



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116234630 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 06

(21) 申请号 202180065891.7

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

2015436.5 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.

2023.03.27

B01D 67/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/076438 2021.09.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/069384 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

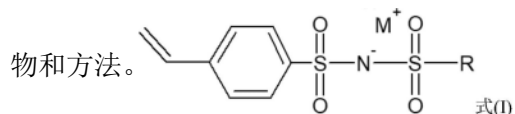
权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

组合物和聚合物膜

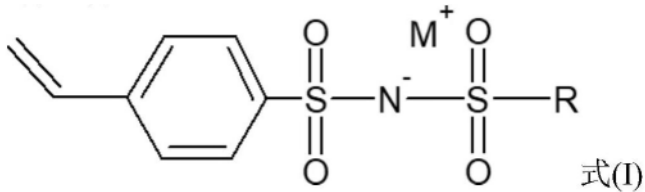
(57) 摘要

本发明涉及一种聚合物膜,其可通过将组合物聚合而获得,所述组合物包括:(a)式(I)化合物,其中:R是C₁₋₄烷基、NH₂或C₆₋₁₂芳基;并且M⁺是阳离子;(b)包含至少两个聚合性基团的单体;以及(c)溶剂。本发明还涉及制备聚合物膜的组合物和方法。



1. 一种聚合物膜,其可通过将组合物聚合而获得,所述组合物包含:

(a) 式(I)化合物:



其中:

R是C₁₋₄烷基、NH₂或C₆₋₁₂芳基;并且

M⁺是阳离子;

(b) 包含至少两个聚合性基团的单体;以及

(c) 溶剂。

2. 如权利要求1所述的聚合物膜,其中,所述组合物包含:

(a) 5至60重量%的组分(a);

(b) 10至70重量%的组分(b);

(c) 10至50重量%的组分(c)。

3. 如前述权利要求中任一项所述的聚合物膜,其中,R是甲基、苯基、苄基或NH₂。

4. 如前述权利要求中任一项所述的聚合物膜,其中,所述聚合性基团各自独立地选自(甲基)丙烯酸基团和乙烯基基团。

5. 如前述权利要求中任一项所述的聚合物膜,其中,组分(b)进一步包含阴离子基团。

6. 如权利要求5所述的聚合物膜,其中,所述阴离子基团包括磺基或双磺酰亚胺基。

7. 如前述权利要求中任一项所述的聚合物膜,其中,组分(a)不含氟原子。

8. 如前述权利要求中任一项所述的聚合物膜,其进一步包含(d)自由基引发剂。

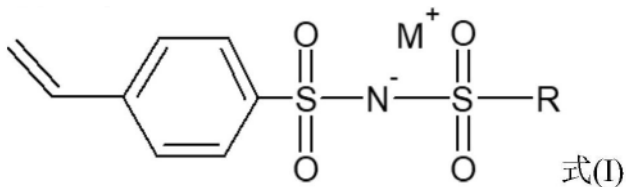
9. 如前述权利要求中任一项所述的聚合物膜,其为阳离子交换膜。

10. 一种双极性膜,其包含权利要求1至8中任一项所述的聚合物膜。

11. 一种用于制备聚合物膜的方法,其包括将包含权利要求1中所限定的式(I)化合物的组合物聚合。

12. 如权利要求11所述的方法,其中,所述组合物包含:

(a) 式(I)化合物:



其中:

R是C₁₋₄烷基、NH₂或C₆₋₁₂芳基;并且

M⁺是阳离子;

(b) 包含至少两个聚合性基团的单体;以及

(c) 溶剂。

13. 如权利要求12所述的方法,其中,所述组合物进一步包含(d) 引发剂。

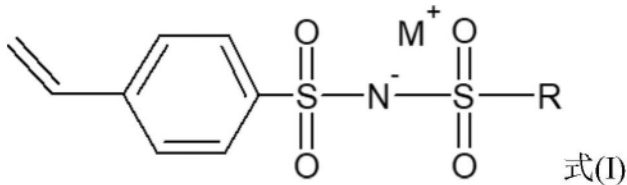
14. 如权利要求13所述的组合物,其中,所述组合物包含:

- (a) 5至60重量%的组分(a);
- (b) 10至70重量%的组分(b);
- (c) 10至50重量%的组分(c);以及
- (d) 0至10重量%的组分(d)。

15. 如权利要求1至9中任一项所述的聚合物膜或如权利要求10所述的双极性膜,其进一步包含多孔载体。

16. 一种组合物,其包含:

(a) 式(I)化合物:



其中:

R是C₁₋₄烷基、NH₂或C₆₋₁₂芳基;并且

M⁺是阳离子;

- (b) 包含至少两个聚合性基团的单体;以及
- (c) 溶剂。

17. 如权利要求16所述的组合物,其进一步包含(d) 引发剂。

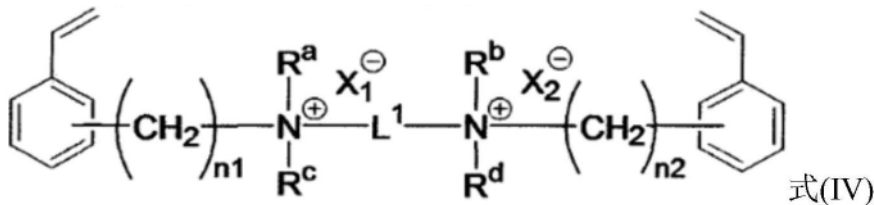
18. 如权利要求17所述的组合物,其包含:

- (a) 5至60重量%的组分(a);
- (b) 10至70重量%的组分(b);
- (c) 10至50重量%的组分(c);以及
- (d) 0至10重量%的组分(d)。

19. 权利要求9所述的阳离子交换膜用于处理极性液体或用于产生电力的用途。

20. 权利要求10所述的双极性膜用于生产酸和碱或用于产生电力的用途。

21. 如权利要求10所述的双极性膜,其进一步包含阴离子交换层(AEL),所述阴离子交换层(AEL)可通过将包含式(IV)化合物的组合物固化而获得:



其中:

L¹是亚烷基或亚烯基;

R^a、R^b、R^c和R^d各自独立地是烷基基团或芳基基团,或者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;

n₁和n₂各自独立地表示值为1至10的整数;并且

X₁⁻和X₂⁻各自独立地表示阴离子。

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香核化学键合。

[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。

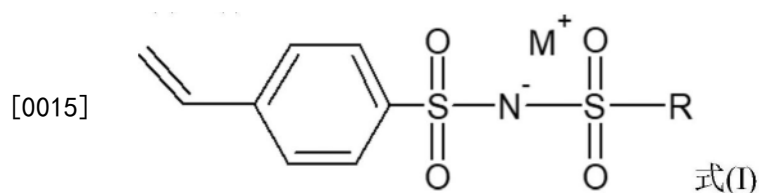
[0010] 双极性膜还通过将阴离子交换膜或膜和阳离子交换膜或膜结合在一起而制备。选择性相反的两个单极性膜可通过加热和加压融合在一起形成双极性膜。例如，参见Kollman的美国专利第3,372,101号，其中在150°C的液压机中在400lb/sq. inch的压力下将分离的阳离子膜和阴离子膜结合在一起，形成双层双极性膜结构。

