

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

18. Oktober 2012 (18.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/140047 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 73/18 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/056531

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. April 2012 (11.04.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 007 425.2
14. April 2011 (14.04.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-
Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HANELT, Eckhard
[DE/DE]; Sonnenstr. 5, 82269 Geltendorf (DE).
BORTENSCHLAGER, Martin [DE/DE]; Dachauer Str.
17, 85232 Bergkirchen (DE). HALBACH, Tobias
[DE/DE]; Oefelestr. 1b, 81543 München (DE). HAUFE,
Stefan [DE/DE]; Berghammerweg 14, 85579 Neubiberg
(DE). LEUTE, Maria [DE/DE]; Allgäuerstr. 1, 81475
München (DE).

(74) Anwälte: BUDCZINSKI, Angelika et al.; Wacker Chemie
AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: POLYMERS BASED ON POLYAZOLES

(54) Bezeichnung : POLYMERE AUF DER BASIS VON POLYAZOLEN

(57) Abstract: The invention relates to polymers based on polyazoles, obtainable by reacting polyazoles containing at least one amino group, the nitrogen of which is not a ring-forming element of an aromatic ring, with persulfate, said polyazoles being 0 to 20% by weight soluble in relation to their polyazole content in N,N-dimethylacetamide at 130°C and 1000 hPa, to processes for preparation thereof and to use thereof, especially for manufacture of polymer electrolyte membranes.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Polymere auf der Basis von Polyazolen erhältlich durch Umsetzung von Polyazolen, die mindestens eine Aminogruppe enthalten, deren Stickstoff nicht ringbildendes Element eines aromatischen Rings ist, mit Persulfat, die in Bezug auf ihren Polyazolgehalt bei 130°C und 1000 hPa in N,N-Dimethylacetamid 0 bis 20 Gew.-% löslich sind, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung, insbesondere zur Darstellung von Polymerelektrolytmembranen.



WO 2012/140047 A1

Polymere auf der Basis von Polyazolen

Die Erfindung betrifft Polymere auf der Basis von Polyazolen, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung, insbesondere zur Darstellung von Polymerelektrolytmembranen.

Polyazole, insbesondere Polybenzimidazol (PBI), sowie daraus hergestellte Membranen und Fasern sind seit langem bekannt. Polybenzimidazol zeichnet sich durch eine hohe thermische und chemische Beständigkeit aus. Fasern aus PBI werden deshalb u.a. für feuerfeste Gewebe verwendet. Vernetzte Polymerfilme aus PBI werden beispielsweise verwendet als semipermeable Membranen oder als Polymerelektrolytmembranen für Brennstoffzellen.

Bei Polymermembranen zur Gastrennung führt eine Vernetzung häufig zu einer Verbesserung der Selektivität bei gleichzeitig reduzierter Permeabilität. In US-BB 6,946,015 wird jedoch gezeigt, dass sich die Vernetzung von PBI nicht nachteilig auf das Verhältnis von Selektivität zur Permeabilität auswirkt. Die CO_2/CH_4 -Selektivität nimmt in diesem Fall bei der vernetzten PBI-Membran mit zunehmender Permeabilität sogar weniger ab als bei der unvernetzten Membran.

In einer Brennstoffzelle wird durch kontrollierte Oxidation eines Brennstoffs, wie Wasserstoffgas, chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Dazu werden der Brennstoff und ein Oxidationsmittel, wie beispielsweise Sauerstoff, an zwei gegenüberliegenden Elektroden, die durch eine elektronisch isolierende Membran getrennt sind, zugeführt. Die Membran enthält einen Elektrolyten, der für Protonen, aber nicht für die reaktiven Gase durchlässig ist. Dafür verwendete Materialien sind

beispielsweise Perfluorsulfonsäurepolymere, die mit Wasser gequollen sind, oder basische Polymere, die starke Säuren als Flüssigelektrolyt enthalten.

5 EP-A 787 369 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von protonenleitenden Polymerelektrolytmembranen, bei dem ein basisches Polymer, wie Polybenzimidazol, mit einer starken Säure, wie Phosphorsäure oder Schwefelsäure, dotiert wird. Seitdem wurden zahlreiche ähnliche Membranen aus diversen Polyazolen
10 oder Polyazinen für diese Anwendung entwickelt. Der Vorteil einer Brennstoffzelle mit einer solchen Membran ist, dass diese bei Temperaturen über 100°C bis etwa 200°C betrieben werden kann, weil das Polymer ausreichend stabil ist und der Siedepunkt der Säure deutlich über 100°C liegt. Durch die im Vergleich zu einer Brennstoffzelle mit einer Membran aus Perfluorsulfonsäurepolymer und Wasser erhöhte Betriebstemperatur wird die Katalysatoraktivität an den Elektroden erhöht, die Empfindlichkeit der Katalysatoren gegen Kohlenmonoxid-Kontaminationen im Brenngas reduziert und die Abwärme mit höherer Temperatur
15 technisch besser nutzbar gemacht. Der Nachteil der Dotierung des Polymers mit einem flüssigen Elektrolyten ist, dass die mechanische Stabilität der Membran erheblich reduziert wird. Dies kann wie in EP-B 1 165 670 beschrieben durch eine Vernetzung des Polymers zum Teil kompensiert werden. Damit die Betriebsdauer nicht durch diese Vernetzung limitiert wird, besteht die
20 Anforderung, dass die Langzeitstabilität der Vernetzung in der heißen und stark sauren Umgebung einer Brennstoffzellenmembran der Stabilität des Polybenzimidazols entspricht.

30 Polymerelektrolytmembranen aus PBI werden üblicherweise wie beispielsweise in Q. Li et al. „High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells“, Pro-

gress in Polymer Science, 34 (2009) S. 459-460 beschrieben unter Verwendung von bifunktionell reaktiven Additiven kovalent oder durch Additive mit polaren Gruppen ionisch vernetzt. Dazu wird eine Lösung, die das basische Polymer und ein Verbrückungsreagenz enthält, eingesetzt und anschließend die Verbrückung durchgeführt. Als Angriffspunkte für die Verbrückungsreagenzien dienen dabei hauptsächlich die NH-Gruppen des Imidazols. Bevorzugte Verbrückungsreagenzien für eine kovalente Bindung sind Diglycidylether, mehrfachfunktionelle organische Säuren oder deren Halogenide und Anhydride, mehrfach halogenierte organische Verbindungen, Dialdehyde oder Divinylverbindungen. Zahlreiche Untersuchungen zeigen jedoch, dass bei Verwendung von Verbrückungsreagenzien die Langzeitstabilität der Verbrückung oft geringer ist als die des thermisch und chemisch außergewöhnlich stabilen Polyazols. Deshalb kann die mechanische Stabilität einer so vernetzten Membran insbesondere in einer aggressiven Umgebung wie in einer Brennstoffzelle langsam abnehmen. Die Auswahl der die Polyazolketten verbrückenden Gruppen muss daher besonders sorgfältig durchgeführt werden. Außerdem soll der für die Verbrückung notwendige Prozessschritt mit möglichst geringem zeitlichen und apparativen Aufwand kostengünstig durchzuführen sein.

In US-A 2005147859 wird beispielsweise unter Verwendung von Radikalbildnern eine Mischung mit Vinylphosphonsäure polymerisiert, die auch PBI enthalten kann.

Gegenstand der Erfindung sind Polymere auf der Basis von Polyazolen erhältlich durch Umsetzung von Polyazolen, die mindestens eine Aminogruppe enthalten, deren Stickstoff nicht ringbildendes Element eines aromatischen Rings ist, mit Persulfat,

die in Bezug auf ihren Polyazolgehalt bei 130°C und 1000 hPa in N,N-Dimethylacetamid 0 bis 20 Gew.-% löslich sind.

Die erfindungsgemäßen Polymere sind in Bezug auf ihren Poly-
5 azolgehalt bei 130°C und 1000 hPa in N,N-Dimethylacetamid bevorzugt 0 bis 10 Gew.%, insbesondere 0 bis 5 Gew.%, löslich.

Die erfindungsgemäßen Polymere haben einen Schwefelgehalt von
bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,5 bis
10 15 Gew.%, insbesondere von 1 bis 10 Gew.%.

Die erfindungsgemäßen Polymere sind bei Raumtemperatur und dem
Druck der umgebenden Atmosphäre bevorzugt Feststoffe. Der Glas-
punkt der erfindungsgemäßen Polymere liegt bevorzugt über
15 150°C, besonders bevorzugt über 200°C, insbesondere im Bereich
von 250 bis 500°C.

Die erfindungsgemäßen Polymere haben den Vorteil, dass sie sich
durch eine hervorragende Hydrolyse-Stabilität auszeichnen und
20 ihre strukturelle Integrität behalten, auch wenn sie in starken
Säuren gelagert werden.

Die erfindungsgemäßen Polymere haben den Vorteil, dass sie auch
bei hohen Temperaturen eine gute mechanische Stabilität aufwei-
25 sen.

Des Weiteren haben die erfindungsgemäßen Polymere den Vorteil,
dass sie unter den für die beschriebenen Anwendungen üblichen
Bedingungen lange haltbar sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere, bei dem Polyazole (A), die mindestens eine Aminogruppe enthalten, deren Stickstoff nicht ringbildendes Element eines aromatischen Rings ist, mit einem Persulfatreagenz (B) zur Reaktion gebracht werden.

