)化合物的组合物固化而获得,其中:R'是乙烯基、环氧基或C₁₋₃-亚烷基巯基;n的值为1或2;m的值为1、2或3;M⁺是阳离子;其中X如权利要求中所定义;并且其中式(I)化合物相对于组合物中所有固化性化合物的摩尔分数大于0.25。本发明还要求保护组合物、方法、膜及其用途。



1. 一种聚合物膜,其可通过将包含式(I)化合物的组合物固化而获得:



其中:

R' 是乙烯基、环氧基或C₁₋₃亚烷基巯基;

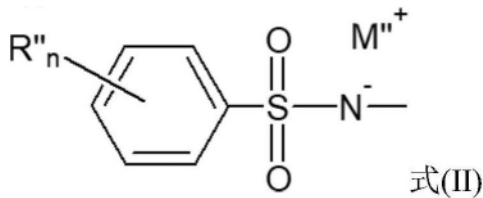
n的值为1或2;

m的值为1、2或3;

M⁺是阳离子;

其中:

(i) 当m和n的值均为1时,则X为乙烯基苯基或式(II):



其中,在式(II)中:

R'' 是乙烯基、环氧基或C₁₋₃亚烷基巯基;

M''⁺是阳离子;并且

式(II)中的n的值为1或2;

(ii) 当m的值为2或3时,则X为C₁₋₆亚烷基、C₆₋₁₈亚芳基或N(R''')_(3-m),其中每个R''' 独立地是H或C₁₋₄烷基;并且

(iii) 当m的值为1且式(I)中所示的n的值为2时,则X为式(II) (如上定义)或C₁₋₆烷基、C₆₋₁₈芳基或N(R''')₂,其中每个R''' 独立地是H或C₁₋₄烷基;

其中,所述式(I)化合物相对于所述组合物中所有固化性化合物的摩尔分数大于0.25。

2. 如权利要求1所述的聚合物膜,其中,式(I)中所示的n的值为1,且m的值为2。

3. 如权利要求1或2所述的聚合物膜,其中,所述组合物进一步包含含有一个且仅一个聚合性基团和双磺酰亚胺基团的化合物。

4. 一种组合物,其包含以下成分:

(a) 式(I)化合物;

可选的 (b) 包含一个且仅一个聚合性基团的化合物;

可选的 (c) 溶剂;以及

可选的 (d) 自由基引发剂;

其中,所述式(I)化合物如权利要求1或2所定义。

5. 如权利要求4所述的组合物,其包含:

(a) 20至80重量%的组分(a);

(b) 0至50重量%的组分(b);

- (c) 10至40重量%的组分(c);以及
(d) 0至10重量%的组分(d)。
6. 一种制备聚合物膜的方法,其包括将权利要求4或5所述的组合物固化。
7. 如权利要求1至3中任一项所述的聚合物膜,其为阳离子交换膜。
8. 一种双极性膜,其包含权利要求1至3中任一项所述的聚合物膜或权利要求7所述的阳离子交换膜。
9. 如权利要求7所述的聚合物膜或如权利要求8所述的双极性膜,其进一步包含多孔载体。
10. 权利要求7所述的聚合物膜用于处理极性液体或用于产生电力的用途。
11. 权利要求8所述的双极性膜用于生产酸和碱或用于产生电力的用途。

化合物、组合物和聚合物膜

[0001] 本发明涉及适于制备聚合物膜的组合物、聚合物膜、阳离子交换膜、双极性膜及其制备和用途。

[0002] 离子交换膜用于电渗析、反向电渗析、电解、扩散渗析和许多其他过程。通常，离子通过膜的传输是在驱动力的影响下发生的，例如离子浓度梯度或者电势梯度。

[0003] 离子交换膜通常根据其主要电荷分为阳离子交换膜或阴离子交换膜。阳离子交换膜包含允许阳离子通过但排斥阴离子的带负电荷的基团，而阴离子交换膜包含允许阴离子通过但排斥阳离子的带正电荷的基团。双极性膜具有阳离子层和阴离子层。

[0004] 一些离子交换膜和双极性膜包含提供机械强度的多孔载体。由于存在区分带相反电荷的离子的带离子电荷的聚合物和提供机械强度的多孔载体，此类膜通常被称为“复合膜”。

[0005] 阳离子交换膜可用于处理水性溶液和其他极性液体，并用于产生电能。

[0006] 双极性膜可用于从盐溶液中生产酸和碱，例如用于回收氢氟酸和硝酸，用于分离和处理有机酸如乳酸和柠檬酸，并用于生产氨基酸。

[0007] 电能可使用反向电渗析 (RED) 产生，在此过程中可使用标准离子交换膜或双极性膜。阳离子交换膜也可用于产生氢气，例如在燃料电池和电池中。

[0008] 双极性膜可通过许多不同的方法制备。在美国专利第4,024,043号和第4,057,481号(都是Dege等人)中，单膜双极性膜由含有相对大量的不溶性交联芳族聚合物的预溶胀膜制备，在该膜上，高度可解离的阳离子交换基团仅从一侧与芳族核化学键合到膜的所需深度；随后，高度可解离的阴离子交换基团与膜另一侧未反应的芳族核化学键合。

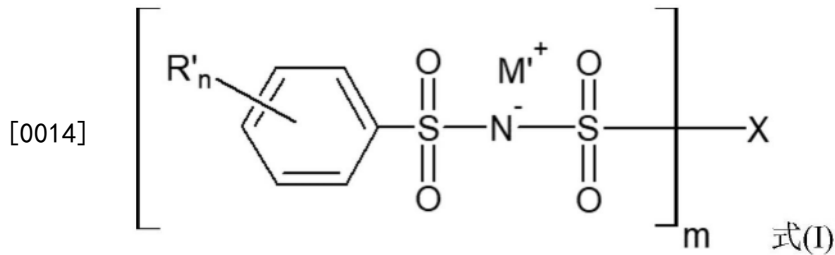
[0009] 在日本专利公开第78-158638号和第79-7196号(都是Tokuyama Soda Co.Ltd.)中，双极性膜通过以下过程制备：用覆盖膜将膜部分覆盖，对不与覆盖膜接触的膜的表面进行磺化以引入阳离子交换基团，使覆盖膜剥落并在剥落的表面上引入阴离子交换基团。

[0010] 双极性膜还通过将阴离子交换膜或薄膜和阳离子交换膜或薄膜结合在一起而制备。选择性相反的两个单极性膜可通过加热和加压融合在一起形成双极性膜。例如，参见Kollman的美国专利第3,372,101号，其中在150°C的液压机中在400lb/sq. inch的压力下将分离的阳离子膜和阴离子膜结合在一起，形成双层双极性膜结构。

[0011] 然而，以这种方式形成的双极性膜遭受由其融合产生的高电阻的缺点。此外，这些膜容易起泡或起水泡，并且它们在相对低的电流密度下只能在短时间内操作。

[0012] 上述缺点使得已知的双极性膜对于商业电渗析操作不具吸引力。需要具有良好的渗透选择性和低电阻率的双极性膜。

[0013] 根据本发明的第一方面，提供了一种聚合物膜，其可通过将包含式(I)化合物的组合物固化而获得：



[0015] 其中:

[0016] R' 是乙烯基、环氧基或C₁₋₃亚烷基巯基:

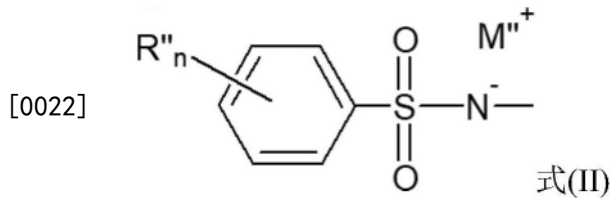
[0017] n的值为1或2;

[0018] m的值为1、2或3;

[0019] M⁺是阳离子;

[0020] 其中:

[0021] (i) 当m和n的值均为1时,则X为乙烯基苯基或式(II):



[0023] 其中在式(II)中:

[0024] R'' 是乙烯基、环氧基或C₁₋₃亚烷基巯基;

[0025] M''⁺是阳离子;并且

[0026] 式(II)中的n的值为1或2;

[0027] (ii) 当m的值为2或3时,则X为C₁₋₆亚烷基、-C₆₋₁₈亚芳基或N(R''')_(3-m),其中每个R'''独立地是H或C₁₋₄烷基;并且

[0028] (iii) 当m的值为1且式(I)中所示的n的值为2时,则X为式(II) (如上定义)或C₁₋₆烷基、C₆₋₁₈芳基或N(R''')₂,其中每个R'''独立地是H或C₁₋₄烷基;

[0029] 其中式(I)化合物相对于组合物中所有固化性化合物的摩尔分数大于0.25。在本文件(包括其权利要求)中,动词“包括”及其变化形式以其非限制性意义使用,意指包括该词之后的项目,但是不排除未具体提及的项目。另外,不定冠词“一”或“一个”所指的要素不排除存在多于一个要素的可能性,除非上下文明确要求有且只有一个要素。因此,不定冠词“一”或“一个”通常表示“至少一个”。本发明第二方面的组合物通常被称为“CEL组合物”。

[0030] 乙烯基基团是式-CH=CH₂。

[0031] 环氧基基团是式-C₂H₃O。

[0032] C₁₋₃亚烷基巯基基团是式-C₁₋₃亚烷基-SH。

[0033] M⁺优选是H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺或NL₄⁺,其中每个L独立地是H或C₁₋₃烷基。

[0034] M''⁺优选是H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺或NL₄⁺,其中每个L独立地是H或C₁₋₃烷基。