[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。

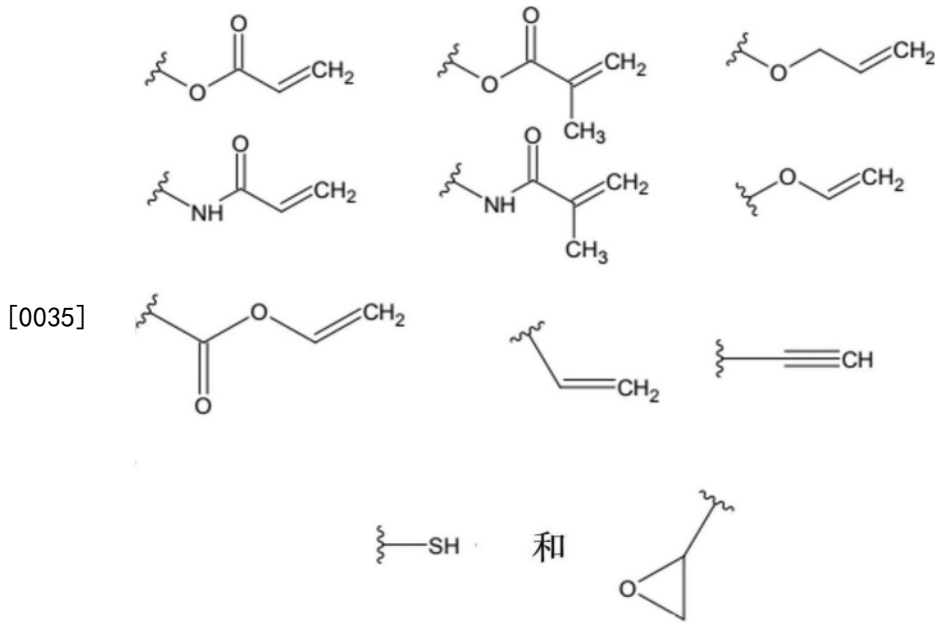
[0013] 根据本发明的第一方面，提供了一种组合物，其包括：

[0014] (a) 式(I)化合物；



[0016] 其中：

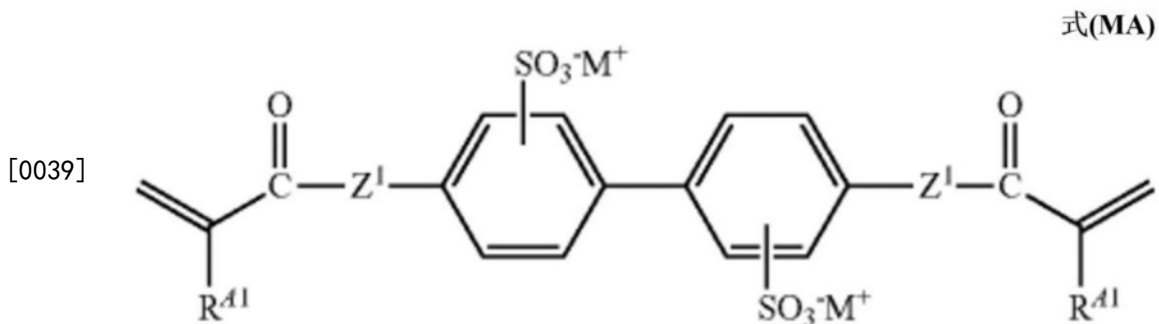
- [0017] R是C₁₋₄烷基、NH₂或C₆₋₁₂芳基；并且
- [0018] M⁺是阳离子；
- [0019] (b)包含至少两个聚合性基团的单体；
- [0020] (c)溶剂；以及
- [0021] 可选的(d)自由基引发剂。
- [0022] 优选地，本发明第一方面的组合物包括：
- [0023] (a)5至60重量%的组分(a)；
- [0024] (b)10至70重量%的组分(b)；
- [0025] (c)10至50重量%的组分(c)；以及
- [0026] (d)0至10重量%的组分(d)。
- [0027] 在优选实施方式中，M⁺是H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺或式NL₄⁺，其中每个L独立地是H或C₁₋₃烷基。特别优选地，M⁺是Li⁺，因为与许多其他阳离子相比，这导致在水性液体中的溶解度更好。
- [0028] 式(I)化合物可以通过类似于实施例中所述的方法获得，也可以通过商业或已知方法获得。
- [0029] 可用作组分(a)的式(I)化合物的实例包括下面所示的式MM-A、MM-P和MM-M的化合物。
- [0030] 优选地，组合物包含5至60重量%、更优选5至50重量%、最优选5至40重量%的组分(a)。
- [0031] 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)。
- [0032] 合适的(甲基)丙烯酸基团的实例包括丙烯酸酯(H₂C=CHCO-)基团、丙烯酰胺(H₂C=CHCONH-)基团、甲基丙烯酸酯(H₂C=C(CH₃)CO-)基团和甲基丙烯酰胺(H₂C=C(CH₃)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。
- [0033] 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。
- [0034] 作为聚合性基团的优选实例，可提及下式的基团：



[0036] 可选地,组分(b)进一步包含阴离子基团。

[0037] 优选地,在一些实施方式中,组合物包含10至70重量%、更优选20至70重量%、最优选30至60重量%的组分(b)。

[0038] 可用作组分(b)并且进一步包含阴离子基团的包含至少两个聚合性基团的单体的实例包括式(MA)、(C)、(ACL-A)、(ACL-B)、(ACL-C)和/或式(II)的下述化合物:



[0040] 其中在式(MA)中:

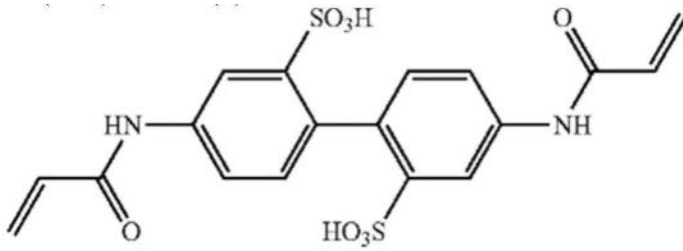
[0041] 每个 R^{A1} 独立地表示氢原子或烷基基团;

[0042] 每个 Z^1 独立地表示-O-或-NRa-,其中Ra表示氢原子或烷基基团;并且

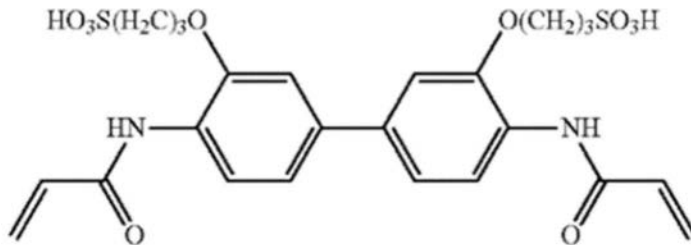
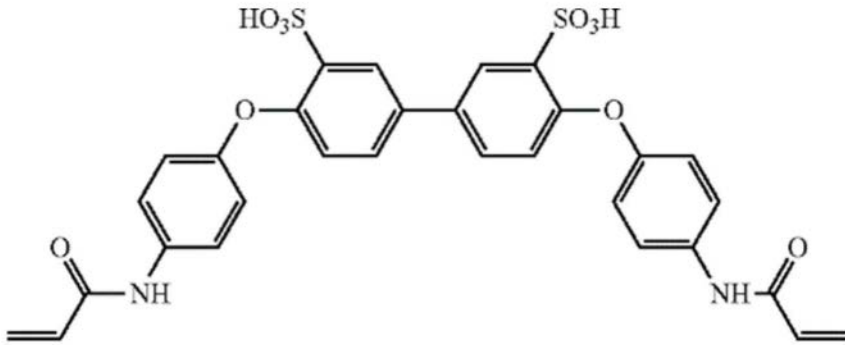
[0043] 每个 M^+ 独立地如上文所定义。