Bevorzugt wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Komponente (A) mit (B) sowie gegebenenfalls weiteren Stoffen vermischt, der Mischung eine Form gegeben und zur Reaktion gebracht, oder die Komponente (A) wird mit gegebenenfalls weiteren Stoffen vermischt, der Mischung eine Form gegeben sowie anschließend mit (B) dotiert und zur Reaktion gebracht.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polyazolen (A) kann es sich um beliebige und bisher bekannte Polyazole handeln, die neben dem Azol-Baustein mindestens einen weiteren Aromaten bzw. Heteroaromaten enthalten und die mindestens eine Aminogruppe enthalten, deren Stickstoff nicht ringbildendes Element eines aromatischen Rings ist.

Beispiele für die erfindungsgemäß eingesetzten Polyazole (A) sind solche, die auf Bausteinen ausgewählt aus Pyrrol, Pyrazol, Benzpyrazol, Oxazol, Benzoxazol, Thiazol, Benzthiazol, Imidazol und Benzimidazol basieren und zusätzlich aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen, wie Benzol-, Naphthalin-, Pyridin-, Pyrimidin- oder Pyrazingruppen, enthalten können, wobei die Bausteine substituiert sein können, wie z.B. durch Sulfonsäure-, Alkyl-, Alkenyl- und Fluoroalkylreste. Die unterschiedlichen Gruppen können darüber hinaus über Imid-, Ether-, Thioether-, Sulfon- oder direkte C-C-Bindungen verknüpft sein. Bevorzugte Beispiele für Polyazole (A) sind alle in Q. Li et al. „High

temperature proton exchange membranes based on polybezimidazoles for fuel cells", Progress in Polymer Science, 34, S. 453 (Scheme 1), 455 (Scheme 5, 6), 456 (Scheme 7) und 457 (Scheme 8) (2009) genannten Polymere, die zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung zu zählen sind.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polyazolen (A) um solche, die aus Bausteinen ausgewählt aus Imidazol, Benzimidazol, Pyridin, Benzol und Naphthalin aufgebaut sind, wobei die unterschiedlichen Gruppen über Imid-, Ether-, Sulfon- oder direkte C-C-Bindungen verknüpft sind und wobei die Bausteine substituiert sein können, wie z.B. durch Sulfonsäure-, Alkyl-, Alkenyl- und Fluoroalkylreste.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyazole (A) sowie Verfahren zu deren Herstellung sind bekannt. Hierzu sei beispielsweise auf Q. Li et al. „High temperature proton exchange membranes based on polybezimidazoles for fuel cells", Progress in Polymer Science, 34, S. 449-477 (2009) verwiesen.

Die Polyazole (A) tragen als Endgruppen in der Regel die der zur Herstellung eingesetzten Monomere, wie etwa Amino- und/oder Carbonsäuregruppen und/oder deren Ester, oder durch nachträgliche chemische Reaktion beliebig eingeführte Endgruppen, wie z.B. Alkyl-, Aryl-, Alkenyl-, OH-, Epoxid-, Keto-, Aldehyd-, Ester-, Thiol-, Thioester-, Silyl-, Oxim-, Amid-, Imid-, Urethan- und Harnstoffgruppen.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polyazolen (A) handelt es sich bevorzugt um solche mit Amino- und/oder Carbonsäureendgruppen, besonders bevorzugt um NH_2 - und/oder COOH -Endgruppen,

wobei insbesondere mehr als 50% aller Endgruppen NH_2 -Reste sind.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyazole (A) haben einen
5 Schwefelgehalt von bevorzugt 0 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.%, insbesondere 0 Gew.%.

Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polyazolen (A) um Polybenzimidazole, wie beispielsweise in
10 Q. Li et al. „High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells“, Progress in Polymer Science, 34, S. 453 (Scheme 1), 455 (Scheme 5, 6), 456 (Scheme 7), 457 (Scheme 8) (2009) beschrieben, ganz besonders bevorzugt um Poly-2,2'-(m-Phenyl)-5,5'-dibenzimidazol mit Aminogruppen als
15 Endgruppen, wobei insbesondere mehr als 50% aller Endgruppen NH_2 -Reste sind.

Polybenzimidazol (A) kann auf verschiedene und bekannte Methoden hergestellt werden, wie etwa durch Polymerisation von Diaminobenzidin und Isophthalsäure und/oder deren Estern. Polybenzimidazole (A) können als Endgruppen Amino- und/oder Carbonsäuregruppen und/oder deren Ester aufweisen oder durch nachträgliche chemische Reaktion beliebig eingeführte Endgruppen, wie
20 z.B. Alkyl-, Aryl-, Alkenyl-, OH-, Epoxid-, Keto-, Aldehyd-, Ester-, Thiol-, Thioester-, Silyl-, Oxim-, Amid-, Imid-, Urethan- und Harnstoffgruppen.
25

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyazole (A) können eine unterschiedliche Anzahl von Amino- und/oder Carbonsäureendgruppen aufweisen. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Polyazolen (A) um solche, die pro Molekül mindestens 3 Aminogruppen
30 der allgemeinen Formel



aufweisen, wobei

- 5 R^1 ein Wasserstoffatom, ein gegebenenfalls mit CN- oder Halogenresten substituierter Kohlenwasserstoffrest, bei dem die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte $-(\text{CO})-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{NR}^5$ -Gruppen unterbrochen sein kann, oder eine Gruppe $-(\text{CO})-\text{OR}^3$ oder eine Gruppe $-(\text{CO})-\text{NR}^4\text{R}^5$ bedeutet, wobei R^1 mit R^2 als Teil
10 eines aliphatischen Rings kovalent verbunden sein kann,
- R^2 ein Wasserstoffatom, ein gegebenenfalls mit CN- oder Halogenresten substituierter Kohlenwasserstoffrest, bei dem die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte $-(\text{CO})-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{NR}^5$ -Gruppen unterbrochen sein kann, oder eine Gruppe $-(\text{CO})-\text{OR}^3$
15 oder eine Gruppe $-(\text{CO})-\text{NR}^4\text{R}^5$ bedeutet, wobei R^2 mit R^1 als Teil eines aliphatischen Rings kovalent verbunden sein kann,
- R^3 ein Kohlenwasserstoffrest bedeutet, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte $-(\text{CO})-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{NR}^6$ -Gruppen unterbrochen und mit CN- oder Halogenresten substitu-
20 iert sein kann,
- R^4 ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest ist, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte $-(\text{CO})-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{NR}^6$ -Gruppen unterbrochen und mit CN- oder Halogenresten substituiert sein kann, sowie mit R^5 kovalent verbunden
25 sein kann,
- R^5 ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest ist, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte $-(\text{CO})-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{NR}^5$ -Gruppen unterbrochen und mit CN- oder Halogenresten substituiert sein kann, sowie mit R^4 kovalent verbunden
30 sein kann, und
- R^6 gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet.

Beispiele für die Reste R^1 und R^2 sind alle bisher bekannten Schutzgruppen für Aminoreste.

- 5 Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^1 und R^2 unabhängig voneinander um Wasserstoffatom.

Bevorzugt handelt es sich bei den Gruppen der Formel (I) um $-NH_2$.

10

- Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyazole (A) haben eine Inhärentviskosität von bevorzugt $> 0,1$ dl/g, besonders bevorzugt von $0,1$ bis $2,5$ dl/g, insbesondere von $0,3$ bis $1,5$ dl/g, jeweils gemessen an einer $0,4$ %igen (w/v) Lösung, also $0,4$ g/100 ml, von Polyazol in H_2SO_4 (95-97 Gew.%) mit einem Ubbelohde Viskosimeter bei einer Temperatur von $25^\circ C$ und einem Druck von 1000 hPa.
- 15

- Die erfindungsgemäß eingesetzte Komponente (A) hat ein Molekulargewicht M_w von bevorzugt $1\ 000$ bis $300\ 000$ g/mol, besonders bevorzugt von $4\ 000$ bis $150\ 000$ g/mol, jeweils gemessen als absolute Molmasse mittels GPC gekoppelt mit statischer Lichtstreuung (Laufmittel: DMAc versetzt mit 1 Gew.% LiBr).
- 20

- 25 Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei (A) um Poly-2,2'-(m-Phenylen)-5,5'-dibenzimidazol mit im Durchschnitt pro Molekül mindestens 3 Aminoendgruppen der Formel (I) und mit einer Inhärentviskosität von $0,3$ bis $1,5$ dl/g gemessen an einer $0,4$ %igen (w/v) Lösung, also $0,4$ g/100 ml, von Polyazol in H_2SO_4

(95-97 Gew.%) mit einem Ubbelohde Viskosimeter bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 1000 hPa.

Bei der erfindungsgemäß eingesetzten Komponente (B) kann es
5 sich um beliebige und bisher bekannte Persulfatreagenzien handeln, wie etwa Salze der Peroxodischwefelsäure und Salze der Peroxomonoschwefelsäure, wobei Salze der Peroxodischwefelsäure sowie deren Abmischungen bevorzugt sind.