[0035] 优选的C₆₋₁₈亚芳基基团包括亚苯基(C₆H₄)和亚萘基(C₁₀H₆)基团,并且可以可选地被取代。

[0036] 优选的C₆₋₁₈芳基基团包括苯基(C₆H₅)和萘基(C₁₀H₇)基团,并且可以可选地被取代。

[0037] 在优选实施方式中,n为1且m为2。在该实施方式中,R'和R''优选为乙烯基。

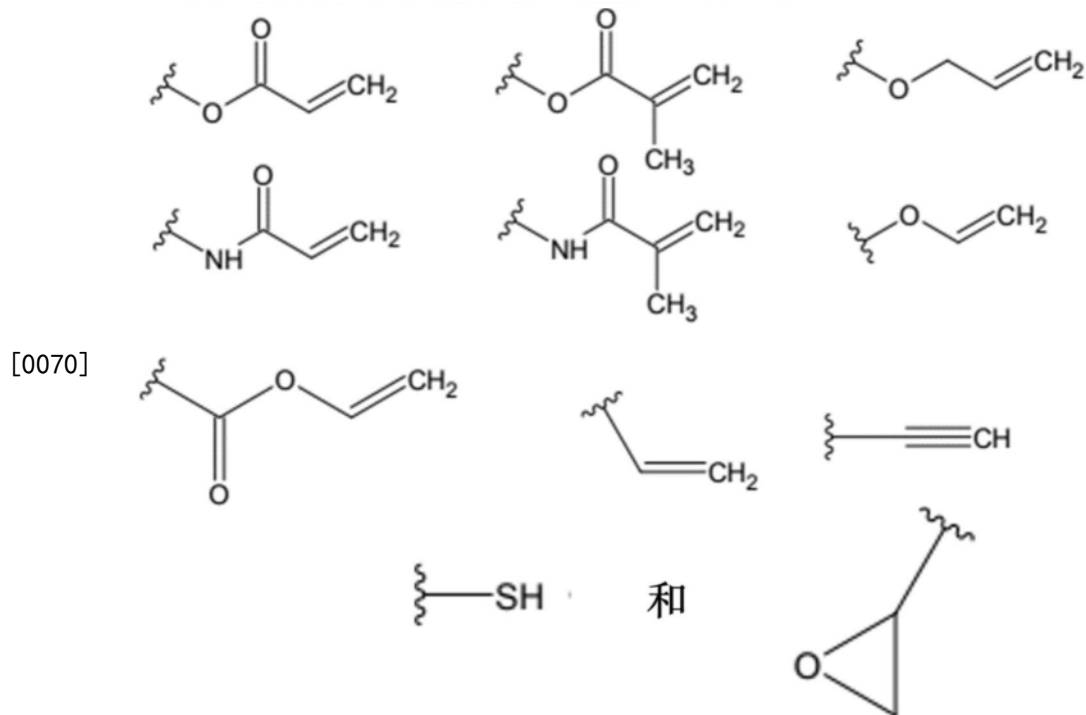
- [0038] 优选的乙烯基苯基基团是式 $-C_6H_4-CH=CH_2$ 。
- [0039] 通常该组合物包含式(I)化合物和其他成分。
- [0040] 特别优选的是, M'^+ 和 M''^+ 是 Li^+ ,因为这导致化合物在水和水性液体中具有特别好的溶解度。
- [0041] 上述式(I)化合物的说明性合成方法可以在下面的实施例部分找到。此外,许多式(I)化合物可以通过包括以下步骤的方法制备:
- [0042] (i) 提供苯磺酰氯化合物;
- [0043] (ii) 使组分(i)的磺酰氯基团与包含磺酰胺基团的化合物反应以获得式(I)化合物;
- [0044] 其中组分(i)和组分(ii)中的至少一种包含乙烯基基团、环氧基基团或巯基基团。
- [0045] 典型地,乙烯基基团、环氧基基团或巯基基团连接到组分(i)和(ii)之一的苯环上。在优选实施方式中,该方法中使用的苯磺酰氯化合物包含一个或多个乙烯基基团,更优选一个或两个乙烯基基团。
- [0046] 在一个实施方式中,该组合物进一步包含含有一个且仅一个聚合性基团和双磺酰亚胺($-SO_2-N^--SO_2-$)基团的化合物。
- [0047] 根据本发明的第二方面,提供了一种包含下述组分的组合物:
- [0048] (a) 如关于本发明的第一方面所定义的式(I)化合物;
- [0049] 可选的(b)包含一个且仅一个聚合性基团的化合物;
- [0050] 可选的(c)溶剂;以及
- [0051] 可选的(d)自由基引发剂;
- [0052] 其中,组分(a)的化合物相对于组合物的所有固化性组分的摩尔分数大于0.25。
- [0053] 优选地,该组合物包含组分(b)、(c)和(d)中的一种、两种或全部三种。
- [0054] 优选地,本发明第二方面的组合物包含:
- [0055] (a) 20至80重量%的组分(a);
- [0056] (b) 0至50重量%的组分(b);
- [0057] (c) 10至50重量%的组分(c);以及
- [0058] (d) 0至10重量%的组分(d);
- [0059] 其中,组分(a)的化合物相对于组合物的所有固化性组分的摩尔分数大于0.25。
- [0060] 组合物中使用的式(I)化合物的优选方案如上文关于本发明的第一方面所述。
- [0061] 优选地,在一些实施方式中,组合物包含30至75重量%、更优选40至70重量%的组分(a)。
- [0062] 优选地,组合物的组分(a)相对于组合物的所有固化性组分的摩尔分数为至少0.30,更优选至少0.40,特别是至少0.50。
- [0063] 组分(b)可以通过商业或一般已知的方法获得。
- [0064] 优选地,组分(b)包含阴离子基团。优选地,组分(b)包含双磺酰亚胺($-SO_2-N^--SO_2-$)基团。
- [0065] 优选地,组合物包含0至40重量%、最优选5至30重量%的组分(b)。
- [0066] 可存在于组分(b)中的优选的聚合性基团包括烯键式不饱和基团,特别是(甲基)丙烯酸基团和/或乙烯基基团(例如乙烯基醚基团、芳族乙烯基化合物、N-乙烯基化合物和

烯丙基基团)。

[0067] 合适的(甲基)丙烯酸基团的实例包括丙烯酸酯($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}-$)基团、丙烯酰胺($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH}-$)基团、甲基丙烯酸酯($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$)基团和甲基丙烯酰胺($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}-$)基团。丙烯酸基团优于甲基丙烯酸基团,因为丙烯酸基团更具反应性。

[0068] 优选的烯键式不饱和基团不含酯基团,因为这可以提高所得组合物的稳定性和pH耐受性。不含酯基团的烯键式不饱和基团包括乙烯基基团。

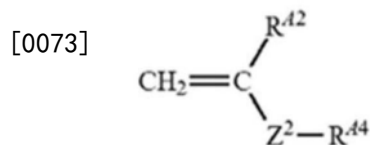
[0069] 作为聚合性基团的优选实例,可提及下式的基团:



[0071] 可存在于组分(b)中的优选的烯键式不饱和基团是乙烯基基团,例如以(甲基)丙烯酸、烯丙基或苯乙烯基团的形式。苯乙烯基团优于(甲基)丙烯酸基团,因为它们将膜的pH稳定性提高到0至14的范围,这对燃料电池的双极性膜和阳离子交换膜特别有意义。

[0072] 可用作组分(b)的有且只有一个烯键式不饱和基团的化合物的实例包括式(MB- α)、(AM-B)和式(III)的以下化合物:

式(MB- α)



[0074] 其中在式(MB- α)中,

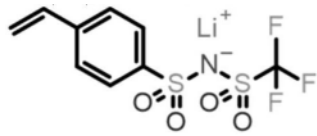
[0075] $\text{R}^{\text{A}2}$ 表示氢原子或烷基基团,

[0076] $\text{R}^{\text{A}4}$ 表示包含游离酸或盐形式的磺基且不具有烯键式不饱和基团的有机基团;并且

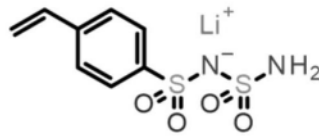
[0077] Z^2 表示 $-\text{NRa}-$,其中Ra表示氢原子或烷基基团,优选氢原子。

[0078] 式(MB- α)的实例包括:

[0093] 式(III)的实例包括:

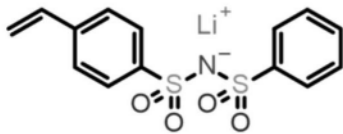


MM-Tf

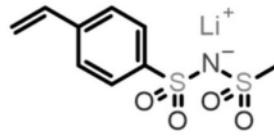


MM-A

[0094]



MM-P



MM-M

[0095] 上述四种带有MM前缀的化合物的合成方法在下面的实施例部分中描述。

[0096] 优选地,组分(b)选自式(AM-B)和/或式(III)的化合物,因为这可以使膜在0至14的pH范围内具有特别好的稳定性。

[0097] 优选地,组分(c)是惰性溶剂。换句话说,优选地,组分(c)不与固化性组合物的任何其他组分反应。在一个实施方式中,溶剂优选地包括水和可选的有机溶剂,特别是其中部分或全部有机溶剂是水混溶性的。水可用于溶解组分(a),可能也可用于溶解组分(b),有机溶剂可用于溶解组合物中存在的任何其他有机组分。

[0098] 组分(c)可用于降低组合物的粘度和/或表面张力。在一些实施方式中,组合物包含15至40重量%、特别是20至38重量%的组分(c)。

[0099] 可用作组分(c)的惰性溶剂的实例包括水、醇类溶剂、醚类溶剂、酰胺类溶剂、酮类溶剂、亚砜类溶剂、砜类溶剂、腈类溶剂和有机磷类溶剂。可用作或用于组分(c)(特别是与水组合)的醇类溶剂的实例包括甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇和包含其中两种以上的混合物。另外,可用于组分(c)的优选的惰性有机溶剂包括二甲亚砜、二甲基咪唑啉酮、环丁砜、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、乙腈、丙酮、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、四甲基脲、六甲基磷酰胺、六甲基磷酰三胺、吡啶、丙腈、丁酮、环己酮、四氢呋喃、四氢吡喃、2-甲基四氢呋喃、乙二醇二乙酸酯、环戊基甲基醚、甲基乙基酮、乙酸乙酯、 γ -丁内酯和包含其中两种以上的混合物。优选二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基咪唑啉酮、环丁砜、丙酮、环戊基甲基醚、甲基乙基酮、乙腈、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃和包含其中两种以上的混合物。

[0100] 组合物优选包含0至2重量%的组分(d)。当打算通过热或使用光(例如UV或可见光)将组合物固化时,组合物优选包含0.001至2重量%、特别是0.005至0.9重量%的组分(d)。

[0101] 可用作组分(d)的合适的热引发剂的实例包括:2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)(AIBN)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮双[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙酰胺]、1-[(1-氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺、2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮双(N-环己基-2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脘)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙

烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二硫酸盐二水合物、2,2'-偶氮双[N-(2-羧乙基)-2-甲基丙脒]水合物、2,2'-偶氮双{2-[1-(2-羟基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮双(1-亚氨基-1-吡咯烷基-2-乙基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-[1,1-二(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺]和2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]。

[0102] 可作为组分(d)包含在组合物中的合适的光引发剂的实例包括芳族酮、酰基磷化合物、芳族鎓盐化合物、有机过氧化物、硫代化合物、六芳基联咪唑啉化合物、酮肟酯化合物、硼酸盐化合物、吡啶鎓化合物、茂金属化合物、活性酯化合物、具有碳卤素键的化合物和烷基胺化合物。芳族酮、酰基氧化磷化合物和硫代化合物的优选实例包括具有二苯甲酮主链或噻吨酮主链的化合物,其描述于“RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY”,77-117页(1993)。其更优选的实例包括在JP1972-6416B(JP-S47-6416B)中描述的 α -硫代二苯甲酮化合物,JP1972-3981B(JP-S47-3981 B)中描述的安息香醚化合物,JP1972-22326B(JP-S47-22326B)中描述的 α -取代的安息香化合物,JP1972-23664B(JP-S47-23664B)中描述的安息香衍生物,JP1982-30704A(JP-S57-30704A)中描述的芳酰基磷酯,JP1985-26483B(JP-S60-26483B)中描述的二烷氧基二苯甲酮,JP1985-26403B(JP-S60-26403B)和JP1987-81345A(JPS62-81345A)中描述的安息香醚,JP1989-34242B(JP-H01-34242B)、美国专利4,318,791A号和EP0284561A1中描述的 α -氨基二苯甲酮,JP1990-211452A(JP-H02-211452A)中描述的对-二(二甲基氨基苯甲酰基)苯,JP1986-194062A(JPS61-194062A)中描述的硫代取代的芳族酮,JP1990-9597B(JP-H02-9597B)中描述的酰基磷硫化物,JP1990-9596B(JP-H02-9596B)中描述的酰基磷,JP1988-61950B(JP-S63-61950B)中描述的噻吨酮,JP1984-42864B(JP-S59-42864B)中描述的香豆素。另外,JP2008-105379A和JP2009-114290A中描述的光引发剂也是优选的。另外,可以使用Kato Kiyomi (Research Center Co.,Ltd.,1989年出版)的“Ultraviolet Curing System”的65-148页中描述的光引发剂。

[0103] 特别优选的光引发剂包括Norrish II型光引发剂,其在23°C的温度下在以下溶剂中的一种或多种中测量时在大于380nm的波长处具有最大吸收:水、乙醇和甲苯。实例包括咕吨、黄素、姜黄素、卟啉、葱醌、吩噻嗪、樟脑醌、吩嗪、吡啶、吩噻嗪、咕吨酮、噻吨酮、噻吨、吡啶酮、黄酮、香豆素、茚酮、喹啉、喹诺酮、萘醌、喹诺啉酮、芳基甲烷、偶氮、二苯甲酮、类胡萝卜素、花青素、酞菁、二吡咯甲烯、方酸菁(squaraine)、芪(stilbene)、苯乙烯基、三嗪或花青苷衍生的光引发剂。