[0044] 在式(MA)中,每个 M^+ 的优选方案独立地如上文所定义。在一个实施方式中,每个 M^+ 独立地是有机或无机阳离子,优选 H^+ 或碱金属离子。

[0045] 式(MA)的组分(b)的实例包括下述及其盐:

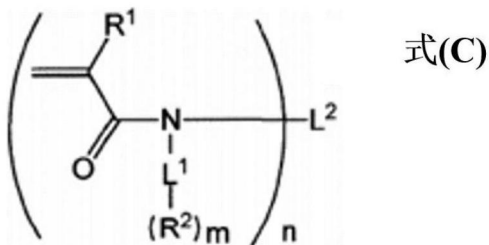


[0046]



[0047] 合成方法可见于例如US2015/0353696和US2016/0369017。

[0048]



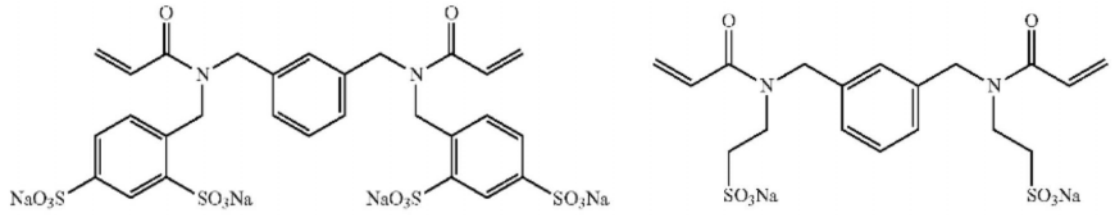
[0049] 其中在式(C)中：

[0050] 每个L¹独立地表示亚烷基或芳亚烷基(aralkylene)；

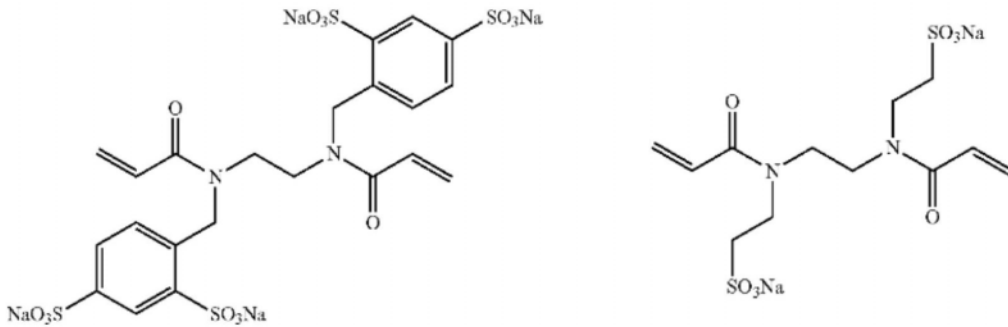
[0051] n是2或3, 优选2；

[0052] 每个m独立地是1或2；

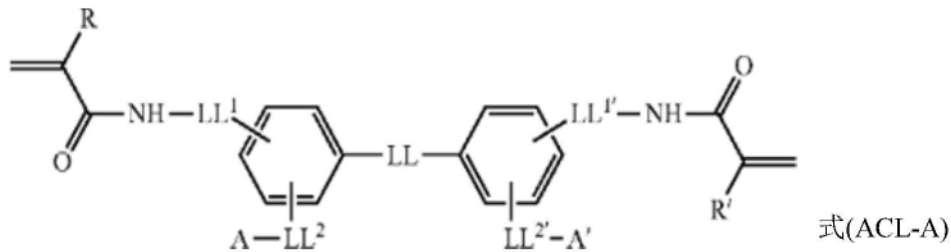
[0053] L²表示n价连接基团；[0054] 每个R¹独立地表示氢原子或烷基基团；[0055] 每个R²独立地表示-SO₃⁻M⁺或-SO₃⁻R³；[0056] 每个M⁺独立地如上文所定义；并且[0057] R³表示烷基基团或芳基基团。[0058] 在式(C)的一个实施方式中, M⁺是H⁺、无机离子或有机离子。式(C)的组分(b)的实例包括下述及其替代盐：



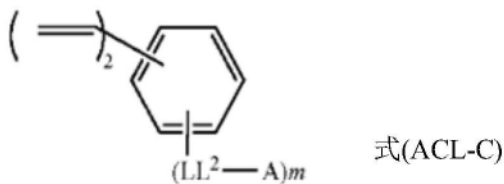
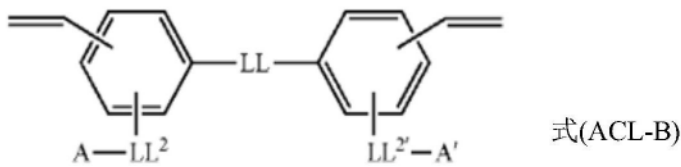
[0059]



[0060] 合成方法可见于EP3187516。



[0061]