10 Besonders bevorzugt handelt es sich bei der erfindungsgemäß eingesetzten Komponente (B) um Ammoniumperoxodisulfat (APS), Natriumperoxodisulfat und Kaliumperoxodisulfat, insbesondere um Ammoniumperoxodisulfat und Kaliumperoxodisulfat, und deren Abmischungen.

15

Bei Komponente (B) handelt es sich um die reinen Persulfate oder deren Abmischungen, insbesondere mit geeigneten Lösemit-
teln, wie z.B. Wasser und Phosphorsäure.

20 Falls erwünscht, können der Komponente (B) zusätzlich Metallverbindungen, deren Metallkomponente unter den Reaktionsbedingungen mit Polyazol (A) redoxaktiv ist, zugesetzt werden. Solche redoxaktiven Metallkomponenten sind beispielsweise Verbindungen auf Eisen- oder Vanadiumbasis, wie beispielsweise
25 Fe(EDTA) oder $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$.

Falls Metallverbindungen verwendet werden, was jedoch nicht bevorzugt ist, handelt es sich um solche Mengen, dass das Verhältnis von redoxaktiver Metallkomponente zum Persulfat zwischen 0,01 und 100 Mol%, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und
30 10 Mol%, insbesondere zwischen 0,01 und 2 Mol%, liegt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Persulfatreagenz (B) in einer Menge verwendet, dass das Verhältnis von Persulfat zum Polymer (A) bevorzugt von 0,5 bis 200 Gew.%, besonders bevorzugt von 2 bis 100 Gew.%, insbesondere von 5 bis 50 Gew.%, beträgt.

Zusätzlich zu Polyazol (A) und Persulfatreagenz (B) können im erfindungsgemäßen Verfahren Lösemittel (C) sowie weitere Komponenten (D) eingesetzt werden, die zu den Komponenten (A) und (B) unterschiedlich sind.

Beispiele für die erfindungsgemäß gegebenenfalls eingesetzten Lösemittel (C) sind alle polaren aprotischen Lösemittel, die unter den Verfahrensbedingungen nicht mit den Mischungsbestandteilen reagieren, sowie Säuren und insbesondere Polysäuren, sofern diese das Polyazol (A) in für das Verfahren ausreichender Menge lösen.

Bevorzugte Beispiele für Lösemittel (C) sind N,N-Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon sowie Polyphosphorsäure, wobei N,N-Dimethylacetamid und Polyphosphorsäure besonders bevorzugt sind.

Polyphosphorsäure wird häufig als Lösemittel schon bei der Herstellung von Polyazolen verwendet, so dass Polyazol (A) im erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls bereits im Gemisch mit Polyphosphorsäure eingesetzt werden kann, falls diese bei der Herstellung des Polyazols nicht vorher abgetrennt wurde, wobei dann die Polyphosphorsäure der Komponente (C) entspricht.

Die Bezeichnung Lösemittel im Rahmen der Erfindung bedeutet nicht, dass sich alle Mischungskomponenten in diesem vollständig lösen müssen.

- 5 Zusätzlich zu den Komponenten (A), (B) und (C) können nun bei dem erfindungsgemäßen Verfahren weitere Bestandteile (D) eingesetzt werden. Bei den gegebenenfalls eingesetzten weiteren Bestandteilen (D) kann es sich um beliebige und bisher bekannte Stoffe handeln, wie sie z.B. auch bisher im Zusammenhang mit
10 Polyazolen eingesetzt wurden und die vorzugsweise die Reaktion des Persulfats mit dem Polyazol nicht beeinträchtigen.

Beispiele für gegebenenfalls eingesetzte weitere Stoffe (D) sind Zusatzstoffe, welche die Vernetzungsdichte erhöhen; Füll-
15 stoffe, die beispielsweise die mechanischen Eigenschaften oder die Aufnahmefähigkeit für einen Flüssigelektrolyten im erfindungsgemäßen Polymerfilm verändern; Stoffe, die nach der Filmbildung entfernt werden und Poren im Film hinterlassen; Additive in geringer Konzentration, die dazu dienen können, die Ei-
20 genschaften der Oberfläche des Polymerfilms, wie beispielsweise die Oberflächenspannung zu modifizieren; Additive, welche die Haltbarkeit der Mischung oder des Films verbessern; oder Zusatzstoffe, die der Prozessoptimierung dienen.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also 900 bis 1100 hPa, durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 300°C, besonders bevorzugt von 20 bis
30 200°C, durchgeführt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können beliebige Formkörper hergestellt werden, wie etwa massive Blöcke, Gewebe, Vliese, Textilien, Beschichtungen, Filme oder Fasern, wobei Filme bevorzugt sind.

5

Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens (Variante 1) ist dadurch gekennzeichnet, dass

in einem ersten Schritt

10 eine Mischung enthaltend Polyazol (A), Persulfatreagenz (B),
Lösemittel (C) und gegebenenfalls weitere Stoffe (D) hergestellt wird,

in einem zweiten Schritt

die im ersten Schritt erhaltene Mischung geformt, bevorzugt auf einen Träger aufgetragen, wird

15

und

in einem dritten Schritt

Polyazol (A) mit Persulfatreagenz (B) reagieren gelassen wird, wobei gegebenenfalls Lösemittel ganz oder teilweise entfernt wird.

20

Eine weitere bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens (Variante 2) ist dadurch gekennzeichnet, dass

in einem ersten Schritt

20 eine Mischung enthaltend Polyazol (A), Lösemittel (C) und gegebenenfalls weitere Stoffe (D) hergestellt wird,

in einem zweiten Schritt

die im ersten Schritt erhaltene Mischung geformt, bevorzugt auf einen Träger aufgetragen, wird

in einem dritten Schritt

der im zweiten Schritt erhaltene Film mit Persulfatreagenz (B) in Kontakt gebracht und mit Polyazol (A) reagieren gelassen wird, wobei gegebenenfalls Lösemittel ganz oder teilweise entfernt wird.

5

Die Mischung gemäß erstem Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 und 2 enthält vorzugsweise mindestens 1 Gew.%, besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.%, insbesondere mindestens 10 Gew.%, Polyazol (A). Die Mischung enthält vorzugsweise höchstens
10 90 Gew.%, besonders bevorzugt höchstens 70 Gew.%, insbesondere höchstens 50 Gew.%, Polyazol (A).

Die Mischung gemäß erstem Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 und 2 enthält Lösemittel (C) in Mengen von bevorzugt 10
15 bis 99 Gew.%, besonders bevorzugt 30 bis 95 Gew.%, insbesondere 50 bis 90 Gew.%.

Falls Komponenten (D) im ersten Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 und 2 eingesetzt werden, handelt es sich um Mengen
20 von bevorzugt 1 bis 200 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 10 bis 100 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente (A). Bevorzugt wird keine Komponente (D) eingesetzt.

Die Mischung gemäß erstem Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 und 2 enthält über die Komponenten (A), (B), (C) und (D)
25 hinausgehend bevorzugt keine weiteren Stoffe.

Die Mischung gemäß erstem Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 und 2 kann durch beliebige und an sich bekannte Verfahren
30 hergestellt werden, wie beispielsweise durch einfaches Vermischen der einzelnen Bestandteile sowie gegebenenfalls Rühren,

wobei bevorzugt Polyazol (A) mit Lösemittel (C) zu einer Vormischung (M) vermischt wird und anschließend die übrigen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge zu dieser Vormischung gegeben werden. Dabei können die weiteren Bestandteile, wie das in Variante 1 eingesetzte Persulfatreagens (B) oder gegebenenfalls eingesetzte weitere Stoffe (D) getrennt in einem Teil des Lösemittels (C) gelöst und nachträglich der Vormischung (M) zugesetzt werden.

10 Zur Herstellung der Vormischung (M) im ersten Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 und 2 wird die Mischung bevorzugt so lange gerührt, bis sich das Polyazol (A) vorzugsweise zu mehr als 90 Gew.%, besonders bevorzugt vollständig, im Lösemittel (C) gelöst hat. Danach können gegebenenfalls eingesetzte
15 Komponente (B) oder weitere Stoffe (D) zugegeben werden. Falls erwünscht, können Anteile von Komponente (A), (B) und/oder weitere Stoffe (D), die sich nicht in Lösemittel (C) gelöst haben, in der Lösung verbleiben oder abfiltriert werden.

20 Die Herstellung dieser Vormischung (M) im erfindungsgemäßen ersten Schritt wird bei Temperaturen von bevorzugt 50 bis 350°C, besonders bevorzugt 100 bis 300°C, insbesondere 150 bis 250°C, durchgeführt.

25 Das Hinzufügen der gegebenenfalls restlichen Bestandteile zur Vormischung (M) im ersten Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 und 2 kann bei den Temperaturen, bei denen die Vormischung (M) hergestellt wurde, erfolgen oder bei höheren oder niedrigeren Temperaturen, wobei Komponente (B) bevorzugt bei
30 niedrigen Temperaturen, wie etwa 10 bis 40°C, zugesetzt wird, um vorzeitige Reaktionen zu vermeiden.

Im erfindungsgemäßen ersten Schritt der Verfahrensvariante 1 handelt es sich bei Komponente (B) vorzugsweise um eine Lösung. Diese Lösung enthält bevorzugt 1 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.%, Persulfat sowie Phosphorsäure, insbesondere ortho-Phosphorsäure, und Wasser, wobei das Verhältnis von Phosphorsäure zu Wasser bevorzugt 50 bis 90 Gew.% beträgt.