[0104] 根据本发明的第三方面,提供了一种制备聚合物膜的方法,其包括将本发明第二方面的组合物固化。

[0105] 在本发明第三方面的方法中使用的聚合物膜和组合物的优选方案分别如本文关于本发明的第一方面和第二方面所述。

[0106] 组合物可通过任何合适的方法固化以制备本发明第一方面的膜,包括热固化、光固化、电子束(EB)照射、伽马照射和上述的组合。可选地,可使用双重固化——定义为上述固化技术中的两种的组合。然而,组合物优选通过光固化(例如通过用紫外线或可见光照射组合物)来固化,从而使组合物中存在的固化性组分聚合。

[0107] 优选地,本发明第一方面的聚合物膜进一步包含多孔载体。例如,本发明第二方面

的组合物可以进一步包含多孔载体,并且当本发明第一方面的组合物包含多孔载体时,可以进行本发明第三方面的方法。

[0108] 多孔载体可用于向聚合物膜提供机械强度,当聚合物膜打算用作阳离子交换膜(CEM)或双极性膜(BPM)时,这尤其有用。

[0109] 作为可以使用的多孔载体的实例,可提及织造和非织造合成织物以及挤出膜。实例包括由例如聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚苯硫醚、聚酯、聚酰胺、聚芳醚酮(例如聚醚醚酮)及其共聚物制成的湿式成网和干式成网非织造材料、纺粘和熔喷织物以及纳米纤维网。多孔载体也可以是多孔膜,例如聚砜、聚醚砜、聚亚苯基砜、聚苯硫醚、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺(polyetherimide)、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯腈、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、乙酸纤维素、聚丙烯、聚(4-甲基1-戊烯)、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯和聚三氟氯乙烯膜及其衍生物。

[0110] 多孔载体的平均厚度优选为10至800 μm ,更优选为15至300 μm ,特别为20至150 μm 。

[0111] 优选地,多孔载体具有30%至95%的孔隙率。载体的孔隙率可通过气孔计如来自德国IB-FT GmbH的PoroluxTM1000测定。

[0112] 可以对多孔载体(当存在时)进行处理以改变其表面能,例如改变至高于45mN/m,优选高于55mN/m的值。合适的处理包括电晕放电处理、等离子体辉光放电处理、火焰处理、紫外光照射处理或化学处理等,例如用于改善多孔载体的润湿性和对聚合物膜的附着力。

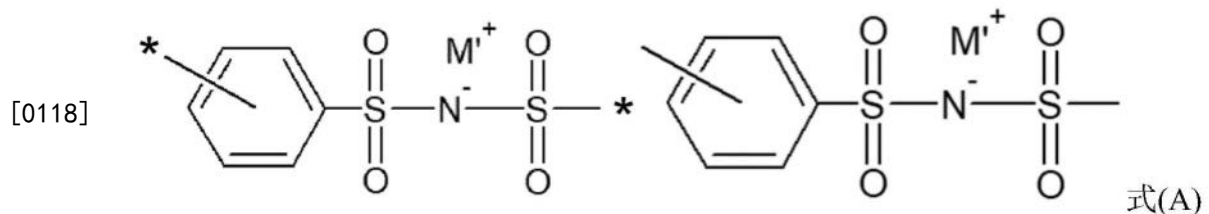
[0113] 市售的多孔载体可从许多来源获得,例如来自Freudenberg Filtration Technologies (Novatexx materials)、Lydall Performance Materials、Celgard LLC、APorous Inc.、SWM (Conwed Plastics、DelStar Technologies)、Teijin、Hirose、Mitsubishi Paper Mills Ltd和Sefar AG。

[0114] 优选地,载体是聚合物载体。优选地,载体是不含共价结合离子基团的织造或非织造合成织物或挤出膜。

[0115] 根据本发明的第四方面,提供了一种双极性膜(BPM),其包含本发明第一方面的聚合物膜。

[0116] 优选地,聚合物膜是阳离子交换膜(CEM)或双极性膜(BPM)的阳离子交换层(CEL),优选地通过包括将本发明第二方面的组合物固化的方法和/或通过本发明第三方面的方法获得。优选地,BPM进一步包含阴离子交换层(AEL)。

[0117] 优选地,本发明第一方面的聚合物膜包含式(A)的基团:



[0119] 其中 M^+ 如上文所定义。

[0120] 在式(A)中,*表示结构基团共价连接到聚合物膜中的其他基团的位置(其可以是也可以不是式(A))。

[0121] 在优选实施方式中,本发明第一方面的聚合物膜不含氟,例如不含全氟基团。这种优选方案是出于环境原因。

[0122] 在本发明第三方面的优选方法中,本发明第二方面的固化性组合物可优选通过制造单元连续地施加到移动的(多孔)载体上,该制造单元包括固化性组合物施加站、用于固化组合物中的一个或多个辐照源、膜收集站以及用于将载体从固化性组合物施加站移动到辐照源和膜收集站的装置。

[0123] 固化性组合物施加站可位于相对于辐照源的上游位置,并且辐照源位于相对于膜收集站的上游位置。

[0124] 用于将本发明第二方面的固化性组合物施加到(多孔)载体上的合适涂覆技术的实例包括狭缝式涂覆、滑动涂覆、气刀涂覆、辊涂、丝网印刷和浸渍。根据所使用的技术和所需的末端规格,可能需要通过例如辊对辊挤压、辊对刀片或刀片对辊挤压、刀片对刀片挤压或利用涂覆棒的去除而从基材上去除多余的涂层。光固化优选在400nm至800nm的波长下使用40至1500mJ/cm²的剂量进行。在某些情况下,可能需要额外的干燥,对于该额外的干燥可采用40℃至200℃的温度。

[0125] 本发明第三方面的方法可以以几种方式(包括多道和单道方法)用于制备例如本发明第一方面的聚合物膜和本发明第四方面的BPM。例如,在两道方法中,BPM的每个层(例如CEL和AEL)可以在单独的步骤中产生。在制备第一层的第一步骤中,可以用第一固化性组合物浸渍可选的预处理的多孔载体。为了确保薄且无针孔的膜,优选在涂覆步骤之后进行挤压以去除空气。然后可以将浸渍的载体固化,产生足以在涂布机中处理的硬层,但仍含有足够的未反应的聚合性基团以确保与第二层的良好粘附。在第二步骤中,采用与第一层非常相似的方法:可选的预处理的多孔载体可以用第二固化性组合物进行浸渍并层压到第一层,然后挤出多余的组合物并固化。

[0126] 在制备BPM的替代方法中,可以将第二层涂覆在第一层上,然后在第二固化性组合物的一侧层压可选的预处理的多孔载体,从而使第二固化性组合物浸渍多孔载体。可对所得层压体进行挤压和固化以产生BPM。

[0127] 在上述两道方法中,第一固化性组合物或第二固化性组合物如本发明的第二方面所定义。

[0128] 在制备BPM的更优选的单道方法中,将两个可选的预处理的多孔载体退卷,并且将每个载体用固化性组合物(例如同时或连续地)浸渍,其中一种固化性组合物如本发明的第二方面所定义,以得到CEL,而另一种固化性组合物包含至少一个阳离子固化性单体以提供AEL。然后将两层(来自本发明第二方面的组合物的CEL和来自另一种固化性组合物的AEL)层压在一起并挤压以去除空气,然后将所得层压体固化以产生最终的BPM。

[0129] 本发明第四方面的BPM的效率可通过扩大AEL和CEL之间的表面积来提高,例如通过物理处理(粗糙化)或通过其他方式。

[0130] 在一个实施方式中,本发明第四方面的BPM可选地包括催化剂,例如金属盐、金属氧化物、有机金属化合物、单体、聚合物或共聚物或盐,优选在BPM的CEL和AEL的界面处包括催化剂。

[0131] 可用作催化剂的合适无机化合物或盐包括选自例如元素周期表中第1a族至第4a族(包括第1a族和第4a族)以及镧系元素和锕系元素的阳离子,例如钪、锆、铁、镧、钴、镉、锰、铈、钼、镍、铜、铬、钒、铈、锡、钛和铟,以及包含上述两种以上的组合。可用作催化剂的合适的盐包括阴离子,例如四硼酸根、偏硼酸根、硅酸根、偏硅酸根、钨酸根、氯酸根、磷酸根、

硫酸根、铬酸根、羟基、碳酸根、钼酸根、氯铂酸根、氯亚钯酸根(chloropaladite)、正钒酸根(orthovandate)、碲酸根等,或上述的混合物。

[0132] 可用作催化剂的无机化合物或盐的其他实例包括但不限于,FeCl₃、FeCl₂、AlCl₃、MgCl₂、RuCl₃、CrCl₃、Fe(OH)₃、Al₂O₃、NiO、Zr(HPO₄)₂、MoS₂、氧化石墨烯、Fe-聚乙烯醇复合物、聚乙烯醇(PVA)、聚乙二醇(PEG)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚丙烯酸(PAA)、丙烯酸和马来酸酐的共聚物(PAAMA)和超支化脂肪族聚酯以及包含上述两种以上的组合。

[0133] 当本发明第一方面的聚合物膜是CEM或CEL时,它优选具有非常高的密度,因为它是由本发明第二方面的组合物(其组分(a)相对于组合物的所有固化性组分的摩尔分数大于0.25,例如通过确保该组合物包含低量的组分(c)(例如10至40重量%的组分(c))获得的)。因此,本发明能够生产具有非常高的离子交换容量并因此具有高的渗透选择性(PS)和低电阻(ER)的聚合物膜(例如CEM和BPM)。

[0134] 优选地,聚合物膜的ER(对于0.5M NaCl)小于5 Ω·cm²,更优选小于2.5 Ω·cm²。

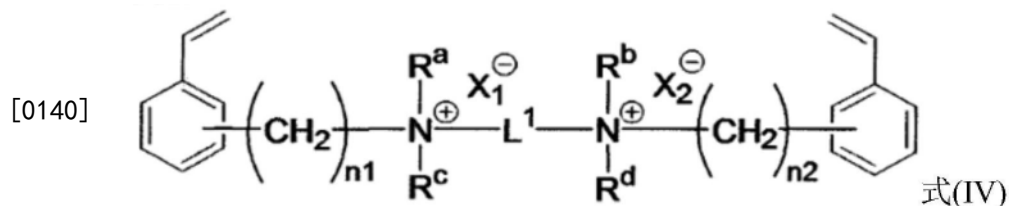
[0135] 优选的是,组合物的组分(b)包含如上定义的式(AM-B)和/或式(III)的化合物(包括上述盐),因为这可以使聚合物膜(例如CEM和BPM)在0至14的范围内具有优异的pH稳定性。

[0136] 此外,本发明的聚合物膜,无论是用作CEM还是用作BPM中的CEL,都具有低电阻。因此,本发明的聚合物膜和BPM可用于双极性电渗析,以在低电流密度下提供高电压。因此,当本发明的BPM用于生产酸和碱的双极性电渗析方法时,它们可以提供低能量成本和/或高生产率。

[0137] 在一个实施方式中,本发明第一方面的聚合物膜优选为BPM或可通过水解转化为BPM的膜。

[0138] BPM的阴离子交换层(AEL)优选可通过将包含固化性阳离子化合物的组合物(即“AEL组合物”)固化而获得。因此,AEL组合物优选包含固化性阳离子化合物。

[0139] 优选的固化性阳离子化合物包括至少两个烯键式不饱和基团,例如,它是式(IV)化合物:



[0141] 其中:

[0142] L¹是亚烷基基团或亚烯基基团;