[0062] 其中在式(ACL-A)、(ACL-B)、(ACL-C)中：

[0063] R和R'各自独立地表示氢原子或烷基基团；

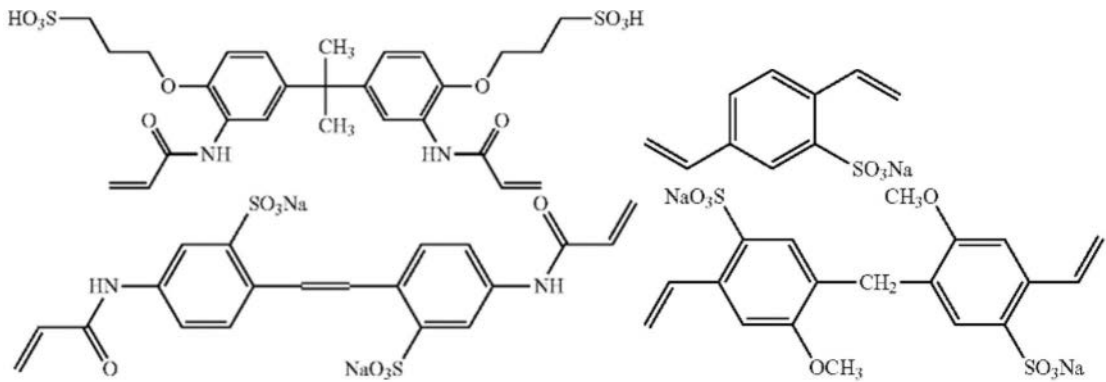
[0064] LL表示单键或二价连接基团；

[0065] LL¹、LL^{1'}、LL²和LL^{2'}各自独立地表示单键或二价连接原子或基团；

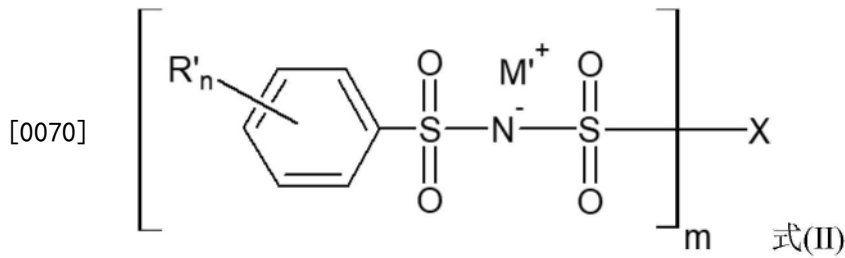
[0066] A和A'各自独立地表示甲基或游离酸或盐形式的磺基；并且

[0067] m表示1或2。

[0068] 式(ACL-A)、(ACL-B)或(ACL-C)的组分(b)的实例包括下述及其替代盐：



[0069] 合成方法可见于US2016/0362526。



[0071] 其中：

[0072] R' 是乙烯基 (C_2H_3)、环氧基 (C_2H_3O) 或 C_{1-3} 亚烷基巯基 (C_{1-3} 亚烷基-SH)；

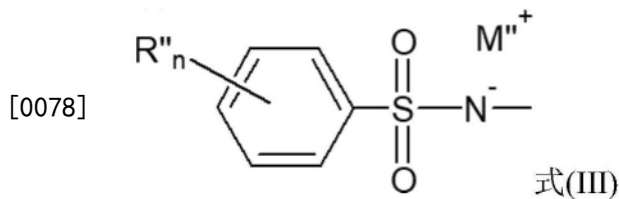
[0073] n 是 1 或 2；

[0074] m 的值为 1、2 或 3；

[0075] M'^+ 是 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 或 NL_4^+ ，其中每个 L 独立地是 H 或 C_{1-3} 烷基；

[0076] 其中：

[0077] (a) 当 m 和 n 的值均为 1 时，则 X 是乙烯基苯基或式 (III)：



[0079] 其中在式 (III) 中：

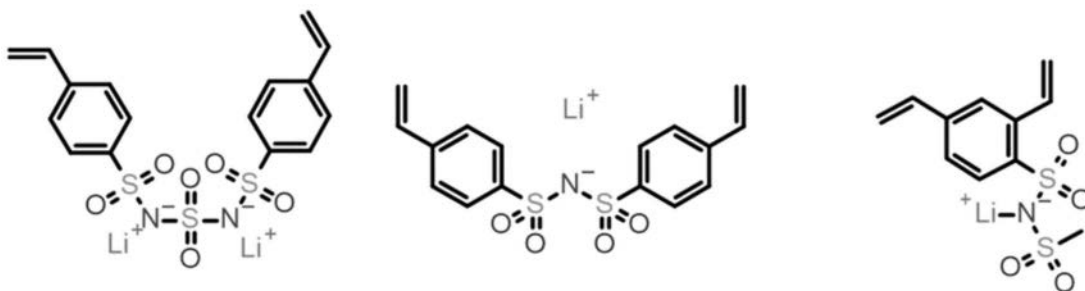
[0080] R'' 是乙烯基 (C_2H_3)、环氧基 (C_2H_3O) 或 C_{1-3} 亚烷基巯基 (C_{1-3} 亚烷基-SH)；并且

[0081] M''^+ 是 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 或 NL_4^+ ，其中每个 L 独立地是 H 或 C_{1-3} 烷基；

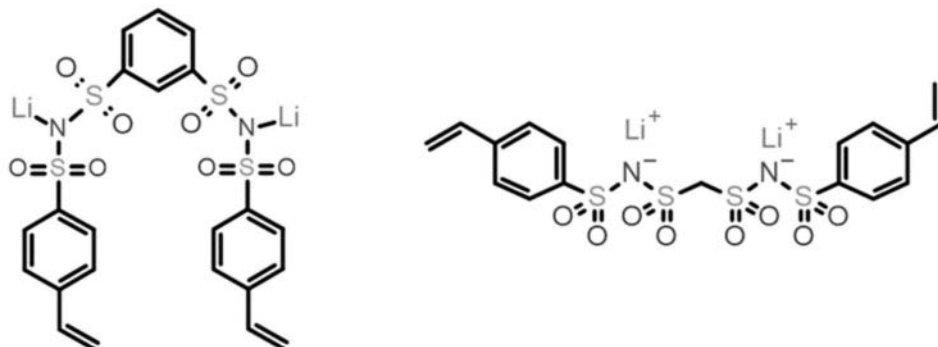
[0082] (b) 当 m 和 n 的值均不为 1 时，则 X 是 C_{1-6} 亚烷基、 C_{6-18} 亚芳基或 NR''' ($_{3-m}$)，其中每个 R''' 独立地是 H 或 C_{1-4} 烷基；

[0083] (c) 当 m 的值为 1 且式 (II) 中所示的 n 的值为 2 时，则 X 为式 (III) (如上定义) 或 C_{1-6} 烷基、 C_{6-18} 芳基或 $N(R''')$ ($_2$)，其中每个 R''' 独立地是 H 或 C_{1-4} 烷基。

[0084] 式 (II) 的组分 (b) 的实例包括下述及其替代盐：

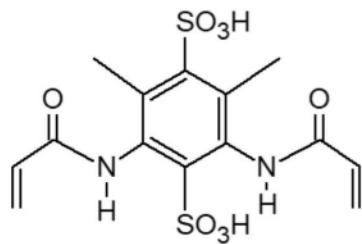


[0085]

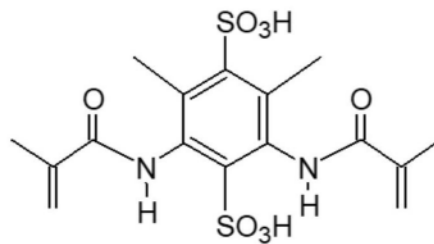


[0086] 合成方法可见于例如JP2018043936。

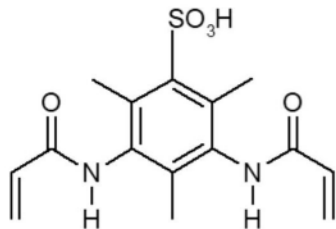
[0087] 组分(b)的其他实例包括下面所示的化合物M-23至M-34及其盐：



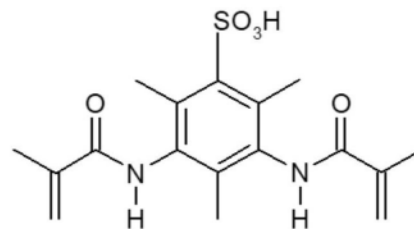
M-23



M-24

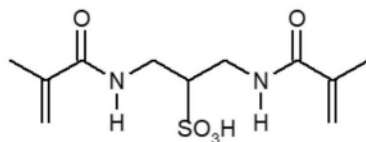


M-25

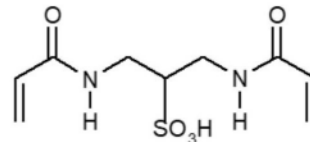


M-26

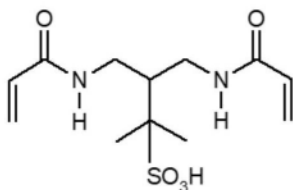
[0088]