Der erfindungsgemäße 1. Schritt wird bei den Varianten 1 und 2 bevorzugt beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also 900 bis 1100 hPa, durchgeführt. Er kann aber auch bei niedrigeren oder höheren Drücken durchgeführt werden.

Der erste Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 und 2 wird bevorzugt in Inertgasatmosphäre, wie etwa unter Argon- oder Stickstoff-Spülung, durchgeführt.

Der erfindungsgemäße erste Schritt der Varianten 1 und 2 kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

20

Bei der Mischung gemäß erstem Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 und 2 handelt es sich bevorzugt um eine Lösung, eine Suspension oder eine Paste. Im Fall der Lösung sind das Polyazol (A) sowie gegebenenfalls eingesetzte Komponente (B) und/oder weitere Stoffe (D) in dem Lösemittel (C) gelöst. Im Fall der Suspension sind Teilchen aus dem Polyazol (A), der gegebenenfalls eingesetzten Komponente (B) und/oder den weiteren Stoffen (D) in dem als kontinuierliche Phase dienenden Lösemittel, vorzugsweise (C), dispergiert. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Mischung des ersten Schritts um eine Lösung, insbesondere mit einer honigartigen Viskosität.

Das Auftragen der im erfindungsgemäßen ersten Schritt erhaltenen Mischung auf einen Träger kann mit allen geeigneten, bisher bekannten diskontinuierlichen und kontinuierlichen Auftragsverfahren durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt das Auftragen
5 durch Ausgießen der Mischung auf einem planaren Substrat, durch Auftrag mit einer Walze oder Breitschlitzdüse, durch das Rakelverfahren oder Spincoating. Das gewählte Auftragsverfahren richtet sich dabei auch nach der angestrebten Schichtdicke des
10 trockenen Polymerfilms gemäß erfindungsgemäßem dritten Schritt der Varianten 1 oder 2.

Beispiele für Träger, die im zweiten Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 und 2 eingesetzt werden können, sind alle
15 bisher bekannten Träger, die von den erfindungsgemäßen Mischungen gut benetzt werden, weitgehend resistent gegenüber den in den Mischungen enthaltenen Komponenten sind und Formstabilität im angewendeten Temperaturbereich aufweisen. Beispiele für solche Träger sind Polymerfilme, wie Poly(ethylenterephthalat)-,
20 Polyimid-, Polyethylenimid-, Polytetrafluorethylen- und Polyvinylidenfluorid-Folien, Metalloberflächen, wie beispielsweise Bänder aus rostfreiem Stahl, Glasoberflächen sowie siliconisierte Papiere.

25 Insbesondere wenn der Polymerfilm nach der Herstellung vom Träger abgelöst werden soll, sind Träger bevorzugt, die gegenüber der Mischung gemäß erstem Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 und 2 chemisch inert sind.

30 Das Auftragen kann auch auf einem funktionellen Träger erfolgen, der Teil der jeweiligen Anwendung ist. Beispielsweise kann

im Fall der Herstellung einer semipermeablen Membran die Mischung auf einen offenporigen Film oder ein Stützgewebe aufgetragen werden. Bei der Anwendung als Brennstoffzellenmembran kann die Mischung direkt auf die Gasdiffusionslage bzw. die darauf vorhandene Elektrode aufgebracht werden.

Bevorzugt handelt es sich bei den eingesetzten Trägern um solche, die von der Mischung gemäß erstem Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 und 2 benetzt werden, wobei der Kontaktwinkel der Mischung auf dem Träger bevorzugt kleiner als 90° , besonders bevorzugt kleiner als 30° , ist, jeweils gemessen mit Inertgas als umgebender Phase.

Der erfindungsgemäße zweite Schritt kann bei den Varianten 1 und 2 kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Für kontinuierliche Auftragverfahren werden bevorzugt Polymerfilme, wie beispielsweise Folien aus Poly(ethylenterephthalat), oder Metallbänder, wie beispielsweise rostfreier Stahl, verwendet. Für das diskontinuierliche Verfahren werden bevorzugt Glasplatten verwendet.

Der zweite Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 und 2 wird bevorzugt beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also 900 bis 1100 hPa, durchgeführt. Er kann aber auch bei niedrigeren oder höheren Drücken durchgeführt werden.

Der zweite Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 und 2 wird bevorzugt bei Temperaturen unter dem Siedepunkt des Lösemittels (C), besonders bevorzugt im Temperaturbereich von 10 bis 80°C ,

insbesondere 15 bis 40°C, durchgeführt. Falls eine Polysäure als Lösemittel (C) verwendet wird, wird das Auftragen der Mischung auf den Träger bevorzugt im Temperaturbereich von 150°C bis 200°C durchgeführt.

5

Der zweite Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 und 2 wird bevorzugt an Luft in einer staubarmen Umgebung oder in einer Reinraumumgebung durchgeführt, was zur Sicherung einer konstanten Filmqualität beiträgt.

10

Bei dem Lösungsmittel, das im dritten Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 und 2 gegebenenfalls entfernt werden kann, handelt es sich um Lösungsmittel (C) sowie gegebenenfalls vorhandenes Lösungsmittel aus Komponente (B).

15

Falls die Mischung aus dem ersten Schritt auch ein polares aprotisches Lösemittel (C) enthält, wird dieses vorzugsweise im dritten Schritt ganz oder teilweise entfernt. Falls die Mischung aus dem ersten Schritt eine Polysäure als Lösemittel (C) enthält, verbleibt diese vorzugsweise im Film und wird gegebenenfalls später durch Hydrolyse in eine Säure umgewandelt.

20

Falls im dritten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens Lösemittel entfernt werden sollen, dann können die üblichen nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Trocknung herangezogen werden. Dabei wird der Polymerfilm bevorzugt soweit erwärmt, dass das Lösemittel oder Lösemittelgemisch entweicht ohne Gasblasen im Film zu bilden.

25

Das Trocknen des Films im dritten Schritt der erfindungsgemäßen Variante 1 wird vorzugsweise bei Temperaturen unterhalb des

30

Siedepunktes des Lösemittels (C) durchgeführt, bevorzugt bei 40 bis 150°C, besonders bevorzugt bei 60 bis 130°C, insbesondere bei Temperaturen, bei der eine Vernetzungsreaktion nicht oder nur verzögert stattfindet. Das Trocknen kann dabei durch Reduzierung des Umgebungsdrucks unter 900 hPa beschleunigt werden. Durch nachfolgendes Erhöhen der Temperatur bis auf vorzugsweise maximal 250°C, besonders bevorzugt maximal 200°C, kann die Reaktion des Polyazols (A) mit Komponente (B) gestartet bzw. beschleunigt werden.

10

Im erfindungsgemäßen dritten Schritt der Verfahrensvariante 2 wird Komponente (B) zugegeben um so die Reaktion des Polyazols (A) mit dem Persulfat zu ermöglichen, wobei die gegebenenfalls durchgeführte Trocknung vor oder nach Zugabe der Komponente (B) erfolgen kann. Falls im dritten Schritt der Verfahrensvariante 2 Lösungsmittel ganz oder teilweise entfernt werden soll, erfolgt dies bevorzugt vor Zugabe von Komponente (B).

15

Das Trocknen des Films im dritten Schritt der erfindungsgemäßen Variante 2 wird bevorzugt bei Temperaturen von 40 bis 250°C, besonders bevorzugt bei 80 bis 200°C, insbesondere bei 80 bis 150°C, durchgeführt. Durch Reduzierung des Umgebungsdrucks unter 900 hPa kann das Trocknen beschleunigt werden. Falls der Film erst nach Zugabe der Komponente (B) getrocknet werden soll, was nicht bevorzugt ist, werden eher niedrigere Temperaturen gewählt, bei denen eine Vernetzungsreaktion noch nicht oder nur verzögert stattfindet.

20

25

Im erfindungsgemäßen dritten Schritt der Verfahrensvariante 2 wird Komponente (B) zugegeben, beispielsweise durch Eintauchen oder Besprühen des im zweiten Schritt, gegebenenfalls nach vorangehender Trocknung, erhaltenen Polymerfilms. Anschließend

30

kann die Vernetzungsreaktion durch eine Temperaturerhöhung bis auf vorzugsweise maximal 250°C, besonders bevorzugt maximal 200°C beschleunigt werden.

- 5 Bevorzugt wird dabei im erfindungsgemäßen dritten Verfahrensschritt der Variante 2 der gegebenenfalls ganz oder teilweise getrocknete Film auf dem Träger oder als selbsttragender Film in ein Bad, welches das Persulfatreagenz (B) enthält, eingetaucht. Dieses Bad enthält bevorzugt eine wässrige Lösung mit
10 vorzugsweise 1 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.%, Persulfat sowie gegebenenfalls Phosphorsäure, insbesondere ortho-Phosphorsäure. Das Eintauchen in das Bad kann in Inertgasatmosphäre, wie etwa unter Argon- oder Stickstoff-Spülung, oder auch in Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt
15 werden, beispielsweise an Luft.