[0143] R^a、R^b、R^c和R^d各自独立地是烷基基团或芳基基团,或

[0144] R^a和R^b,和/或R^c和R^d可以与它们所连接的原子一起形成环;

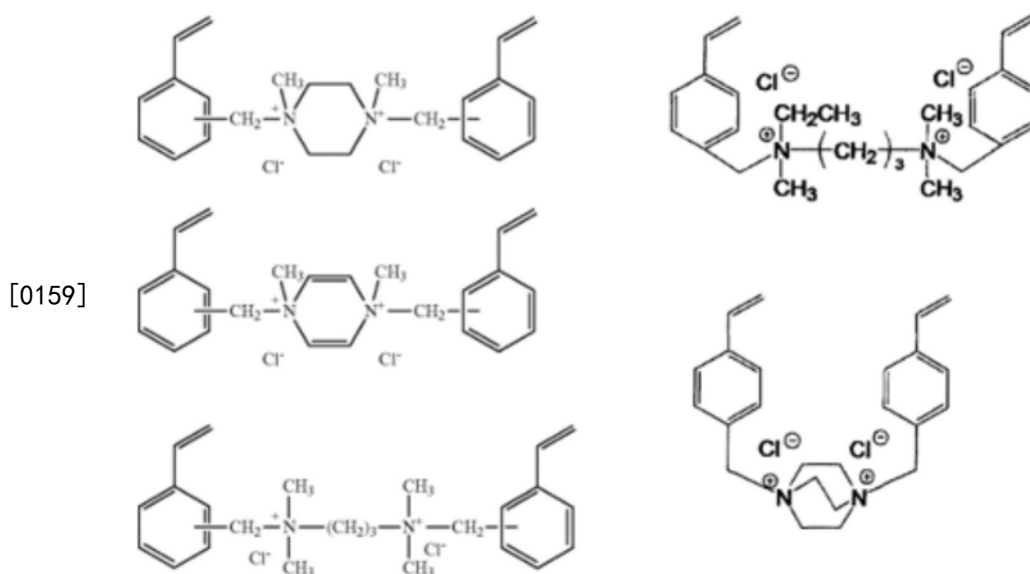
[0145] n₁和n₂各自独立地表示值为1至10的整数;并且

[0146] X₁⁻和X₂⁻各自独立地表示阴离子。

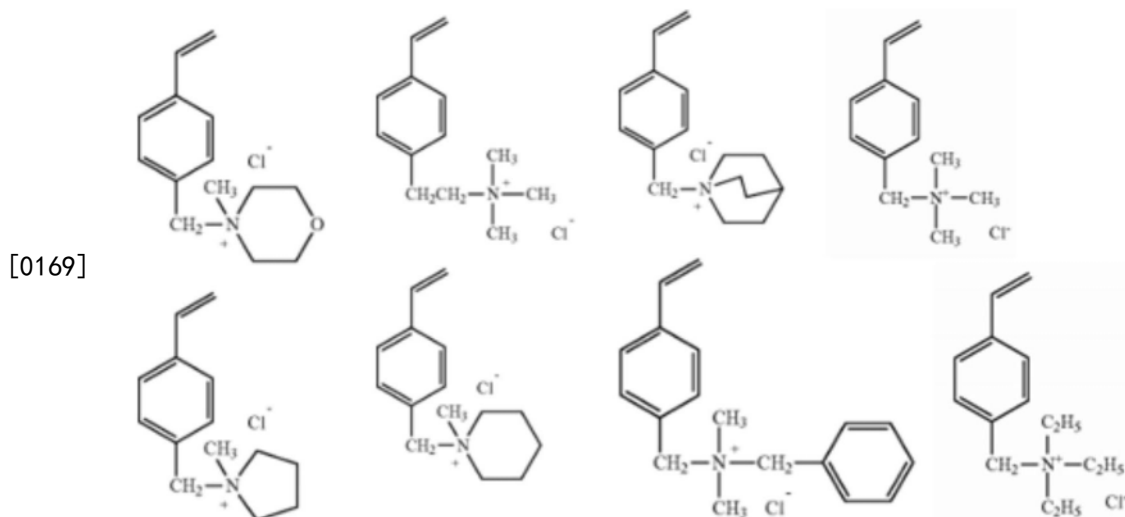
[0147] L¹优选为亚乙基(CH₂CH₂)、亚丙基(CH₂CH₂CH₂)、亚己基(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂)或亚乙烯基(CH=CH)。

[0148] 当R^a、R^b、R^c和R^d中的任何一个为烷基基团时,优选为C₁₋₄烷基基团,特别是甲基。

- [0149] 当 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 中的任何一个为芳基基团时,优选为 C_{6-10} 芳基基团,特别是苯基。
- [0150] 当 R^a 和 R^b ,和/或 R^c 和 R^d 与它们所连接的原子一起形成环时,该环优选为5元或6元环。
- [0151] 由 X_1^- 和 X_2^- 表示的阴离子优选各自独立地是卤素,特别是 Cl^- 。
- [0152] 因此,AEL组合物优选包含以下成分:
- [0153] (a2) 包含至少两个烯键式不饱和基团的固化性阳离子化合物;
- [0154] 可选的 (b2) 包含一个且仅一个烯键式不饱和基团的化合物;
- [0155] 可选的 (c2) 溶剂;以及
- [0156] 可选的 (d2) 自由基引发剂。
- [0157] 优选地,AEL组合物包含组分 (b2)、(c2) 和 (d2) 中的至少一种、更优选至少两种、特别是全部三种。
- [0158] 式(IV)化合物的实例包括下述:



- [0160] 式(IV)化合物的合成方法可见于例如EP3184558和US2016/0001238。
- [0161] AEL组合物优选包含30至80重量%的组分 (a2)、更优选40至70重量%的组分 (a2)。
- [0162] 优选地,AEL组合物包含:
- [0163] (i) 30至80重量%的组分 (a2);
- [0164] (ii) 0至60重量%的组分 (b2);以及
- [0165] (iii) 10至40重量%的组分 (c2)。
- [0166] 组分 (b2) 优选包含芳族基团。
- [0167] 组分 (b2) 优选包含阳离子基团。
- [0168] 可用作AEL组合物的组分 (b2) 的化合物的实例包括下述:



[0170] 上述化合物可以如在例如US2016177006中所述制备。

[0171] 优选地,组分(a2)与组分(b2)的摩尔比为9:1至1:4。

[0172] AEL组合物优选包含0至45重量%、更优选5至45重量%、最优选10至40重量%的组分(b2)。

[0173] 优选地,组分(c2)是惰性溶剂。换句话说,优选地,组分(c2)不与AEL组合物的任何其他组分反应。

[0174] AEL组合物的组分(c2)优选包括水和可选的有机溶剂。优选地,部分或全部有机溶剂是水混溶性的。水可用于溶解式(IV)化合物并且也可用于溶解组分(b2)(如果存在)。溶剂可用于降低组合物的粘度和/或表面张力。

[0175] 可用作AEL组合物的组分(c2)的合适溶剂的实例包括水、醇类溶剂、醚类溶剂、酰胺类溶剂、酮类溶剂、亚砜类溶剂、砜类溶剂、腈类溶剂、有机磷类溶剂和包含其中两种以上的混合物。可用作或用于组分(c2)的(特别是与水组合)的醇类溶剂的实例包括甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇和包含其中两种以上的混合物。另外,可用于组分(c2)的优选惰性有机溶剂包括二甲亚砜、二甲基咪唑啉酮、环丁砜、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、乙腈、丙酮、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、四甲基脲、六甲基磷酰胺、六甲基磷酰三胺、吡啶、丙腈、丁酮、环己酮、四氢呋喃、四氢吡喃、2-甲基四氢呋喃、乙二醇二乙酸酯、环戊基甲基醚、甲基乙基酮、乙酸乙酯、 γ -丁内酯和包含其中两种以上的混合物。优选二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基咪唑啉酮、环丁砜、丙酮、环戊基甲基醚、甲基乙基酮、乙腈、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃和包含其中两种以上的混合物。

[0176] 在一些实施方式中,AEL组合物包含10至40重量%、更优选10至35重量%、最优选15至30重量%的组分(c2)。

[0177] 可包含在用于形成AEL的AEL组合物中的组分(c2)至(d2)的实例如上文关于CEL组合物分别作为组分(c)和(d)所述。然而,AEL组合物的组分(c2)优选是水性的。

[0178] 组分(d2)优选是或包含热引发剂、光引发剂或其组合。最优选地,组分(d)是或包含光引发剂。

[0179] 可用作AEL组合物的组分(d2)的合适的光引发剂的实例包括上文关于本发明第二方面的CEL组合物所述的那些。

[0180] AEL组合物优选包含0.001至2重量%的组分(d2),更优选0.005至0.9重量%。

[0181] AEL组合物和CEL组合物可选地各自独立地进一步包含聚合抑制剂。聚合抑制剂可用于使组合物在储存和使用期间稳定。

[0182] 作为聚合抑制剂,可使用公知的聚合抑制剂。其实例包括酚化合物、氢醌化合物、某些胺化合物、巯基化合物和硝酰基自由基化合物。

[0183] 酚化合物的实例包括受阻酚(在邻位具有叔丁基基团的酚,以及代表性的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)和双酚。氢醌化合物的具体实例包括单甲醚氢醌。胺化合物的具体实例包括N-亚硝基-N-苯基羟胺和N,N-二乙基羟胺。硝酰基自由基化合物的具体实例包括4-羟基TEMPO(4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基)。

[0184] AEL组合物和CEL组合物可选地各自独立地进一步包含两种以上的聚合抑制剂。

[0185] 当CEL组合物或AEL组合物包含聚合抑制剂时,相对于相关组合物的总重量,其含量优选为0.01至5重量%,更优选为0.01至1重量%,进一步优选为0.01至0.5重量%。

[0186] AEL组合物和CEL组合物可选地各自独立地进一步包含表面活性剂、聚合物分散剂和/或防缩孔剂(crater inhibitor)。

[0187] 为了调节AEL组合物和/或CEL组合物的膜物理性能,其中可以包括各种聚合物化合物。合适的聚合物化合物包括丙烯酸聚合物、聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、聚碳酸酯树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚乙烯醇缩甲醛树脂、虫胶、乙烯基树脂(vinyl resins)、丙烯酸树脂、橡胶基树脂、蜡和天然树脂以及上述两种以上的组合。

[0188] AEL组合物和CEL组合物可选地各自独立地进一步包含表面活性剂,例如非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂或有机氟表面活性剂等。表面活性剂的具体实例包括阴离子表面活性剂(例如烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、高级脂肪酸盐、高级脂肪酸酯的磺酸盐、高级醇醚的硫酸酯盐、高级醇醚的磺酸盐、高级烷基砜酰胺的烷基羧酸盐和烷基磷酸盐)和非离子表面活性剂(例如聚(氧乙烯)烷基醚、聚(氧乙烯)烷基苯基醚、聚(氧乙烯)脂肪酸酯、脱水山梨醇脂肪酸酯、炔二醇的环氧乙烷加成物、甘油的环氧乙烷加成物和聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯)。其他合适的表面活性剂实例包括两性表面活性剂(例如烷基甜菜碱和酰胺甜菜碱)、有机硅基表面活性剂和氟基表面活性剂。表面活性剂可适当地选自本领域已知的表面活性剂或其衍生物。

[0189] AEL组合物和CEL组合物可选地各自独立地进一步包含聚合物分散剂。

[0190] 聚合物分散剂的具体实例包括聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙烯基甲醚、聚环氧乙烷、聚乙二醇、聚丙二醇和聚丙烯酰胺。其中,优选使用聚乙烯吡咯烷酮。