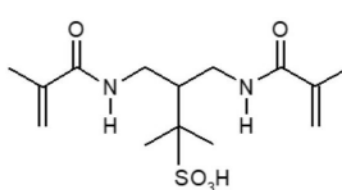
M-27



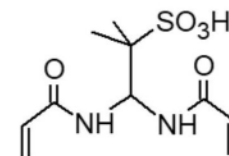
M-28



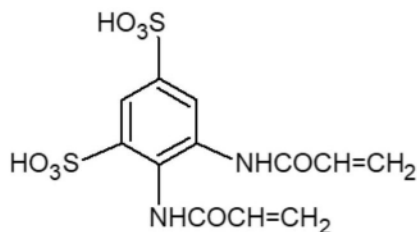
M-29



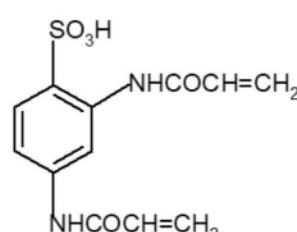
M-30



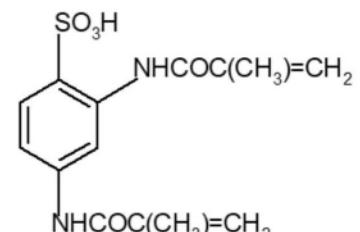
M-31



M-32



M-33



M-34

[0089] 优选地,组分(b)选自式(ACL-B)、(ACL-C)及其盐和/或式(II)的化合物,因为这能使聚合物膜具有良好pH稳定性。优选地,组合物包含至少10重量%的选自式(ACL-B)、(ACL-C)及其盐和/或式(II)的化合物的组分(b),更优选至少20重量%。

[0090] 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。

[0091] 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10至50重量%、更优选10至40重量%、特别是16至40重量%、例如23至38重量%的组分(c)。

[0092] 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、亚砷类溶剂、砷类溶剂、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砷、二甲基咪唑啉酮、环丁砷、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。优选二甲亚砷、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基咪唑啉酮、环丁砷、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。

[0093] 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)。

[0094] 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-甲基丙脒)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]。

[0095] 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、六芳基联咪唑化合物、酮肟酯化合物、硼酸盐化合物、吡嗪鎓化合物、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)中描述的芳酰基磷酸酯,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。

[0096] 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、二吡咯甲烷、方酸菁(squaraine)、芪(stilbene)、苯乙烯基、三嗪或花青苷衍生的光引发剂。

[0097] 根据本发明的第二方面,提供了一种制备聚合物膜的方法,其包括将包含式(I)化合物的组合物聚合,其中式(I)化合物如上文所定义。

[0098] 在本发明的第二方面中,式(I)化合物的优选方案如本文中关于本发明的第一方面所定义。

[0099] 在本发明的第二方面中,组合物优选如关于本发明的第一方面所定义。本发明第二方面的方法中使用的组合物的优选方案如本文中关于本发明的第一方面所述。

[0100] 组合物可通过任何合适的方法固化以制备本发明第二方面的膜,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——定义为上述两种固化技术的组合。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。

[0101] 优选地,聚合在多孔载体的存在下进行。例如,本发明第一方面的式(I)化合物/组合物存在于多孔载体中和/或上。多孔载体为聚合产生的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,这特别有用。

[0102] 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。

[0103] 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 。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] 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、

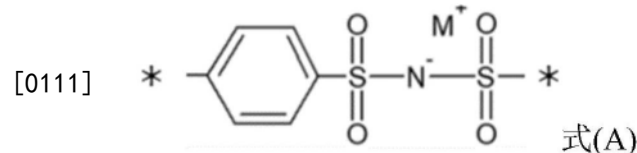
Mitsubishi Paper Mills Ltd和Sefar AG。

[0107] 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。

[0108] 根据本发明的第三方面,提供了一种通过本发明第二方面的方法获得的聚合物膜。

[0109] 优选地,聚合物膜是包含阳离子交换层(CEL)的阳离子交换膜(CEM)或双极性膜(BPM),该阳离子交换层通过将本发明第一方面的组合物聚合和/或通过本发明第二方面的方法获得。优选地,BPM进一步包含阴离子交换层(AEL)。

[0110] 优选地,通过本发明第二方面的方法获得的聚合物膜包括式(A)的结构基团:



[0112] 其中M⁺是优选如上定义的阳离子。

[0113] 在式(A)中,*表示结构基团共价连接到聚合物膜的其他结构元素的位置。

[0114] 在本发明第二方面的优选方法中,本发明第一方面的固化性组合物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。

[0115] 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。

[0116] 用于将本发明第一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膜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/cm⁻²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°C至200°C的温度。

[0117] 本发明第二方面的方法可以以几种方式(包括多道和单道方法)用于制备本发明第三方面的聚合物膜(例如CEM和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。在制造第一层的第一步中,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。然后将浸渍的载体固化,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。

[0118] 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复合膜。

[0119] 在上述两道方法中,优选地,第一固化性组合物或第二固化性组合物如本发明的

第一方面所定义。

[0120] 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一方面所定义,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(来自本发明第一方面的组合物的CEL和来自另一种固化性组合物的AEL)层压在一起并挤压,然后将所得层压体固化以产生最终的BPM。

[0121] 本发明第三方面的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。

[0122] 在一个实施方式中,本发明第三方面的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的界面处包含催化剂。

[0123] 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、钪、铁、镧、钆、镉、镓、锰、铈、钼、镍、铜、铬、钨、铈、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(orthovanadate)、碲酸根等以及包含上述两种以上的组合。

[0124] 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。

[0125] 作为由本发明第一方面的组合物(具有低量的组分(c),例如10至40重量%的组分(c))制备CEM的结果,本发明第三方面的CEM(为聚合物膜)优选具有非常高的密度。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选择性和低的电阻(ER)的聚合物膜(例如CEM和BPM)。

[0126] 优选地,ER(对于0.5M NaCl)低于5 Ω .cm²,更优选低于2.5 Ω .cm²。

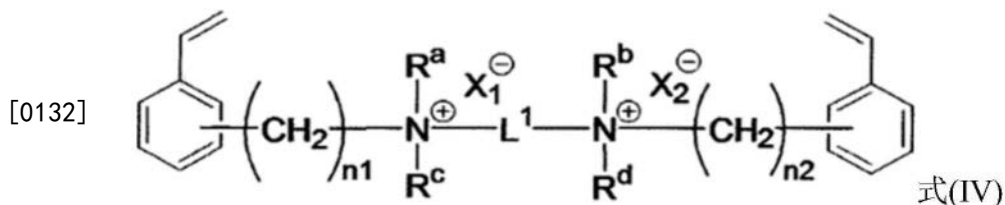
[0127] 优选的是,组合物的组分(b)包含式(ACL-B)、(ACL-C)和/或式(II)的化合物(包括上述盐),因为这可以使聚合物膜(例如CEM和BPM)在0至14的范围内具有优异的pH稳定性。

[0128] 此外,包含本发明的阳离子交换层(CEL)的CEM和BPM具有低电阻。结果,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,它们可以提供低能量成本和/或高生产率。

[0129] 在一个实施方式中,本发明第三方面的聚合物膜优选为双极性膜或可通过水解转化为双极性膜的膜。

[0130] 双极性膜的阴离子交换层(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。

[0131] 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,例如式(IV)化合物:



[0133] 其中：

[0134] L^1 是亚烷基或亚烯基；

[0135] 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

[0136] 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；

[0137] n_1 和 n_2 各自独立地表示值为1至10的整数；并且

[0138] X_1^- 和 X_2^- 各自独立地表示阴离子。

[0139] L^1 优选为亚乙基(CH_2CH_2)、亚烯基($CH_2CH_2CH_2$)、亚己基($CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$)或亚乙烯基($CH=CH$)。

[0140] 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 C_{1-4} 烷基基团，特别是甲基。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 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^- 。