Die notwendige Dauer der Behandlung des Films mit Persulfat im erfindungsgemäßen dritten Schritt der Variante 2 ist durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Persulfats in den Film bestimmt
20 und kann nicht pauschal angegeben werden. Die optimale Dauer kann abhängig von der Temperatur, der Konzentration des Persulfats im Bad und der Materialzusammensetzung und Dicke des Films jeweils experimentell bestimmt werden.

- 25 Die erfindungsgemäße Reaktion im dritten Schritt der Varianten 1 und 2 wird bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre, wie etwa unter Argon- oder Stickstoff-Spülung, durchgeführt, kann jedoch auch in Anwesenheit von Sauerstoff, beispielsweise an Luft, durchgeführt werden.

Die an Luft durchgeführten Teilschritte im erfindungsgemäßen dritten Schritt der Verfahrensvarianten 1 und 2 werden bevorzugt in einer staubarmen Umgebung oder in einer Reinraumumgebung durchgeführt, was zur Sicherung einer konstanten Filmqualität beiträgt.

Die gewünschte Dicke des Polymerfilms nach dem dritten Schritt hängt von den Anforderungen der jeweiligen Anwendung ab. Als semipermeable Membranen werden dünne Schichten zwischen 1 und 20 µm bevorzugt, insbesondere wenn der Film von einem porösen Träger mechanisch gestützt wird. Als selbsttragender Film, wie beispielsweise bei der Anwendung als Polymerelektrolytmembran, beträgt die Dicke des trockenen Polymerfilms bevorzugt zwischen 20 und 200 µm. Falls der Polymerfilm nach dem dritten Schritt Polyphosphorsäure enthält, beträgt die Filmdicke bevorzugt zwischen 30 und 500 µm.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen dritten Schritt der Verfahrensvarianten 1 und 2 Polymerfilme mit einer Dicke von 1 bis 500 µm, besonders bevorzugt von 5 bis 200 µm, hergestellt.

Sobald der Polymerfilm eine ausreichende mechanische Stabilität besitzt, kann dieser vom Träger abgelöst werden. Dies kann nach Beendigung des dritten Schritts oder nach dem gegebenenfalls durchgeführten Trocknen im dritten Schritt erfolgen. Der Polymerfilm kann auch auf dem Träger verbleiben, falls dies für die Anwendung erwünscht ist.

Das Erhitzen des Polymerfilms im erfindungsgemäßen dritten Schritt der Verfahrensvarianten 1 und 2 kann nach beliebigen

und bisher bekannten Verfahren erfolgen, wie beispielsweise in einem Heißluftofen oder durch Kontakt mit heißen Oberflächen.

Der erfindungsgemäße dritte Schritt der Variante 1 wie auch Variante 2 kann bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt werden, bevorzugt beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei 900 bis 1100 hPa.

Der erfindungsgemäße dritte Schritt kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Falls der erfindungsgemäße dritte Schritt kontinuierlich durchgeführt werden soll, kann beispielsweise ein Trockenofen oder beheizte Walzen/Bänder, z.B. aus Edelstahl oder Sintermetall, oder ein Schwebetrockner verwendet werden.

15

Im erfindungsgemäßen dritten Schritt der Varianten 1 und 2 werden nun Polymerfilme erhalten, die neben den Polyazolen gegebenenfalls eine Restmenge von Lösemittel sowie gegebenenfalls weitere Stoffe aufweisen. Die Qualität der Vernetzung der erhaltenen Polymerfilme kann durch die Bestimmung der in N,N-Dimethylacetamid löslichen Anteile an Polyazol in der Polymerfolie beurteilt werden.

Die Auswahl der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante richtet sich nach der beabsichtigten Anwendung der erfindungsgemäßen Polymere und insbesondere danach, ob diese als eher massives Material oder als dünne Filme oder Fasern verwendet werden. Beispielsweise wird für die Vernetzung eines massiven Formkörpers Komponente (B) bevorzugt im ersten Schritt in eine Mischung mit dem Polyazol (A) eingebracht, also bevorzugt Variante 1 durchgeführt. Sollen aus dem Polyazol dünne Filme oder Fa-

5 sern hergestellt werden, dann kann Komponente (B) gemäß Verfahrensvariante 2 auch im dritten Schritt zugeführt werden, beispielsweise durch Eintauchen oder Besprühen mit einer Lösung, die Persulfat enthält.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es einfach in der Durchführung ist.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es unter schonenden Temperaturbedingungen durchgeführt werden kann und damit eine nachträgliche Verspröden der Polymere vermieden wird. Auch ist die Auswahl an weiteren Stoffen (D) zur Modifikation der Filmeigenschaften weniger eingeschränkt als bei einem Verfahren, in dem die Filme einer starken thermischen Belastung ausgesetzt sind.

15 Des Weiteren hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, dass es eine hydrolytisch und oxidativ stabile Vernetzung auf Basis eines einfachen und kostengünstigen Vernetzers erlaubt.

20 Die erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Polymerfilme können nun für alle Zwecke eingesetzt werden, für die auch bisher Polymerfilme eingesetzt worden sind.

25 Abhängig von der beabsichtigten Verwendung kann der erfindungsgemäße Polymerfilm in weiteren Verfahrensschritten nach an sich bekannten Verfahren modifiziert werden. Für die Anwendung als Polymerelektrolytmembran kann man den im dritten Schritt der Verfahrensvarianten 1 und 2 erhaltenen Polymerfilm in einem gegebenenfalls durchgeführten weiteren Schritt mit einer starken Säure dotieren, sofern diese nicht bereits in einem vorangehen-

30

den Verfahrensschritt als Lösemittel eingesetzt wurde. Als starke Säuren sollen hier Säuren mit einem pKs von bevorzugt kleiner als 4 verstanden werden. Es ist auch möglich, einen solchen weiteren Verfahrensschritt mit dem dritten Schritt der
5 Verfahrensvariante 2 zusammenzufassen und so beispielsweise Komponente (B) gemeinsam mit einer starken Säure in den Polymerfilm einzubringen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymerelektrolyt-
10 membran aus Polymeren auf der Basis von Polyazolen erhältlich durch Umsetzung von Polyazolen, die mindestens eine Aminogruppe enthalten, deren Stickstoff nicht ringbildendes Element eines aromatischen Rings sein darf, mit Persulfat, die in Bezug auf ihren Polyazolgehalt bei 130°C und 1000 hPa in N,N-Dimethyl-
15 acetamid 0 bis 20 Gew.-% löslich sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymerelektrolytmembranen, dadurch gekennzeichnet, dass Polyazole (A) mit Persulfatreagenzien (B)
20 zur Reaktion gebracht werden und anschließend in einem Dotierschritt mit einer starken Säure dotiert werden.

Im Hinblick auf die Stabilität des Polymerfilms und der für die Handhabung von starken Säuren bei hohen Temperaturen erforderlichen Sicherheitsvorkehrungen erfolgt das Dotieren im erfindungsgemäß gegebenenfalls durchgeführten Dotierschritt vorzugsweise unter 200°C, besonders bevorzugt bei 20 bis 160°C, insbesondere bei 35 bis 130°C.
25

30 Nach einer Variante des gegebenenfalls durchgeführten Dotierschritts wird der erfindungsgemäße Polymerfilm in eine hochkon-

zentrierte starke Säure über einen Zeitraum von bevorzugt höchstens 5 Stunden und besonders bevorzugt 1 Minute bis 1 Stunde, eingetaucht, wobei eine höhere Temperatur die Eintauchzeit verkürzt.

5

Die Menge der eingesetzten Säure im erfindungsgemäß gegebenenfalls durchgeführten Dotierschritt beträgt bei dieser Variante üblicherweise die 5- bis 10000-fache Menge, bevorzugt die 6- bis 5000-fache Menge, besonders bevorzugt die 6- bis 1000-fache Menge, jeweils bezogen auf das Gewicht des Polymers (A) im Polymerfilm.

10

Alternativ kann nach einer weiteren Variante des gegebenenfalls durchgeführten Dotierschritts eine starke Säure dosiert auf den Polymerfilm auftragen werden und der Film erwärmt werden bis der Film die Säure vollständig absorbiert hat. Die Menge der eingesetzten Säure im erfindungsgemäß gegebenenfalls durchgeführten Dotierschritt beträgt bei dieser Variante üblicherweise die 2- bis 10-fache Menge, bevorzugt die 3- bis 8-fache Menge, jeweils bezogen auf das Gewicht des Polymerfilms.

15

20

Nach einer weiteren Variante des gegebenenfalls durchgeführten Dotierschritts wird der Polymerfilm für die Herstellung einer Membran-Elektrodeneinheit zwischen zwei mit Säure getränkten Gasdiffusionselektroden gepresst. Die Menge der eingesetzten Säure im erfindungsgemäß gegebenenfalls durchgeführten Dotierschritt beträgt bei dieser Variante üblicherweise die 2- bis 10-fache Menge, bevorzugt die 3- bis 8-fache Menge, jeweils bezogen auf das Gewicht des Polymerfilms.

25

30

Als starke Säuren im erfindungsgemäßen Dotierschritt kommen protische starke Säuren in Betracht, wie beispielsweise Phosphor-haltige Säuren und Schwefelsäure. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung versteht man unter "Phosphor-haltige Säuren" Polyphosphorsäure, Phosphonsäure (H_3PO_3), ortho-Phosphorsäure (H_3PO_4), Pyrophosphorsäure ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), Triphosphorsäure ($\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) und Metaphosphorsäure.