[0191] AEL组合物和CEL组合物可选地各自独立地进一步包含防缩孔剂(有时称为表面调节剂)、流平剂(levelling agent)或增滑剂,以防止CEM/CEL或AEL表面的不均匀性,其实例包括有机改性聚硅氧烷(聚醚硅氧烷和聚醚的混合物)、聚醚改性聚硅氧烷共聚物和硅改性共聚物。

[0192] 可包含在AEL组合物和/或CEL组合物中的市售表面活性剂的实例包括由Evonik industries GmbH制造的Tego Glide™ 432、Tego Glide™ 110、Tego Glide™ 130、Tego Glide™ 406、Tego Glide™ 410、Tego Glide™ 411、Tego Glide™ 415、Tego Glide™ 420、Tego Glide™ 435、Tego Glide™ 440、Tego Glide™ 450、Tego Glide™ 482、Tego Glide™ A115、Tego Glide™ B1484和Tego Glide™ ZG400(都是产品名称)。

[0193] AEL组合物和CEL组合物优选各自独立地包含0至10重量%、更优选0至5重量%、特

别是1至2重量%的防缩孔剂(相对于相关组合物的总重量)。

[0194] 如上所述,在优选实施方式中,本发明第四方面的BPM包含催化剂。在一个实施方式中,AEL组合物和/或CEL组合物进一步包含催化剂。还可使用例如(但不限于)浸渍、气刀涂覆、微辊涂覆、喷涂、化学(气相)沉积或物理(气相)沉积将催化剂(作为后处理步骤)施加到AEL(例如在其上施加CEL组合物之前)。合适催化剂的实例如上所述。

[0195] 当AEL组合物或CEL组合物包含催化剂时,相对于相关组合物的重量,催化剂的量优选高达5重量%,例如0.001重量%至1重量%。

[0196] 本发明第四方面的BPM可通过包括以下步骤的方法制备:

[0197] (i)将AEL组合物施加到载体上;

[0198] (ii)将AEL组合物至少部分固化,从而形成阴离子交换层(AEL);

[0199] (iii)将CEL组合物施加到AEL上;以及

[0200] (iv)将CEL组合物固化,从而在AEL上形成阳离子交换层(CEL)。

[0201] 在步骤(ii)中,优选地,AEL组合物例如使用紫外光进行光固化。因此,优选地,AEL组合物的组分(d2)是或包含光引发剂。

[0202] 在步骤(ii)中,优选地,将AEL组合物固化到这样的程度,即所得AEL可在固化性组合物施加站中加工,同时仍包含可用于交联至CEL组合物的一种或多种组分的未反应的烯键式不饱和基团。

[0203] 在步骤(iv)中,CEL组合物优选热固化。因此,优选地,CEL组合物的组分(d)是或包含热引发剂。

[0204] 固化CEL组合物的合适温度为50至120°C,更优选为50至100°C,特别为60至85°C。

[0205] CEL组合物的热固化通常需要一分钟至数小时。

[0206] 可选地,当CEL组合物进一步包含多孔载体并夹在透明箔之间以防止组分(c)(如果存在)蒸发时将其固化。

[0207] CEL和AEL组合物优选在步骤(i)和(iii)中以连续方式优选通过制造单元施加,该制造单元包括组合物施加站、包括辐照源的一个或多个固化站(当组合物可光固化时)、包括一个或多个热源的一个或多个固化站(当组合物可热固化时)、双极性膜收集站和用于将载体从组合物施加站移动到固化站和双极性膜收集站的装置。

[0208] 组合物施加站可位于相对于固化站的上游位置,并且固化站位于相对于双极性膜收集站的上游位置。

[0209] 施加技术的实例包括狭缝式涂覆、滑动涂覆、气刀涂覆、辊涂、丝网印刷和浸渍。根据所使用的技术和所需的末端规格,可能需要通过例如辊对辊挤压、辊对刀片或刀片对辊挤压、刀片对刀片挤压或利用涂覆棒的去除而从多孔载体上去除多余的组合物。

[0210] 紫外线或可见光的光固化优选在100nm至800nm的波长下通常使用40至1500mJ/cm²的光剂量进行。热固化优选在20°C至100°C的温度下进行,例如0.01小时至24小时的时间。

[0211] 本发明第四方面的BPM的性能通过强度vs.电压的曲线来表征。为了测量该曲线,优选使用六室电芯。第一电极室优选包含作为阴极的铂板,并通过CEM(来自Astom的CMX)与第二室分开。电极室优选填充有0.5M Na₂SO₄。在第二和第三室之间优选存在参比BPM(来自Fumatech)。第二和第三室均优选含有0.5M NaCl溶液。在第三和第四室之间放置待分析的

BPM。在第四和第五室之间放置相同的参比BPM(来自Fumatech),并且在第五和第六室之间放置CEM(来自Astom的CMX)。优选地,第四和第五室也填充有0.5M NaCl溶液。第六室优选包含作为阳极的铂板,并且是电极室,并且含有0.5M Na_2SO_4 。

[0212] 通过使用上述六室电芯,可将0.5M NaCl和 Na_2SO_4 的溶液在25°C的温度和 $600\text{A}/\text{m}^2$ 的施加电流密度下泵送通过相应的室。双极性电压可使用放置在待分析的BPM的每一侧的Harber-Luggin毛细管来测量。

[0213] 本发明的CEM和含有阳离子交换层(CEL)的BPM具有良好的pH稳定性、高的渗透选择性和低的电阻。因此,本发明的CEM和BPM可用于双极性电渗析,以在低电流密度下提供高电压。因此,当本发明的BPM用于生产酸和碱的双极性电渗析方法时,它们可以提供低成本和/或高生产率。

实施例

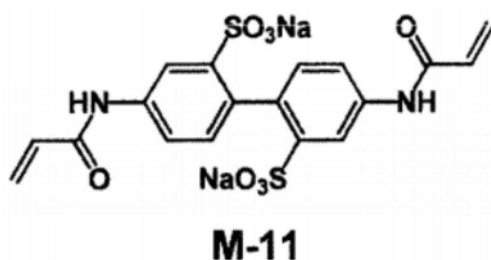
[0214] 在以下非限制性实施例中,所有份数及百分比均以重量计,除非另有规定。

[0215] 表1:成分

[0216]

缩写	组分类型	说明
XL-B	(a)	苯磺酰胺,4-乙烯基-N-[(4-乙烯基苯基)磺酰基]-,锂盐
4OH-TEMPO		4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基, 来自Sigma-Aldrich的聚合抑制剂
LiSS		来自Tosoh Chemicals的苯乙烯磺酸锂盐(比较例)
MM-Tf		苯磺酰胺,4-乙烯基-N-[(三氟甲基)磺酰基]-,锂盐(比较例)
MM-M	(b)	苯磺酰胺,4-乙烯基-N-(甲基磺酰基)-,锂盐
MM-A	(b)	苯磺酰胺,4-乙烯基-N-(氨基磺酰基)-,锂盐
MM-P	(b)	苯磺酰胺,4-乙烯基-N-(苯基磺酰基)-,锂盐
XL-D	(a)	苯磺酰胺,2,4-二乙烯基-N-(甲基磺酰基)-,锂盐
XL-2	(a)	1,3-[N-(乙基苯基磺酰基)苯磺酰胺],二锂盐
MeOH	(c)	来自Sigma-Aldrich的甲醇
IPA	(c)	来自Sigma-Aldrich的异丙醇
MCH	(c)	来自Sigma-Aldrich的甲基环己烷
IMP	(c)	来自Sigma-Aldrich的1-甲基吡咯
DMSO	(c)	来自Sigma-Aldrich的二甲亚砜
TEOA	(c)	来自Sigma-Aldrich的三乙醇胺
THF		来自Sigma-Aldrich的四氢呋喃
LiH		来自Sigma-Aldrich的氢化锂
Celite™		Celite™ S,来自Sigma-Aldrich的硅藻土(SiO ₂)
DVBS-Na		来自Tosoh Chemicals的二乙烯基苯磺酸钠盐
LAP	(d)	来自Sigma-Aldrich的苯基-2,4,6-三甲基苯甲酰基亚膦酸锂盐(光引发剂)
Na-AMPS		来自Sigma-Aldrich的2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸钠盐,水中50重量%。(比较例)
M-11		5-(丙-2-烯酰氨基)-2-[4-(丙-2-烯酰氨基)-2-磺酸基-苯基]苯磺酸钠。结构如下所示,制备方法如EP2965803中所述。
Omnirad™ TPO-L	(d)	乙基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基亚膦酸盐,来自IGM Resins的光引发剂
Omnirad™ 1173	(d)	2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮,来自IGM Resins的光引发剂
PP/PE载体		来自Freudenberg的名称为FO2223-10的聚丙烯/聚乙烯多孔载体
PE载体		名称为Soluporfrom Lydall性能材料的非织造聚乙烯织物

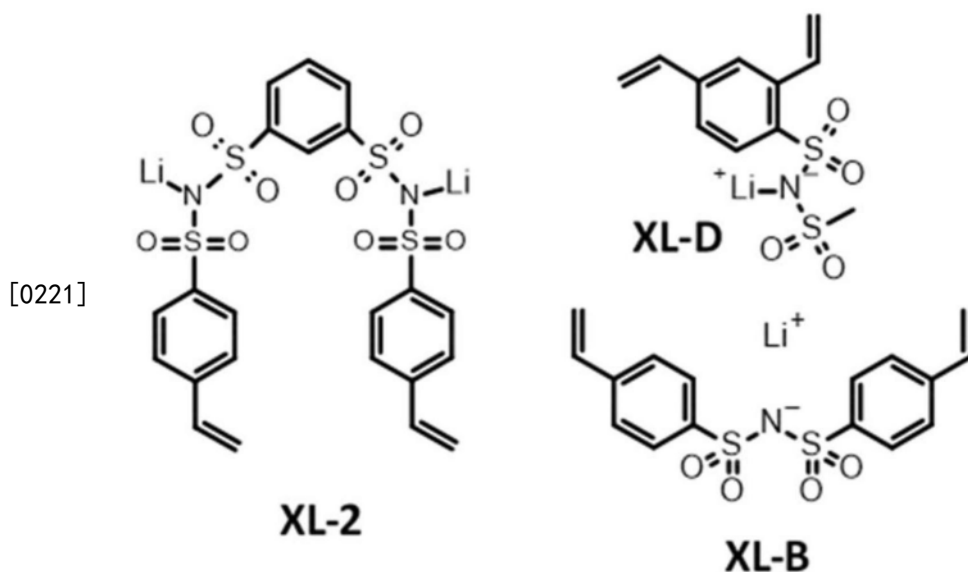
[0217]



[0218] 使用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-OES) 来定量所制备的式 (I) 化合物的锂含量。使用来自 Thermo Fisher Scientific 的 Thermo iCAP™ PRO XP ICP-OES 仪器进行 ICP-OES 分析。同心雾化器与旋流雾室一起使用。将约 50mg 的每种待测化合物溶解在 50cm³ 的 Milli-Q 水中。将溶解的化合物稀释 100 倍, 并用含有钪作为内标的 0.5% 浓硝酸进行酸化。一式两份地制备并测量所有样品。结果以 g Li/kg 单体表示。

[0219] 式 (I) 化合物的结构通过使用 Magritek Spinolve 60 碳 (60MHz, 4 次扫描) NMR 光谱仪的 ¹H-NMR 确认。分析用样品通过将 5 重量% 的每种式 (I) 化合物溶解在 DMSO-d₆ 中来制备。

[0220] 式 (I) 化合物的实施例结构:



[0222] 式 (I) 化合物的纯度通过 HPLC-MS 测定。使用了具有 2D 技术的 Waters ACQUITY UPLC 系统。该 UPLC 配有 2 个泵 (BSM 和 QSM)、FTN 样品管理器、色谱柱管理器和 PDA 检测器 (192 至 400nm)。该 HPLC 配有使用 45°C 作为工作温度的 Waters Xbridge C8 5μm 2.1*150mm 色谱柱。另外, 该仪器还配有具有 ESI 和 ESCi 电离选项的 Waters Q-ToF premier 质谱仪。使用双检测模式来收集色谱图。PDA 检测器在 245nm 处收集信号。质量检测器设置为负模式以检测阴离子分子。含有式 (I) 化合物的样品如下制备: 将 5mg 式 (I) 化合物溶解在 50ml Milli-Q 水中。将所得溶液用 Milli-Q 水稀释 10 倍, 并将 10μl 体积注入上述 HPLC-MS 仪器中进行分析。

[0223] 表 2 显示了用于洗脱表 3 中所示的式 (I) 化合物样品的典型方法。在表 3 中, 给出了为材料鉴定而记录的保留时间和分子量的概况。

[0224] 表 2: HPLC 方法

[0225]

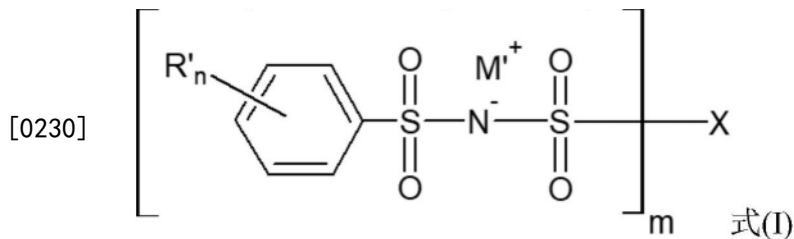
时间(分钟)	流速 (ml/min)	溶剂1 (%): 水	溶剂2 (%): MeOH
0.0	0.6	95.0	5.0
1.0	0.6	95.0	5.0
30.0	0.6	0.0	100.0
34.1	0.6	95.0	5.0
40.0	0.6	95.0	5.0

[0226] 表 3: 实施例材料和杂质的鉴定

化合物	精确质量 (道尔顿)	观察到的质量 (道尔顿)	保留时间(分钟)*
[0227] LiSS	190	183	12.2
Na-DVBS	232	209	19.5
XL-2	580	573	17.5
XL-B	355	348	25.4
XL-D	293	286	20.2

[0228] *保留时间是指示性的。观察到样品之间的保留时间有小的变化,这取决于样品的纯度以及其他因素。Cl-SS和Cl-DVBS在水中溶解后转化为它们的磺酸。

[0229] 式(I)化合物的溶解度通过视觉或通过紫外光谱法测定。对于每种式(I)化合物,在40°C下制备了三种溶液:一种30重量%的溶液,一种60重量%的溶液,和一种70重量%的溶液。所有三种溶液中都包含500ppm 40H-TEMPO,以防止过早聚合。将溶液在40°C水浴中保存过夜,并在检查前进行离心。使用1mm路径长度的石英比色皿在来自Agilent Technologies的Cary™100紫外可见分光光度计中记录紫外光谱。



[0231] 表4:几种式(I)化合物和比较化合物(DVBS-Na)在水中的溶解度

式(I)化合物						
名称	R	n	m	X	M	40°C时在水中的溶解度(重量%)
[0232] XL-D	乙烯基	2	1	甲基	Li	>70
XL-B	乙烯基	1	1	对乙烯基苯基	Li	56
XL-2	乙烯基	1	2	亚苯基 (C ₆ H ₄)	Li	>70
DVBS-Na	--	--	--	--		8

[0233] 在与表4所示的实验分开进行的实验中,作为比较,通过结合苯乙烯磺酸锂(LiSS)和DVBS-Na获得的最高溶解度为55重量%,而当此类单体(例如LiSS和NaSS)与式(I)化合物结合时,实现了固体含量超过70重量%的组合物。

[0234] 实施例制备的聚合物膜的ER($\Omega \cdot \text{cm}^2$)通过Dlugolecki等人在J.of Membrane Science,319(2008)第217-218页描述的方法测量,并进行以下修改:

[0235] • 辅助膜是来自日本Tokuyama Soda的CMX和AMX;

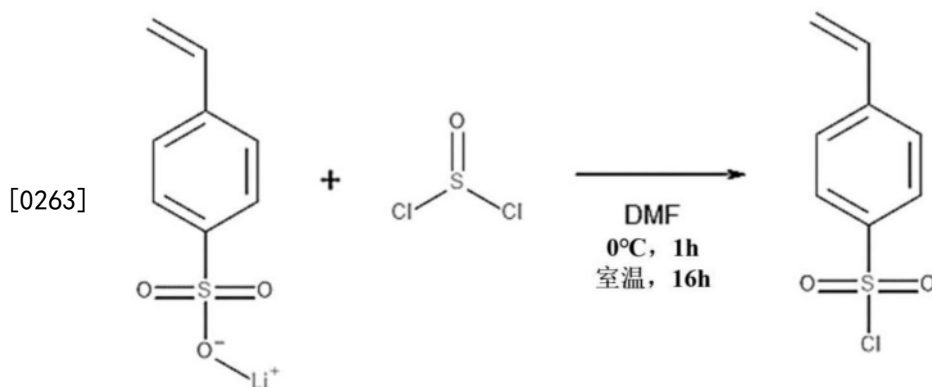
[0236] • 毛细管和Ag/AgCl参比电极(Metrohm 6.0750.100型)含有3M KCl;

[0237] • 校准液体和隔室2、3、4和5中的液体是25°C下的0.5M NaCl溶液;

[0238] • 有效聚合物膜面积为9.62cm²;

[0239] • 毛细管之间的距离为5.0mm;

- [0240] • 测量温度为25℃；
- [0241] • 所有隔室都使用具有易加载II型77200-62齿轮泵的Cole Parmer Masterflex控制台驱动(77521-47)；
- [0242] • 通过Porter Instrument流量计(150AV-B250-4RVS型)和Cole Parmer流量计(G-30217-90型)控制每股流的流速为475ml/min；以及
- [0243] • 在测量前,将聚合物膜的样品在室温下在0.5M的NaCl溶液中平衡至少1小时。
- [0244] 优选地,ER(对于0.5M NaCl)低于 $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,更优选低于 $2.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。
- [0245] 渗透选择性(PS)的测量
- [0246] 如下测量渗透选择性PS(%),即对与实施例制备的聚合物膜相反电荷的离子通过的选择性。将待分析的聚合物膜置于两室系统中。一个隔室填充有0.05M的NaOH溶液,另一个隔室填充有0.5M的NaOH溶液。
- [0247] 设置:
- [0248] • 毛细管和Ag/AgCl参比电极(Metrohm 6.0750.100型)含有3M KCl；
- [0249] • 有效聚合物膜面积为 9.62cm^2 ；
- [0250] • 毛细管之间的距离为约15mm；
- [0251] • 测量温度为 $21.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ ；
- [0252] • 两个隔室使用具有易加载II型77200-62齿轮泵的Cole Parmer Masterflex控制台驱动(77521-47)；
- [0253] • 使用Porter Instrument流量计(150AV-B250-4RVS型)和Cole Parmer流量计(G-30217-90型)将流量常数控制在500ml/min；
- [0254] • 在测量前,将聚合物膜的样品在0.5M NaOH溶液中平衡1小时。20分钟后从常规VOM(万用表)上读取电压。
- [0255] 优选地,NaOH的PS为至少50%。
- [0256] pH稳定性
- [0257] 在酸性和/或碱性条件下的稳定性是优选的,因为它扩大了聚合物膜可以使用的应用范围。稳定性通常通过将待评价的聚合物膜的样品在80度的4M HCl或NaOH中浸泡7天来测试。经过这种处理后,聚合物膜的选择性应至少为原始选择性的80%,才能被判断为稳定。
- [0258] 提取分析
- [0259] 为了分析聚合物膜的聚合度并显示聚合物膜中存在所要求保护的材料,用纯净水(在50mL纯净水中 10cm^2)提取聚合物膜的样品,然后使用上述HPLC-MS方法对提取液体进行分析。
- [0260] 式(I)化合物和比较化合物的制备
- [0261] 起始材料的合成
- [0262] C1-SS



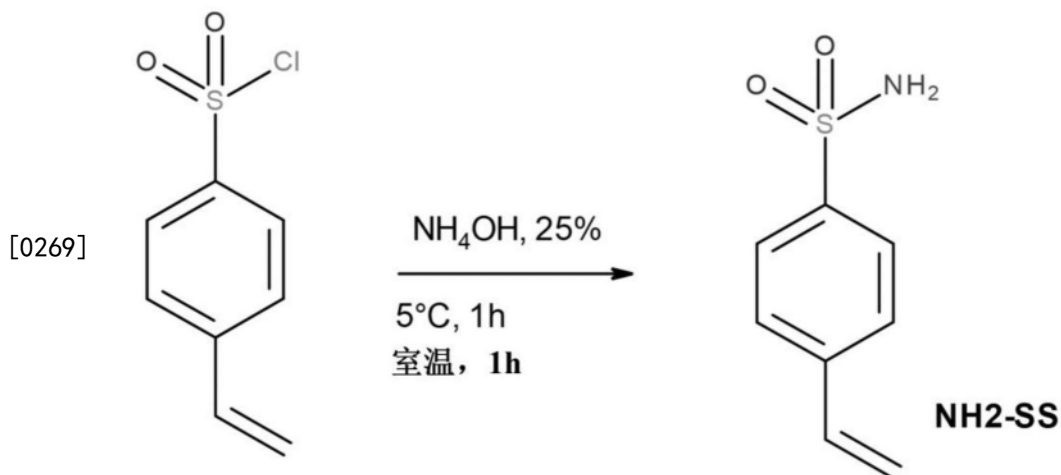
[0264] 在主动冷却至 5°C 的双壁反应器中,将亚硫酰氯(109mL,178.46g,1.5摩尔,3摩尔当量)滴加到4-乙烯基苯磺酸锂盐(95.08g,0.500摩尔,1摩尔当量)和4OH-TEMPO(50mg,500ppm)的DMF(300mL)溶液中。添加完成后,使溶液缓慢加热至室温并再搅拌16小时。然后将反应混合物倒入分液漏斗中的1升冷的1M KCl中。去除底层并溶解在500mL二乙醚中。用1M KCl-溶液(300mL)洗涤该溶液。将有机层用硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩,以获得黄色油状物。粗产物在下一步骤中无需进一步纯化即可使用。典型产率为89.5g(88%)。HPLC-MS纯度 $>98\%$; $^1\text{H-NMR}$: $<2\%$ 重量%的DMF,0%的二乙醚。

[0265] C1-DVBS



[0267] 在主动冷却至 5°C 的双壁反应器中,将亚硫酰氯(75mL,123.1g,1.034摩尔,3摩尔当量)滴加到二乙烯基苯磺酸盐钠盐(80g,0.345摩尔,1摩尔当量)和4OH-TEMPO(50mg,500ppm)的DMF(300mL)溶液中。添加完成后,使溶液缓慢加热至室温并再搅拌16小时。然后将反应混合物倒入分液漏斗中的1升冷的1M KCl中。去除底层并溶解在500mL二乙醚中。用1M KCl-溶液(300mL)洗涤该溶液。将有机层用硫酸钠干燥,过滤并真空浓缩,以获得黄色油状物。粗产物在下一步骤中无需进一步纯化即可使用。典型产率为62g(79%)。HPLC-MS纯度 $>98\%$; $^1\text{H-NMR}$: $<2\%$ 重量%的DMF,0%的二乙醚。