[0144] 因此，AEL组合物优选包含以下成分：

[0145] (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；

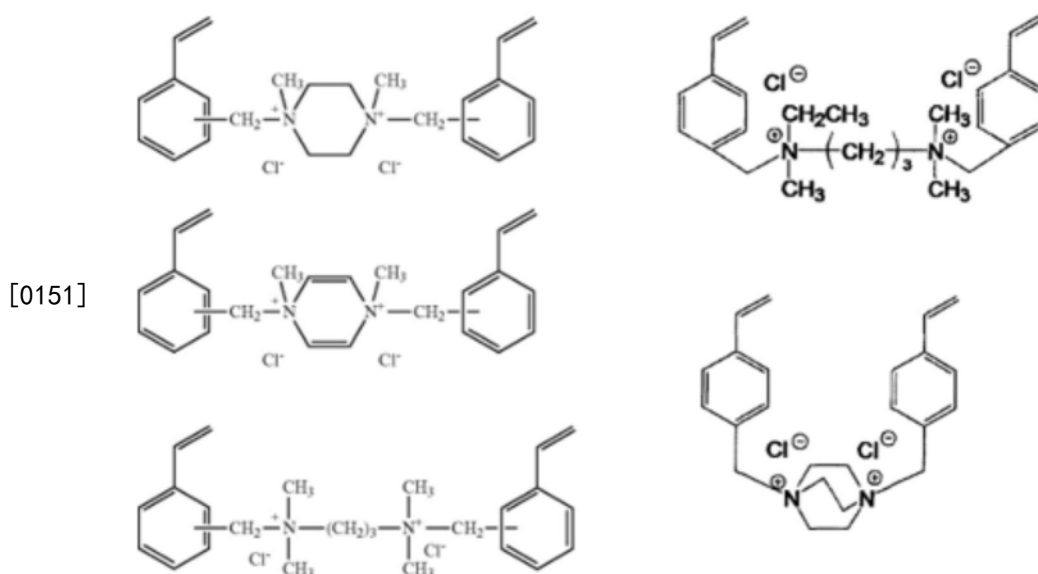
[0146] 可选的 (b2) 包含一个且仅一个烯键式不饱和基团的化合物；

[0147] 可选的 (c2) 溶剂；以及

[0148] 可选的 (d2) 自由基引发剂。

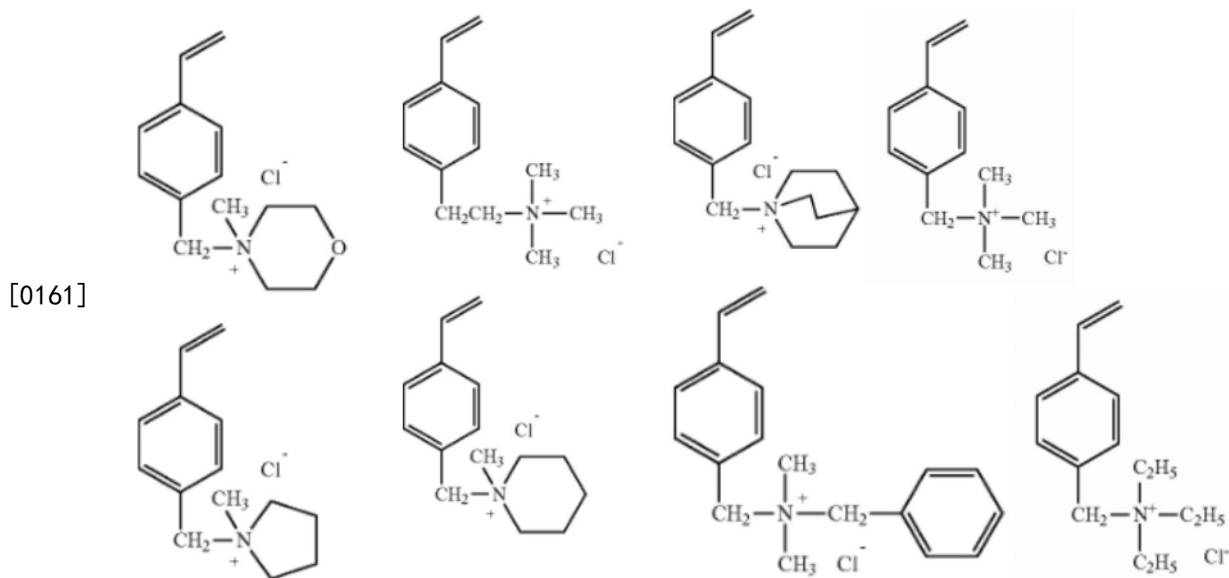
[0149] 优选地，AEL组合物包含组分 (b2)、(c2) 和 (d2) 中的至少一种、更优选至少两种、特别是全部三种。

[0150] 式(IV)化合物的实例包括下述：



[0152] 合成方法可见于例如EP3184558和US2016/0001238。

- [0153] 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)。
- [0154] 优选地, AEL组合物包括:
- [0155] (i) 30至80重量%的组分(a2);
- [0156] (ii) 0至40重量%的组分(b2); 以及
- [0157] (iii) 10至40重量%的组分(c2)。
- [0158] 组分(b2) 优选包含芳族基团。
- [0159] 组分(b2) 优选包含阳离子基团。
- [0160] 可用作AEL组合物的组分(b2)的化合物的实例包括下述:



- [0162] 上述化合物可以如在例如US2016177006中所述制备。
- [0163] 优选地, 组分(a2)与组分(b2)的摩尔比为9:1至1:4。
- [0164] AEL组合物包含0至60重量%、更优选5至45重量%、最优选10至40重量%的组分(b2)。
- [0165] AEL组合物的组分(c2) 优选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。水可用于溶解式(IV)化合物和组分(c2) (如果存在)。溶剂可用于降低组合物的粘度和/或表面张力。
- [0166] 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。
- [0167] 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)。

[0168] 可包含在用于形成AEL的AEL组合物中的组分(c2)至(d2)的实例如上文关于分别作为组分(c)和(d)用于CEL的组合物所述。然而,AEL组合物的组分(c2)优选是水性的。

[0169] 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。

[0170] 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述用于本发明第一方面的组合物的那些。

[0171] 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%。

[0172] 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。

[0173] 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。

[0174] 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)。

[0175] 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。

[0176] 当用于形成AEL或CEL的组合物包含聚合抑制剂时,相对于组合物的总重量,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%。

[0177] 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)。

[0178] 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。

[0179] 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、高级烷基砵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。

[0180] 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。

[0181] 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。

[0182] 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。

[0183] 可包含在用于形成AEL和/或CEL的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)。

[0184] 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)。

[0185] 在优选实施方式中,双极性膜包含催化剂。催化剂可包含在AEL组合物和/或CEL组合物固化性组合物中。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)。

[0186] 合适催化剂的实例如上所述。

[0187] 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%。

[0188] 双极性膜可通过包括以下步骤的方法制备:

[0189] (i)将AEL组合物施加到载体上;

[0190] (ii)将AEL组合物至少部分固化,从而形成阴离子交换层(AEL);

[0191] (iii)将CEL组合物施加到AEL上;以及

[0192] (iv)将CEL组合物固化,从而在AEL上形成阳离子交换层(CEL)。

[0193] 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。

[0194] 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处理,同时仍包含可用于交联至CEL组合物的单体的未反应的烯键式不饱和基团。