Weil das Polymer im erfindungsgemäßen Film bei zunehmender Konzentration der starken Säure mit einer größeren Zahl von Molekülen starker Säure imprägniert werden kann, hat die Phosphor-haltige Säure, insbesondere ortho-Phosphorsäure, vorzugsweise eine Konzentration von mindestens 70 Gew.% und besonders bevorzugt mindestens 85 Gew.% in Wasser.

15

Der erfindungsgemäße gegebenenfalls durchgeführte Dotierschritt wird beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also 900 bis 1100 hPa, durchgeführt. Er kann aber auch bei niedrigeren oder höheren Drücken durchgeführt werden.

20

Die erfindungsgemäß im Dotierschritt erhaltene Polymerelektrolytmembran ist protonenleitend und kann daher vorzugsweise als Elektrolyt für Brennstoffzellen oder Elektrolysezellen verwendet werden. Der Polymerelektrolyt ist dabei nicht auf die Verwendung für Zellen beschränkt, sondern kann beispielsweise auch als Elektrolyt für ein Anzeigeelement, ein elektrochromes Element oder verschiedene Sensoren verwendet werden.

Jede einzelne Zelle in einer Brennstoffzelle enthält in der Regel eine erfindungsgemäße Polymerelektrolytmembran und zwei Elektroden, zwischen denen die Polymerelektrolytmembran sand-

30

wichartig angeordnet ist. Die Elektroden weisen jeweils eine katalytisch aktive Schicht und eine poröse Gasdiffusionsschicht auf.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Polymer-elektrolytmembranen zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für Brennstoffzellen oder Elektrolysezellen.
- 10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine erfindungsgemäße bzw. erfindungsgemäß hergestellte Polymerelektrolytmembran.
- 15 Die erfindungsgemäßen Polymere und Polymerfilme haben den Vorteil, dass sie nach der Dotierung mit Phosphorsäure eine höhere Protonenleitfähigkeit haben als vergleichbare Membranen, die mit den einleitend beschriebenen bekannten Vernetzungsmethoden hergestellt werden. Wenn eine minimale Leitfähigkeit vorgegeben
- 20 ist, dann ist der erforderliche Dotierungsgrad geringer als bei anders vernetzten Polymerelektrolytmembranen auf der Basis von Polyazol. Dies führt zu besseren mechanischen Eigenschaften der dotierten Filme und einer verbesserten Langzeitstabilität, weil die Phosphorsäure in der Membran stärker gebunden ist und wäh-
- 25 rend des Betriebs in einer Brennstoffzelle weniger in die Elektroden migriert.

Aufgrund der unterschiedlichen Permeabilitäten und Selektivitäten der erfindungsgemäßen Polymerfilme für Flüssigkeiten und

- 30 Gase eignen sie sich ausgezeichnet als semipermeable Membranen.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen bzw. der erfindungsgemäß hergestellten Polymerfilme als semipermeable Membran zur Trennung von Flüssigkeiten und Gasen.

5

Wegen der hohen Temperatur- oder Korrosionsbeständigkeit eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere auch besonders für die Herstellung von Beschichtungen, Fasern, Geweben, Vliesen oder Textilien, bei denen diese Eigenschaften gefordert sind. Zu den bekannten Verfahren zur Herstellung von Fasern gehört insbesondere das Spinnen oder Extrudieren. Werden diese Verfahren im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens anstelle der bevorzugten Auftragung auf einen Träger durchgeführt, so erhält man anstelle des erfindungsgemäßen Films erfindungsgemäße dünne Fasern auf Basis von Polyazolen gemäß Erfindung, deren mechanischen Eigenschaften sich durch die kovalente Vernetzung gegenüber solchen aus unvernetzten Polyazolen deutlich unterscheiden.

20 Wird dagegen im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Träger verwendet, welcher nach dem erfindungsgemäßen dritten Schritt nicht entfernt wird, beispielsweise ein Gewebe, Vlies oder Textil, so erhält man eine Beschichtung. Bevorzugt werden dabei solche Substrate, welche durch eine radikalische Reaktion, die durch Persulfate initiiert werden kann, eine kovalente Anbindung der Beschichtung auf dem Substrat erlauben.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die folgenden Beispiele an Luft bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also etwa

30

20°C bzw. einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt. Die bei den Versuchen eingesetzte Luft enthält 23 Gew.% Sauerstoff und 50 % relative Feuchte. Alle in den Beispielen angeführten Viskositätsangaben beziehen sich auf eine Temperatur von 25°C.

Die Inhärentviskosität wurde in den nachfolgenden Beispielen wie folgt gemessen:

Das Polymer wird zunächst bei 160°C für 2 h getrocknet. 400 mg des so getrockneten Polymers werden dann während 4 Stunden bei 80°C in 100 ml konzentrierter Schwefelsäure (Konzentration 95-97 Gew.%) gelöst. Die inhärente Viskosität wird aus dieser 0,4 %igen (w/v) Lösung gemäß ISO 3105 mit einem Ubbelohde Viskosimeter bei einer Temperatur von 25°C ermittelt.

Die Löslichkeit des Polyazolanteils der hergestellten Polymerfilme wurde in den nachfolgenden Beispielen wie folgt bestimmt („Löslichkeitstest“):

Ein Membranstück von ca. 1 bis 2 cm² wird bei 150°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gewogen und anschließend eine Stunde bei 130°C und 1000 hPa in ca. 10 g N,N-Dimethylacetamid extrahiert. Danach wird die Membran erneut bei 150°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann gewogen.

25

Die Hydrolyse-Stabilität der hergestellten Polymerfilme wurde in den nachfolgenden Beispielen wie folgt bestimmt:

Eine ca. 2 cm² große Probe des fertigen Films wird in 100 ml einer 85%-igen ortho-Phosphorsäure in einem geschlossenen Glasgefäß 240 h bei 150°C gelagert. Nach dem Test wird der Zustand der Proben visuell beurteilt.

Beispiel 11a) Herstellen von Amin-terminiertem Polybenzimidazol

107,1 g 3,3'-Diaminobenzidin (0,5 mol) und 79,5 g Isophthalsäure (0,475 mol) (Molverhältnis 1,053; Aminüberschuss) wurden in 2,0 kg Polyphosphorsäure eingerührt und in einen beheizbaren Reaktor (5 l) eingefüllt, der mit Schutzgas Argon gespült wurde. Der Ansatz wurde auf 190°C (Manteltemperatur) erhitzt und 20 Stunden gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gefällt, damit gewaschen und in 550 g einer 10 Gew.%igen Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Danach wurde das Polybenzimidazol erneut mit Wasser gewaschen, abfiltriert, bei 130°C im Vakuum getrocknet und mit einer elektrischen Mühle vermahlen. Die Ausbeute betrug 132,3 g.

Das so hergestellte Polybenzimidazol hatte eine inhärente Viskosität von 0,70 dl/g.

1b) Herstellen und Charakterisieren eines vernetzten Films aus Polybenzimidazol mit Ammoniumperoxodisulfat

12,0 g PBI nach Beispiel 1a wurden in 88,0 g N,N-Dimethylacetamid (DMAc) in einem Druckreaktor (Büchi Miniclave, 200 ml) unter Rühren bei einer Temperatur von 200°C gelöst. Nach Filtration und Entgasung wurde die Lösung bei Raumtemperatur mittels eines Filmziehgeräts (0,4 mm Spalthöhe) auf eine Trägerfolie aus Polyethylenterephthalat mit einer Dicke von 0,175 mm (käuflich erhältlich unter dem Handelsnamen „Melinex O“ bei Pütz GmbH, Deutschland) aufgebracht. Nach Trocknung (jeweils 10 min bei 80°C, 100°C und 30 min bei 150°C) wurde der Film von der Trägerfolie getrennt.

Anschließend wurde der Film 5 h bei 50°C in eine 12 Gew.%ige Lösung von Ammoniumperoxodisulfat in Wasser eingelegt. Danach

wurde die Folie mit destilliertem Wasser gewaschen und in einem Umlufttrockenschrank 5 h in 70°C warmer Luft erhitzt. Die Filmdicke betrug 30 bis 35 µm. Der so erhaltene Film wird im Folgenden Film 1b genannt.

- 5 Eine Elementaranalyse des im Film enthaltenen Schwefels ergab 8,9 Gew.%, was einer Ausgangsmenge von 31 Gew.% Ammoniumperoxodisulfat entsprechen würde.

Mit diesem Film wurden ein Löslichkeitstest und ein Hydrolyse-Test nach den oben beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die
10 Gewichtsabnahme nach einer Stunde in 130°C heißem N,N-Dimethylacetamid betrug 5%. Der Hydrolyse-Test in 150°C heißer Phosphorsäure ergab, dass der Film zwar aufquillt, seine Form sonst aber beibehält.

Um die mechanische Stabilität des Polymerfilms Film 1b beurteilen zu können, wurden Zug-Spannungsmessungen durchgeführt. Dafür wurden Filmproben mit einer Länge von 6 cm und einer Breite von 1 cm in eine Messapparatur der Firma Zwick GmbH & Co. (Modell Z010 TN, Probenhalter 8106) eingespannt und mit einer Geschwindigkeit von 5 cm/min auseinandergezogen. Der Polymerfilm
20 riss bei einer Spannung von 80 N/mm² und einer Dehnung von 8%.