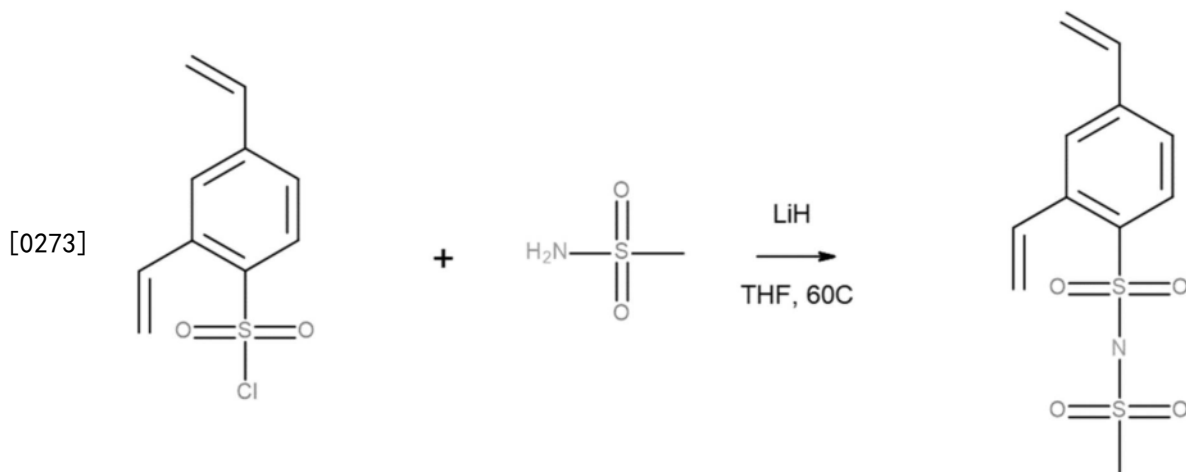
[0268] NH2-SS



[0270] 在主动冷却至5℃的双壁反应器中,将亚硫酸氯(109mL,178.46g,1.5摩尔,3摩尔当量)滴加到4-乙烯基苯磺酸锂盐(95.08g,0.500摩尔,1摩尔当量)和40H-TEMPO(50mg,500ppm)的DMF(300mL)溶液中。添加完成后,使溶液缓慢加热至室温并再搅拌16小时。然后将反应混合物倒入分液漏斗中的1升冷的1M KCl中。去除底层,并在主动冷却至5℃的双壁反应器中将其滴加到25%氢氧化铵水溶液(250mL,3.67摩尔,15摩尔当量)和40H-TEMPO(50mg,500ppm)中。添加完成后,将溶液搅拌1小时。然后使溶液加热至室温并搅拌1小时。然后将反应混合物冷却回5℃,滤出产物并用50mL冷水洗涤。将产物在30℃下真空干燥过夜并使用而无需进一步纯化。典型产率为66.8g(73%)。HPLC-MS纯度>95%。

[0271] 式(I)化合物的合成:

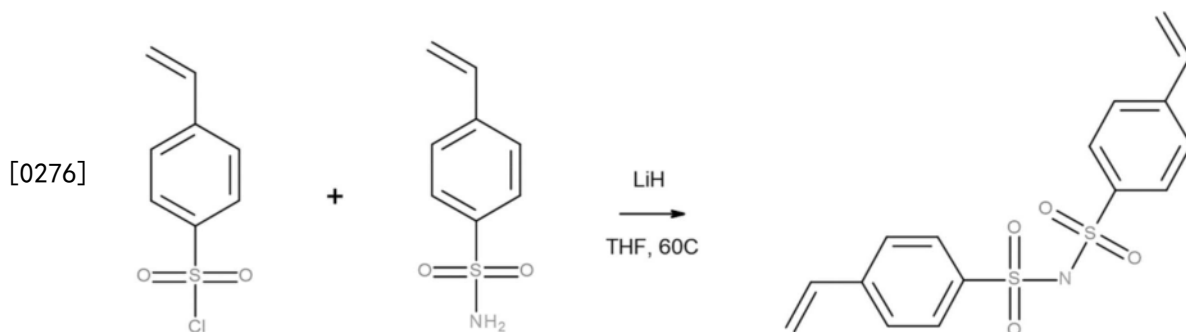
[0272] 实施例1-XL-D



[0274] 合成前,将甲烷磺酰胺在真空烘箱中干燥过夜(30℃,真空)。向干燥的甲烷磺酰胺(8.32g,0.087摩尔,1摩尔当量)和40H-TEMPO(30mg,500ppm)的THF(100mL)溶液中立即添加作为固体的LiH(1.53g,0.192摩尔,2.2摩尔当量)。将反应混合物在室温下搅拌30分钟。然后,将Cl-DVBS(20g,0.087摩尔,1摩尔当量)的THF(50mL)溶液添加到反应混合物中。添加后,将反应混合物加热至60℃(水浴温度)。两天后,用Celite过滤反应混合物以去除过量的LiH。将滤液真空浓缩,以获得浅黄色泡沫。将所得泡沫溶解在500mL乙酸乙酯中。添加Celite,将所得浆料搅拌5分钟。然后,过滤掉Celite并用100mL乙酸乙酯洗涤。然后重复该Celite程序。然后将溶剂真空蒸发,并将所得白色泡沫用500mL二乙醚洗涤过夜。滤出所得

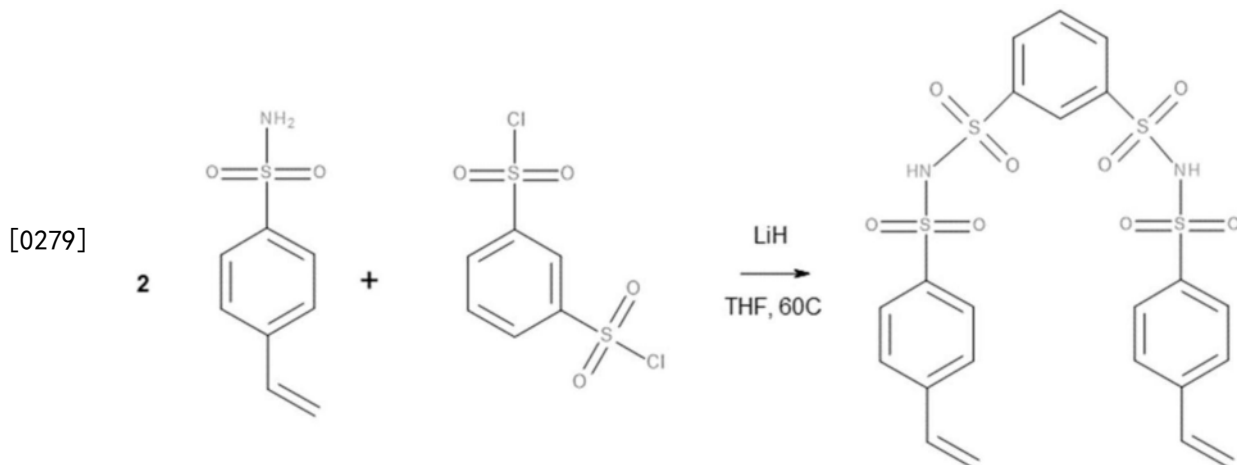
白色粉末,并在真空烘箱中在30℃下干燥16h,产生吸湿性白色固体。典型的实现产率为15.5g (60%)。HPLC-MS纯度>95%;¹H-NMR:<3重量%的残余溶剂;2重量%的二乙烯基苯磺酸盐;ICP-OES:24-30g Li/kg产物。

[0275] 实施例2-XL-B



[0277] 合成前,将苯磺酰胺在真空烘箱中干燥过夜(30℃,真空)。向干燥的苯磺酰胺(11.12g,0.061摩尔,1摩尔当量)和4OH-TEMPO(30mg,500ppm)的THF(100mL)溶液中立即添加作为固体的LiH(1.06g,0.134摩尔,2.2摩尔当量)。将反应混合物在室温下搅拌30分钟。然后,将Cl-SS(12.3g,0.061摩尔,1摩尔当量)的THF(50mL)溶液添加到反应混合物中。添加后,将反应混合物加热至60℃(水浴温度)。两天后,用Celite过滤反应混合物以去除过量的LiH。添加Celite,将所得浆料搅拌5分钟。然后,过滤掉Celite并用100mL乙酸乙酯洗涤。然后将溶剂真空蒸发,并将所得白色泡沫用500mL二乙醚洗涤过夜。滤出所得白色粉末,并在真空烘箱中在30℃下干燥16h,产生白色固体。典型产率为11g(51%)。HPLC-MS纯度>94%;¹H-NMR:<1重量%的残余溶剂;<5重量%的苯乙烯磺酸盐或苯乙烯磺酰胺;ICP-OES:21-26g Li/kg产物。

[0278] 实施例3-XL-2

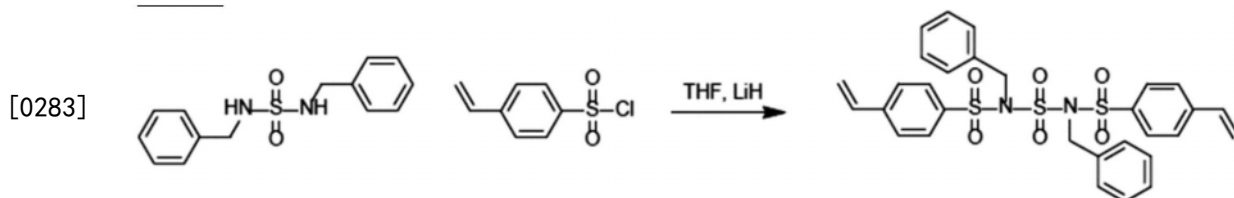


[0280] 合成前,将苯乙烯磺酰胺在真空烘箱中干燥过夜(30℃,真空)。向干燥的苯乙烯磺酰胺(16.90g,0.092摩尔,2.05摩尔当量)和4OH-TEMPO(30mg,500ppm)的THF(100mL)溶液中立即添加作为固体的LiH(1.50g,0.189摩尔,4.2摩尔当量)。将反应混合物在室温下搅拌30分钟。然后,将1,3-苯二磺酰氯(12.38g,0.045摩尔,1摩尔当量)的THF(50mL)溶液添加到反应混合物中。添加后,将反应混合物加热至60℃(水浴温度)。2天后,用Celite过滤反应混合物以去除过量的LiH。将滤液真空浓缩,以获得浅黄色泡沫。将所得泡沫溶解在500mL乙酸乙

酯中。添加Celite,将所得浆料搅拌5分钟。然后,过滤掉Celite并用100mL乙酸乙酯洗涤。然后重复该Celite程序。然后将溶剂真空蒸发,并将所得白色泡沫用500mL二乙醚洗涤过夜。滤出所得白色粉末,并在真空烘箱中在30°C下干燥16h,产生吸湿性白色固体。典型的实现产率为14.5g (54%)。HPLC-MS纯度>96%;¹H-NMR:<2重量%的残余溶剂;<2重量%的苯乙烯磺酰胺;ICP-OES:35-40g Li/kg产物。

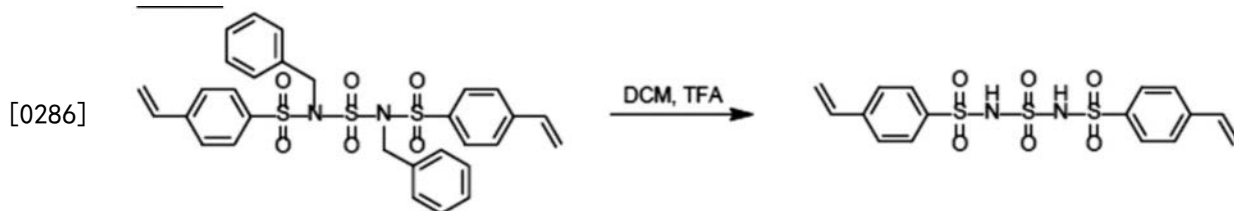
[0281] 实施例4-XL-SAS

[0282] 步骤1



[0284] 向双苄基磺酰胺的THF溶液中添加LiH。将反应混合物搅拌15分钟。然后立即添加乙烯基苯磺酰氯,并将反应混合物加热至50°C。在50°C下20h后,将反应混合物冷却至室温,过滤,并且残留物用THF洗涤。将滤液真空浓缩。将所得固体在乙醚中搅拌,并再次过滤。将滤液真空浓缩并通过柱色谱法纯化。