[0195] 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。

[0196] 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。

[0197] CEL组合物的热固化通常需要一分钟以上至数小时。

[0198] 可选地,将CEL组合物夹在聚合物膜之间,然后进行固化,以防止组分(c)(如果存在)蒸发。

[0199] 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。

[0200] 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。

[0201] 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基材上去除多余的组合物。

[0202] 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。

[0203] 双极性膜的性能通过强度vs.电压的曲线来表征。为了测量该曲线,使用了六室电池。第一电极室包含作为阴极的铂板,并通过CEM(来自Astom的CMX)与第二室分开。电极室填充有0.5M Na₂SO₄。在第二和第三室之间存在参比BPM(来自Fumatech)。第二和第三室均含有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)。第四和第五室也填充有0.5M NaCl溶液。包含铂板作为阳极的第六室是电极室,含有0.5M Na₂SO₄。

[0204] 通过使用上述电芯,将溶液在25°C的温度下在施加600A/m²的电流密度下泵送通过隔室。通过使用放置在待分析的BPM每侧的Harber luggin毛细管来测量双极性电压。

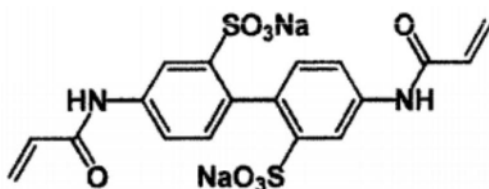
实施例

[0205] 表1:成分

[0206]

缩写	组分类型	说明
Li-BVBSI	(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	(a)	苯磺酰胺,4-乙烯基-N-(甲基磺酰基)-, 锂盐
MM-A	(a)	苯磺酰胺,4-乙烯基-N-(氨基磺酰基)-, 锂盐
MM-P	(a)	苯磺酰胺,4-乙烯基-N-(苯基磺酰基)-, 锂盐
XL-D	(b)	苯磺酰胺,2,4-二乙烯基-N-(甲基磺酰基)-, 锂盐
XL-2	(b)	1,3-[N-(乙基苯基磺酰基)苯磺酰胺], 二锂盐
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
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	(b)	来自Tosoh Chemicals的二乙烯基苯磺酸钠盐
PETA	(b)	来自Sigma-Aldrich的季戊四醇四丙烯酸酯
EGDMA	(b)	来自Sigma-Aldrich的二甲基丙烯酸乙二醇酯
LAP	(d)	来自Sigma-Aldrich的苯基-2,4,6-三甲基苯甲酰基亚磷酸锂盐(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		由Fujifilm获得的具有两个丙烯酰胺基团的交联剂。结构如下所示, 制备方法在EP2965803中描述。
Omnirad™ TPO-L	(d)	乙基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基亚磷酸盐, 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

[0207]

**M-11**

[0208] 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。

[0209] 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。

[0210] 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。

[0211] 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。

[0212] 表 2: HPLC 方法

[0213]

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

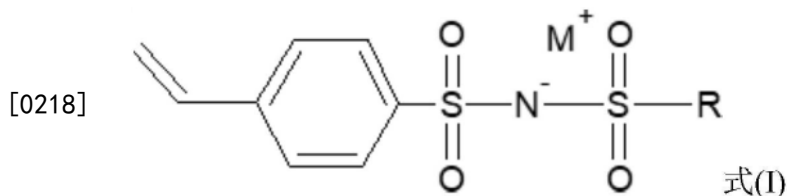
[0214] 表 3: 实施例材料和杂质的鉴定

[0215]

化合物	精确质量 (Da)	观察到的质量 (Da)	保留时间 (分钟)*
LiSS	190	183	12.2
MM-M	267	260	12.5
MM-A	268	261	11.5
MM-P	329	322	17.9
MM-Tf	321	314	17.5

[0216] *保留时间是指示性的。

[0217] 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,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,其中含有摩尔比为1:1的式(I)化合物和交联剂Li-BVBSI。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。



[0219] 表4:几种式(I)化合物和比较化合物在水中的溶解度

R	M	40°C时在水中的溶解度(重量%)
甲基	Li	>60
苯基	Li	>60
三氟甲基(比较)	Li	>60
氨基	Li	>60
LiSS (比较)		40

[0220]

[0221] 在与表4所示的实验分开进行的实验中,作为比较,发现通过混合苯乙烯磺酸锂(LiSS)和DVBS-Na获得的最高溶解度为55重量%。此外,当表2中所示的式(I)化合物(其中M是Li)与DVBS-Na结合时,在所有情况下所获得的溶解度为至少60重量%。当表4中所示的式(I)化合物(其中M是Li)与来自双磺酰亚胺家族(例如式(II))的交联剂结合时,所获得的最高溶解度达到超过70重量%的固体含量。

[0222] 实施例中制备的聚合物膜的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:

[0223] • 辅助膜是来自日本Tokuyama Soda的CMX和AMX;

[0224] • 毛细管和Ag/AgCl参比电极(Metrohm 6.0750.100型)含有3M KCl;

[0225] • 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;

[0226] • 有效膜面积为9.62cm²;

[0227] • 毛细管之间的距离为5.0mm;

[0228] • 测量温度为25°C;

[0229] • 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);

[0230] • 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

[0231] • 在测量前,将样品在室温下在0.5M的NaCl溶液中平衡至少1小时。

[0232] 优选地,ER(对于0.5M NaCl)低于5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,更优选低于2.5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

[0233] 渗透选择性(PS)的测量

[0234] 如下测量渗透选择性PS(%),即对与实施例制备的带阳离子电荷的膜相反电荷的离子通过的选择性。将待分析的膜置于两室系统中。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。

[0235] 设置:

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

[0237] • 有效膜面积为9.62cm²;

[0238] • 毛细管之间的距离为约15mm;

[0239] • 测量温度为21.0±0.2℃;

[0240] 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);

[0241] • 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;

[0242] • 在测量前,将样品在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。

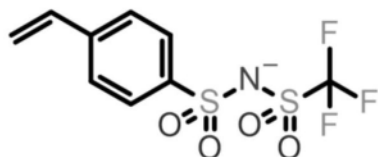
[0243] 优选地,NaOH的PS为至少50%。

[0244] pH稳定性

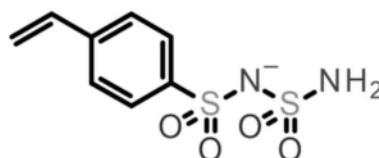
[0245] 在酸性和/或碱性条件下的稳定性是优选的,因为它扩大了CEM可以使用的应用范围。稳定性通常通过将样品在80度的4M HCl或NaOH中浸泡7天来测试。经过这种处理后,选择性应至少为原始选择性的80%,才能被判断为稳定。

[0246] 式(I)化合物和比较化合物的制备

[0247] MM-Tf、MM-A、MM-P和MM-M(如上所述)具有下面所示的结构。

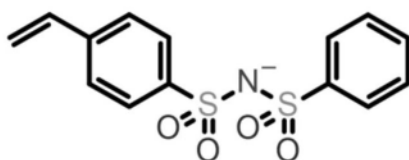


MM-Tf

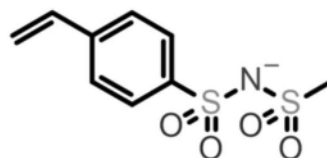


MM-A

[0248]