1c) Modifikation des Vernetzungsschritts

Der Versuch 1b wurde wiederholt mit der Abwandlung, dass der Film 30 min bei 70°C in eine 12 Gew.%ige Lösung von Ammoniumperoxodisulfat in Wasser eingelegt wurde.
25

Mit dem erhaltenen Film wurden wieder ein Löslichkeitstest und ein Hydrolyse-Test nach den oben beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Gewichtsabnahme nach einer Stunde in 130°C heißem N,N-Dimethylacetamid betrug 3%. Der Hydrolyse-Test in 150°C
30 heißer Phosphorsäure ergab, dass der Film zwar aufquillt, seine Form sonst aber beibehält.

Beispiel 2Dotieren einer Membran mit Phosphorsäure und Bestimmung der Leitfähigkeit

5 2a) Von einem Stück ($6 \times 6 \text{ cm}^2$) des in Beispiel 1 hergestellten Films 1b wurden das Gewicht und die Dicke bestimmt. Anschließend wurde das Filmstück in eine Petrischale gelegt, mit 85 Gew.-%-iger Phosphorsäure in Wasser überschichtet und 30 min bei 150°C in einem Trockenschrank erhitzt. Der gequollene Film
10 wurde anschließend aus dem Bad entnommen, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Papiertüchern abgewischt. Es wurden wieder das Gewicht und die Dicke bestimmt. Der Film hatte das 4,4-fache seines Gewichts aufgenommen. Der Dotierungsgrad (Massenzunahme bezogen auf das Gewicht der gequollenen Membran) betrug
15 81,6 Gew.%. Die Dicke betrug $66 \mu\text{m}$.

2b) Ein Stück ($20 \times 10 \text{ mm}^2$) der oben unter 2a) hergestellten, gequollenen Membran wurde in eine 4-Punkt-Leitfähigkeitsmesszelle (erhältlich unter der Bezeichnung „Typ BT110“ der Fa. Be-
kkTech LLC, USA) eingelegt und in einem Umluftofen auf 150°C
20 aufgeheizt. Mittels eines Impedanzanalysators (erhältlich unter der Bezeichnung „Modell IM6ex“ der Fa. Zahner-Elektrik, Deutschland) wurde die Membranimpedanz bestimmt. Mit der Probengeometrie (Dicke, Fläche) erhält man daraus eine Membranleitfähigkeit von 8 S/m bei 150°C .

25

Beispiel 3Herstellen einer Membran-Elektroden-Einheit

Das $6 \times 6 \text{ cm}^2$ große Stück der mit Phosphorsäure gequollenen Membran aus Beispiel 2 wurde so zwischen zwei kommerziell er-
30 hältliche Gasdiffusionselektroden mit jeweils $4,0 \text{ mg/cm}^2$ Platin-Beladung (Fa. Johnson Matthey, Typ 4 mg Pt blk, no electro-

lyte, on Toray TGP-H-060, UK) gelegt, dass die Platin-Katalysatorschichten die Membran berührten. Diese Membran-Elektroden-Anordnung wurde 4 Stunden zwischen planparallelen Platten bei einer Temperatur von 160°C und einer Kraft von 1,3 kN zu einer Membran-Elektroden-Einheit verpresst.

Beispiel 4

Brennstoffzellentest der Membran-Elektroden-Einheit

Die Membran-Elektroden-Einheit aus Beispiel 3 wurde in üblicher Anordnung in eine Testzelle (quickCONNECT F25 der Fa. baltic-FuelCells GmbH, Deutschland) eingebaut und mit einer Presskraft von 3,5 kN verschlossen. Der Betrieb der Testzelle erfolgte an einem MILAN-Prüfstand der Fa. Magnum Fuel Cell AG. Die Abbildung 1 zeigt den Verlauf der Strom-Spannungskurve bei 160°C. Der Gasfluss für Wasserstoff betrug 196 nml/min und für Luft 748 nml/min. Dabei wurden unbefeuchtete Gase mit Atmosphärendruck verwendet. Bei einem Strom von 0,7 A/cm² wurde eine Zellspannung von 0,500 mV gemessen. Unter den angegebenen Testbedingungen zeigte die MEA bei einer Messfrequenz von 16 kHz eine Impedanz von 2,7 mΩ auf einer Fläche von 25 cm².

Beispiel 5

Herstellen und Charakterisieren eines vernetzten Films aus Polybenzimidazol mit Kaliumperoxodisulfat

12,0 g PBI nach Beispiel 1a wurden in 88,0 g DMAc in einem Druckreaktor (Büchi Miniclave, 200 ml) unter Rühren bei einer Temperatur von 200°C gelöst. Nach Filtration und Entgasung wurde die Lösung bei Raumtemperatur mittels eines Filmziehgeräts (0,4 mm Spalthöhe) auf eine Trägerfolie aus PET (Melinex O, 0,175 mm) aufgebracht. Nach Trocknung (jeweils 10 min bei 80°C, 100°C und 30 min bei 150°C) wurde der Film von der Trägerfolie

getrennt. Anschließend wurde er 5 h bei 50°C in eine 12 Gew.%ige Lösung von Kaliumperoxodisulfat in Wasser eingelegt. Danach wurde die Folie mit destilliertem Wasser gewaschen und in einem Umlufttrockenschrank 5 h in 70°C warmer Luft erhitzt. Die Filmdicke betrug 30 bis 35 µm.

Eine Elementaranalyse des im Film enthaltenen Schwefels ergab 5,6 Gew.%, was einer Ausgangsmenge von 24 Gew.% Kaliumperoxodisulfat entsprechen würde.

Mit diesem Film wurde ein Löslichkeitstest nach dem oben beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Gewichtsabnahme nach einer Stunde in 130°C heißem N,N-Dimethylacetamid betrug 3 %.

Beispiel 6

Herstellen und Charakterisieren eines Films aus PBI -

15 Vernetzung während der Quellung in Phosphorsäure

12,0 g PBI gemäß Beispiel 1a wurden in 88,0 g DMAc in einem Druckreaktor (Büchi Miniclave, 200 ml) unter Rühren bei einer Temperatur von 200°C gelöst. Nach Filtration und Entgasung wurde die Lösung bei Raumtemperatur mittels eines Filmziehgeräts (0,4 mm Spalthöhe) auf eine Trägerfolie aus Polyethylenterephthalat (PET) mit einer Dicke von 0,175 mm (käuflich erhältlich unter dem Handelsnamen „Melinex O“ bei Pütz GmbH, Deutschland) aufgebracht. Nach Trocknung (jeweils 10 min bei 80°C, 100°C und 30 min bei 150°C) wurde der Film von der Trägerfolie getrennt.

25 Anschließend wurde er 24 h bei 25°C in eine wässrige Lösung aus 85 Gew.%iger ortho-Phosphorsäure mit 2 Gew.% Ammoniumperoxodisulfat eingelegt. Der gequollene Film wurde aus dem Säurebad entnommen, abgetrocknet und dann 3 h bei 150°C getrocknet.

Mit einer Probe dieses Films wurde ein Löslichkeitstest nach dem oben beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Gewichtsabnahme nach einer Stunde in 130°C heißem N,N-Dimethylacetamid

betrug 41 %. Die in der Lösung enthaltene extrahierte Phosphorsäure wurde durch Titration mit 0,25 mol/l NaOH bestimmt. Der Verbrauch an NaOH zeigte, dass die beim Löslichkeitstest beobachtete Gewichtsabnahme im Rahmen des Messfehlers von etwa 5% vollständig durch die Extraktion der Phosphorsäure erklärt wird. Der Hydrolyse-Test in 150°C heißer Phosphorsäure ergab, dass der Film zwar aufquillt, seine Form sonst aber beibehält.

Beispiel 7

10 Herstellen und Charakterisieren eines Films aus der PBI-Rohlösung - Vernetzung mit Persulfat in der PBI-Rohlösung

10,71 g 3,3'-Diaminobenzidin (0,05 mol) und 7,89 g Isophthalsäure (0,0475 mol) (Molverhältnis 1,053; Aminüberschuss) wurden in 70 g Polyphosphorsäure und 65 g ortho-Phosphorsäure (85%ig) eingerührt und in einen beheizbaren Reaktor eingefüllt, der mit Schutzgas Argon gespült wurde. Der Ansatz wurde auf 190°C (Manteltemperatur) erhitzt und 20 Stunden gerührt. Nach Abkühlung auf 50°C wurde eine Lösung von 1 g Kaliumperoxodisulfat in 5 g ortho-Phosphorsäure (85%ig) zugesetzt und nochmals eine Stunde gerührt. Der Ansatz wurde bei 50°C auf einer Glasplatte zu einem 120 µm dicken Film gerakelt und anschließend 2 Stunden bei 100°C getempert. Anschließend wurde die Polyphosphorsäure durch Lagerung an Luft bei 22°C und 50% relativer Feuchte hydrolysiert.