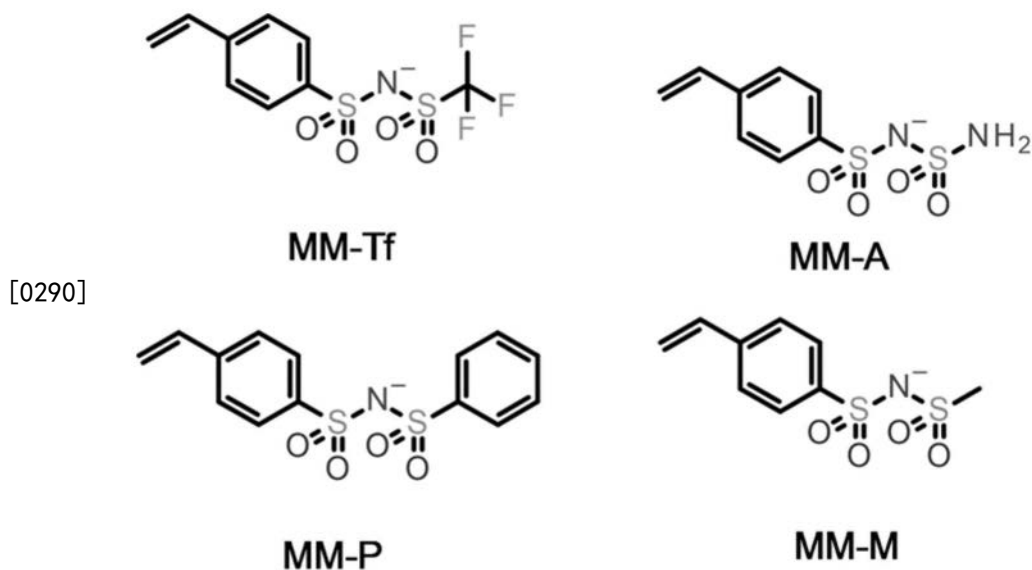
[0285] 步骤2



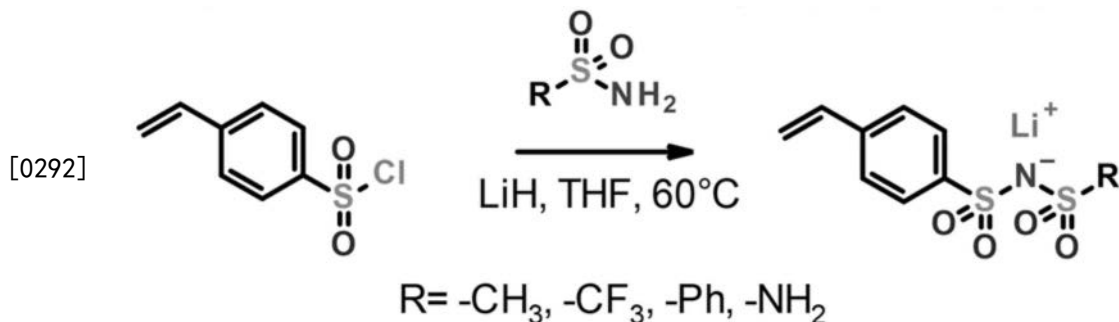
[0287] 将苄基保护的LiBVBSAS溶解在DCM和TFA中,并在室温下搅拌过夜。滤出产物,真空干燥,并分离为白色固体。两个步骤的典型产率为45%,HPLC-MS纯度>96%;¹H-NMR:<2重量%的残余溶剂;<2重量%的苯乙烯磺酰胺;ICP-OES:35-40g Li/kg产物。

[0288] 组分(b)的制备

[0289] MM-Tf、MM-A、MM-P和MM-M(如上所述)的结构如下所示。



[0291] 化合物MM-Tf、MM-A、MM-P和MM-M按以下一般方案和程序合成：



[0293] 一般程序

[0294] 合成前，将相应的磺酰胺在真空烘箱中在30℃下干燥过夜。向干燥的磺酰胺（0.100摩尔，1摩尔当量）和40H-TEMPO（30mg，500ppm）的THF（100mL）溶液中立即添加作为固体的LiH（0.300摩尔，3摩尔当量）。将反应混合物在室温下搅拌30分钟。然后，添加乙烯基苄基磺酰氯（0.100摩尔，1摩尔当量）的THF（50mL）溶液，并将反应混合物加热至60℃（水浴温度），保持16h。将所得溶液用Celite过滤，并将所得泡沫溶解在500mL乙酸乙酯中。添加Celite，将所得浆料搅拌5分钟。然后，过滤掉Celite并用100mL乙酸乙酯洗涤。然后将溶剂真空蒸发，并将所得白色泡沫用500mL二乙醚粉碎过夜。通过过滤收集所得的式（b）化合物并分离为白色吸湿性粉末。下表5给出了产率和纯度的数据。

[0295] 表5：式（b）化合物和比较化合物

[0296]

R	产率	纯度	残余溶剂	残余LiSS	Li含量
甲基	80%	>94%	<1%	<4%	26-30g/kg
苯基	79%	>96%	<1%	<2%	23-28g/kg
三氟甲基	70%	81%	17%		
氨基	63%	>92%	<1%	<6%	26-40g/kg

[0297] 组合物实施例（Ex）1至11、比较例CEx1至CEx5和聚合物膜

[0298] 下表6描述了本发明第二方面的实施例1至11和比较例CEx1至CEx5的组合物。通过借助100μm Meyer棒将下表6所述的组合物涂覆到用于增强的PP/PE载体上，使每种组合物聚合形成厚度为100μm的聚合物膜。所得聚合物膜的电阻（ER）使用0.5NNaCl测量，渗透选择性（PS）如上所述测量，结果显示在下表7中。所得聚合物膜的pH通过上述方法测量，结果也显示在下表7中。

[0299] 表6：组合物

实施 例	组分及其在组合物中的量									摩尔分 数(a)
	(b)	(b) (重 量%)	(b) (M)	(a)	(a) (重 量%)	(a) (M)	(c)	(c) (重量%)	(d) (LAP) (重 量%)	
Ex.1	MM-M	25	0.94	XL-2	35	0.60	水/ 1MP	29/ 10	1	0.39
Ex.2	无	0	0	XL-2	60	1.03	水/ 1MP	29/ 10	1	1.0
Ex.3	无	0	0	XL-D	60	2.05	MeOH	38	2	1.0
Ex.4	无	0	0	XL-D	66	2.25	MeOH	32	2	1.0
Ex.5	无	0	0	XL-2	66	1.14	水/ IPA/ 1MP	20.5/ 3.5/ 9	1	1.0
Ex.6	无	0	0	XL-2	67	1.15	水/ IPA/ 1MP	20.5/ 3.5/ 8	1	1.0
Ex.7	MM-M	12	0.45	XL-D	54	1.84	水/ MCH/ 1MP	20.5/ 3.5/ 9	1	0.80
Ex.8	MM-M	25	0.94	XL-B	35	0.99	水/DMSO /IPA/1MP	19.3/6.4/ 3.3/10	1	0.51
Ex.9	MM-M	19	0.71	XL-2	41	0.71	水/IPA/ 1MP	24.9/4.1/ 10	1	0.50
Ex.10	MM-P	34	1.03	XL-B	36	1.01	水/TEOA	26/3	1	0.50
Ex.11	MM-A	30	1.12	XL-B	40	1.13	水/TEOA	26/3	1	0.50
CEx 1	LiSS	36	1.89	Na- DVBS	20	0.86	水/TEOA	39.5/3.5	1	0.31
CEx 2	LiSS	26	1.37	XL-2	31	0.53	水/TEOA	38/4	1	0.28
CEx 3	MM-tF	39	1.21	XL-B	31	0.87	水/TEOA	26/3	1	0.42
CEx 4	Na- AMPS	30	1.31	M-11	30	0.60	水	39	1	0.31
CEx. 5	Mm-M	41	1.53	XL-2	19	0.33	水/IPA/ 1MP	24.9/4.1/ 10	1	0.18

[0300]

[0301] 表中的Na-AMPS量基于Na-AMPS为100%固体。Na-AMPS的水含量(由供应商提供)包含在组分(c)的量中。

[0302] M表示摩尔/kg。

[0303] 表7: 聚合物膜的ER、PS和pH稳定性

实施例	ER ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	PS (%)	在80°C的4M HCl中 7天后的PS (%)	在80°C的4M NaOH中7 天后的PS (%)
	(0.5N NaCl)	(0.05/0.5 N NaOH)	(0.05/ 0.5N NaOH)	(0.05/ 0.5N NaOH)
Ex 1	1.2	52	51	50
Ex 2	1.5	64	63	64
Ex 3	1.4	51	52	53
Ex 4	1.4	58	57	56
Ex 5	1.9	57	57	58
Ex 6	1.8	70	69	72
[0304] Ex 7	1.5	52	53	51
Ex 8	1.5	50	51	50
Ex 9	1.16	61	59	61
Ex 10	1.3	60	58	59
Ex 11	1.4	55	55	56
CEx 1	1.1	25	n.m.	n.m
CEx 2	0.94	26	n.m.	n.m
CEx 3	0.87	0	n.m.	n.m
CEx 4	2.5	60	0	0
CEx.5	0.7	12	n.m.	n.m.

[0305] n.m.表示未测量

[0306] 提取分析

[0307] 上述提取分析的结果显示在下表8中。

[0308] 表8:提取结果

实施例	材料(a)	提取材料 (a) (mg/ml)	材料(b)	提取材料 (b) (mg/ml)
[0309] Ex 8	MM-M	13	XL-B	8
Ex 10	MM-P	12	XL-B	9
Ex 1	MM-M	14	XL-2	11
Ex 11	MM-A	18	XL-B	15

[0310] AEL的制备

[0311] 制备一种AEL组合物,其含有N,N,N',N'-四甲基二氨基丙烷、1,4-双[(4-乙烯基苯基)甲基]-,氯化物(46.1重量%)、4-乙烯基苄基三甲基氯化铵(23重量%)、水(28重量%)、4-羟基TEMPO(2重量%)和Omnirad™ 1173(0.9重量%)。将AEL组合物涂覆到PE载体上并通

过UV固化以得到AEL。

[0312] 制备CEL并施加于AEL以产生BPM

[0313] 制备表7中描述的CEL组合物(实施例9和比较例CE_x4),并涂覆在如上所述制备的AEL上,然后将第二片PE载体放置在CEL组合物层上,擦去多余的CEL组合物,并使用UV光将CEL组合物固化以得到BPM。

[0314] 使用所谓的电流-电压特性(I-U曲线)将如此制备的BPM的电化学性能和双极性特性与参比双极性膜(来自Fumatech的Fumasep)进行比较,其中电流密度作为施加电压的函数来测量。典型地,产生给定电流密度(即600mA/cm²)所需的低电压(U)表明AEL和CEL中的一个或两个以及BPM具有低离子电阻。在CEL的情况下,低离子电阻导致膜更节能。实施例9和比较例CE_x4的结果显示在下表9中。

[0315] 表9:CEL的ER和BPM在600mA/cm²下的电压U

实施例	CEL的ER (Ω/cm ²)	BPM在600 mA/cm ² 下的U (伏特)
Ex 9	1.3	3.8
CE _x 4	2.5	5.5