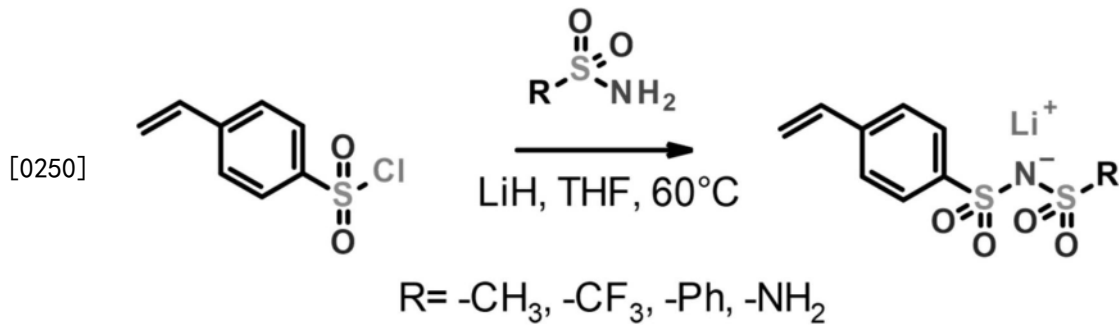


MM-P



MM-M

[0249] 化合物MM-Tf、MM-A、MM-P和MM-M按照以下一般方案和程序合成:



[0251] 一般程序

[0252] 合成前,将相应的磺酰胺在30°C的真空烘箱中干燥过夜。向干燥的磺酰胺(0.100摩尔,1摩尔当量)和4OH-TEMPO(30mg,500ppm)在THF(100mL)中的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)在THF(50mL)中的溶液,并将反应混合物加热至60°C(水浴温度)16小时。将所得溶液用硅藻土过滤,将所得泡沫溶解在500mL乙酸乙酯中。添加硅藻土,将所得浆料搅拌5分钟。然后,过滤掉硅藻土并用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(i)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。

[0253] 表5:式(I)化合物和比较化合物

[0254]

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

[0255] 组合物实施例(Ex)1至10、比较例CEx1至CEx4和聚合物膜

[0256] 下表6描述了本发明第一方面的实施例1至10和比较例CEx1至CEx4的组合物。通过借助100 μ m Meyer棒将组合物涂覆到用于增强的聚丙烯/聚乙烯多孔载体上,使每种组合物聚合形成厚度为100 μ m的聚合物膜。所得聚合物膜的电阻ER使用0.5N NaCl测量,渗透选择性PS如上所述,结果显示在表6的最后一列中。

[0257] 表6:实验结果

实施 例	组分及其在组合物中的量						ER (0.5N NaCl)	PS (0.05/0.5N NaOH)
	(a)	(a) (重 量%)	(b)	(b) (重 量%)	(c)	(c) (重量%)		
Ex 1	MM-M	25	XL-2	35	水/ 1MP	29/ 10	1.2	52%
Ex 2	MM-M	17.9	XL-2/ PETA	38.7/ 9.4	水/ IPA/ 1MP	20.5/ 3.5/ 9	1.9	62%
Ex 3	MM-M	8.9	XL-2/ PETA	38.7/ 18.4	水/ IPA/ 1MP	20.5/ 3.5/ 9	2.0	81%
Ex 4	MM-M	17.9	XL-2/ PETA	25.8/ 22.3	水/ IPA/ 1MP	20.5/ 3.5/ 9	2.0	67%
Ex 5	MM-M	17.9	XL-2/ EGDMA	38.7/ 9.4	水/ IPA/ 1MP	20.5/ 3.5/ 9	1.8	72%
[0258] Ex 6	MM-M	12	XL-D	54	水/ MCH/ 1MP	20.5/ 3.5/ 9	1.5	52%
Ex 7	MM-M	25	Li-BVBSI	35	水/DMS O/IPA/1MP	19.3/6.4/3 .3/10	1.5	50%
Ex 8	MM-M	19	XL-2	41	水/IPA/1 MP	24.9/4.1/1 0	1.16	61%
Ex 9	MM-P	34	Li-BVBSI	36	水/TEOA	26/3	1.3	60%
Ex 10	MM-A	30	Li-BVBSI	40	水/TEOA	26/3	1.4	55%
CEx 1	LiSS	36	Na- DVBS	20	水/TEOA	39.5/3.5	1.1	35%
CEx 2	LiSS	26	XL-2	31	水/TEOA	38/4	0.94	16%
CEx 3	MM-tF	39	Li-BVBSI	31	水/TEOA	26/3	0.87	0%
CEx 4	Na-AMPS	30	M-11	30	水	39	2.5	60%

[0259] *表6中所示的所有配方包括1重量%的LAP作为光引发剂。

[0260] 表中的Na-AMPS量是基于100%固体,从供应商处获得的溶液中存在的水是加在溶剂量上的。

[0261] 表7:pH稳定性结果

实施例	新制PS	4M HCl @ 80°C下 7天后的PS	4M NaOH @ 80°C 下7天后的PS
	(0.05/ 0.5N NaOH)	(0.05/ 0.5N NaOH)	(0.05/ 0.5N NaOH)
[0262] Ex 1	52%	51%	50%
Ex 9	60%	58%	59%
CEx4	60%	0%	0%

[0263] 红外分析

[0264] 使用PerkinElmer Frontier FT-IR光谱仪,使用配有金刚石顶板的通用ATR采样

附件,对聚合物膜记录ATR-FTIR光谱。光谱记录范围为4000-580 cm^{-1} ,光谱分辨率为4 cm^{-1} ,光谱为10个记录光谱的平均值。为了最佳的峰分辨率,用锥形尖端(测力计75)将聚合物膜的样品推到ATR金刚石上。实施例7和比较例CEx2的结果示于下表8中:

[0265] 表8:红外分析结果

[0266]	实施例	在900-4000 cm^{-1} 之间发现低于60%T%的峰(cm^{-1})
	Ex 7	1262, 1151, 1132, 1076, 1048, 1011
	CEx 2	1183, 1126, 1035, 1010

[0267] 从表8中,1262、1151、1076和1048处的强IR峰可用于区分聚合物膜样品中的双磺酰亚胺官能团和磺酸盐官能团。

[0268] 提取分析

[0269] 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10 cm^2)提取聚合物膜的样品,然后用上述HPLC-MS方法对提取液体进行分析:

[0270] 表9:提取结果

[0271]	实施例	材料a	提取材料a(mg/ml)	材料b	提取材料b(mg/ml)
	Ex 7	MM-M	13	Li-BVBSI	8
	Ex 9	MM-P	12	Li-BVBSI	9
	Ex 1	MM-M	14	XL-2	11
	Ex 10	MM-A	18	Li-BVBSI	15

[0272] AEL的制备

[0273] 制备一种AEL组合物,其含有58重量%的1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、1,4-双[(4-乙烯基苯基)甲基]-,氯化物、19重量%的水、6重量%的IPA、1重量%的OmniradTM TPO-L和1重量%的OmniradTM 1173。将AEL组合物涂覆在非织造聚乙烯织物上并通过UV固化。

[0274] 制备CEL并施加于AEL以产生BPM

[0275] 根据表7制备CEL组合物(实施例9和比较例CEx4)。将CEL组合物涂覆在如上所述制备的AEL上,然后将第二非织造聚乙烯织物放置在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。

[0276] 使用所谓的电流-电压特性(I-U曲线)将该双极性膜的电化学性能和双极性特性与参比膜进行比较,其中电流密度作为施加电压的函数来测量。通常,产生给定电流密度(即600 mA/cm^2)所需的电压(U)越低,特别是一个或两个离子交换层以及一般是双极性膜的离子电阻越低。在阳离子交换层的情况下,低离子电阻导致膜更节能。

[0277] 表10:CEL的ER和BPM在600 mA/cm^2 下的电压U

[0278]	实施例	CEL的ER (Ω/cm^2)	BPM的@ 600 mA/cm^2 下的 U(伏特)
	Ex 9	1.3	3.8
	CEx 4	2.5	5.5