25 Aus einer Probe dieses Films wurde die Phosphorsäure wieder entfernt, um einen Löslichkeitstest nach dem oben beschriebenen Verfahren durchführen zu können. Dazu wurde die Probe zuerst in Wasser, dann in wässriger Na₂CO₃-Lösung und abschließend nochmals in Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Gewichtsabnahme nach einer Stunde in 130°C heißem N,N-Dimethylacetamid
30 betrug 5 %. Der Hydrolyse-Test in 150°C heißer Phosphorsäure

ergab, dass der Film zwar aufquillt, seine Form sonst aber beibehält.

Vergleichsbeispiel 1

5 10,0 g PBI nach Beispiel 1a wurden in 90,0 g DMAc in einem Druckreaktor (Büchi Miniclave, 200 ml) unter Rühren bei einer Temperatur von 200°C gelöst.

a) 50 mg 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile) wurde in 0,45 g DMAc gelöst. Diese Lösung wurde bei Raumtemperatur zu 5 g der
10 10%igen PBI-Lösung in DMAc zugegeben und gerührt. Nach Filtration und Entgasung wurde die Lösung bei Raumtemperatur mittels eines Filmziehgeräts (0,4 mm Spalthöhe) auf eine Trägerfolie aus PET (Melinex O, 0,175 mm) aufgebracht. Nach Trocknung (jeweils 10 min bei 80°C, 180 min bei 150°C) wurde der Film von
15 der Trägerfolie getrennt.

Mit diesem Film wurden ein Löslichkeitstest und ein Hydrolyse-Test nach den oben beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Gewichtsabnahme nach einer Stunde in 130°C heißem N,N-Dimethylacetamid betrug 39,4%. Beim Hydrolyse-Test in 150°C heißer
20 Phosphorsäure löste sich der Film auf.

b) 50 mg 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) wurde in 0,45 g DMAc gelöst. Diese Lösung wurde bei Raumtemperatur zu 5 g der 10%igen PBI-Lösung in DMAc zugegeben und gerührt. Nach Filtration und Entgasung wurde die Lösung bei Raumtemperatur mittels
25 eines Filmziehgeräts (0,4 mm Spalthöhe) auf eine Trägerfolie aus PET (Melinex O, 0,175 mm) aufgebracht. Nach Trocknung (jeweils 10 min bei 80°C, 180 min bei 150°C) wurde der Film von der Trägerfolie getrennt.

Mit diesem Film wurden ein Löslichkeitstest und ein Hydrolyse-
30 Test nach den oben beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Gewichtsabnahme nach einer Stunde in 130°C heißem N,N-Dimethyl-

acetamid betrug 52,6%. Beim Hydrolyse-Test in 150°C heißer Phosphorsäure löste sich der Film auf.

c) 50 mg Lauroylperoxid (LPO) wurde in 0,45 g Toluol gelöst. 0,1 g dieser Lösung wurde bei Raumtemperatur zu 5 g der 10%igen PBI-Lösung in DMAc zugegeben und gerührt. Nach Filtration und Entgasung wurde die Lösung bei Raumtemperatur mittels eines Filmziehgeräts (0,4 mm Spalthöhe) auf eine Trägerfolie aus PET (Melinex O, 0,175 mm) aufgebracht. Nach Trocknung (jeweils 10 min bei 80°C, 180 min bei 150°C) wurde der Film von der Trägerfolie getrennt.

Beim Löslichkeitstest in 130°C heißem N,N-Dimethylacetamid löste sich der Film vollständig auf.

d) 10,1 µl tert.-Butylhydroperoxid (5,5 M in Nonan) wurde bei Raumtemperatur zu 5 g der 10%igen PBI-Lösung in DMAc zugegeben und unter Stickstoff 6 Stunden bei 70°C gerührt. Danach wurde die Lösung in eine Glasschale gegeben und einen Tag bei 130°C und weitere 6 h bei 180°C im Vakuum getrocknet.

Der trockene Film wurde aus der Glasschale entnommen und es wurde ein Löslichkeitstest durchgeführt. Die Gewichtsabnahme nach einer Stunde in 130°C heißem N,N-Dimethylacetamid betrug 69%.

e) Nach Filtration und Entgasung wurde die Lösung bei Raumtemperatur mittels eines Filmziehgeräts (0,4 mm Spalthöhe) auf eine Trägerfolie aus PET (Melinex O, 0,175 mm) aufgebracht. Nach Trocknung (jeweils 10 min bei 80°C, 100°C und 30 min bei 150°C) wurde der Film von der Trägerfolie getrennt.

Anschließend wurde der Film 30 h bei 70°C in eine 3 Gew.%ige Lösung von Wasserstoffperoxid in Wasser mit 9 ppm FeCl₂ eingelegt. Danach wurde die Folie kurz in destilliertes Wasser eingetaucht und in einem Umlufttrockenschrank 5 h in 150°C warmer Luft getrocknet.

Beim anschließenden Löslichkeitstest in 130°C heißem N,N-Dimethylacetamid löste sich der Film nahezu vollständig auf. Nur 3 Gew.% der Probe blieb erhalten.

5 Vergleichsbeispiel 2

Herstellen und Charakterisieren eines Films aus PBI und Natriumsulfat in der Lösung

- 12,0 g PBI nach Beispiel 1a wurden in 88,0 g DMAc in einem Druckreaktor (Büchi Miniclave, 200 ml) unter Rühren bei einer Temperatur von 200°C gelöst. Nach Filtration und Entgasung wurde die Lösung bei Raumtemperatur mittels eines Filmziehgeräts (0,4 mm Spalthöhe) auf eine Trägerfolie aus PET (Melinex O, 0,175 mm) aufgebracht. Nach Trocknung (jeweils 10 min bei 80°C, 100°C und 30 min bei 150°C) wurde der Film von der Trägerfolie getrennt. Anschließend wurde er 5 h bei 50°C in eine 12 Gew.%ige Lösung von Natriumsulfat in Wasser eingelegt. Danach wurde die Folie mit destilliertem Wasser gewaschen und in einem Umlufttrockenschrank 5 h in 70°C warmer Luft erhitzt. Die Filmdicke betrug 30 bis 35 µm.
- Mit diesem Film wurde ein Löslichkeitstest nach dem oben beschriebenen Verfahren durchgeführt. Bei diesem Test löste sich der Film vollständig auf.

Vergleichsbeispiel 3

25 a) Herstellung von Polybenzimidazol mit Carbonsäure-Endgruppen

- 101,8 g 3,3'-Diaminobenzidin (0,475 mol) (käuflich erhältlich bei Sigma-Aldrich, Deutschland) und 83,7 g Isophthalsäure (0,5 mol) (Molverhältnis 0,95; Säureüberschuss) wurden in 2,0 kg Polyphosphorsäure eingerührt und in einen beheizbaren Reaktor (5 l) eingefüllt, der mit Schutzgas Argon gespült wurde. Der Ansatz wurde auf 190°C (Manteltemperatur) erhitzt und

20 Stunden gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gefällt, damit gewaschen und in 550 g einer 10 Gew.-%igen Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Danach wurde das Polybenzimidazol erneut mit Wasser gewaschen, abfiltriert, bei 130°C
5 im Vakuum getrocknet und mit einer elektrischen Mühle vermahlen. Die Ausbeute betrug 132,3 g.

Das so hergestellte Polybenzimidazol hatte eine inhärente Viskosität von 0,43 dl/g.

10 b) Herstellen und Charakterisieren eines vernetzten Films aus Polybenzimidazol mit Ammoniumperoxodisulfat

12,0 g PBI nach Beispiel 3a wurden in 88,0 g DMAc in einem Druckreaktor (Büchi Miniclave, 200 ml) unter Rühren bei einer Temperatur von 200°C gelöst. Nach Filtration und Entgasung wurde die Lösung bei Raumtemperatur mittels eines Filmziehgeräts
15 (0,4 mm Spalthöhe) auf eine Trägerfolie aus PET (Melinex O, 0,175 mm) aufgebracht. Nach Trocknung (jeweils 10 min bei 80°C, 100°C und 30 min bei 150°C) wurde der Film von der Trägerfolie getrennt.

Anschließend wurde der Film 5 h bei 50°C in eine 12 Gew.-%ige
20 Lösung von Ammoniumperoxodisulfat in Wasser eingelegt. Danach wurde die Folie mit destilliertem Wasser gewaschen und in einem Umlufttrockenschrank 5 h in 70°C warmer Luft erhitzt. Die Filmdicke betrug 30 bis 35 µm.

Mit diesem Film wurden ein Löslichkeitstest und ein Hydrolyse-
25 Test nach den oben beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Gewichtsabnahme nach einer Stunde in 130°C heißem N,N-Dimethylacetamid betrug 28%. Während des Hydrolyse-Tests in 150°C heißer Phosphorsäure löste sich der Film nach einigen Stunden vollständig auf.

Leitfähigkeit eines thermisch vernetzten Films

- a) 12,0 g Polybenzimidazol nach Beispiel 1a wurden in 88,0 g N,N-Dimethylacetamid (DMAc) in einem Druckreaktor (Büchi Miniclave, 200 ml) unter Rühren bei einer Temperatur von 200°C gelöst. Nach Filtration und Entgasung wurde die Lösung mittels eines Filmziehgeräts mit 0,4 mm Spalthöhe auf eine Trägerfolie aus Polyethylenterephthalat PET mit einer Dicke von 0,175 mm (käuflich erhältlich unter dem Handelsnamen „Melinex O“ bei Pütz GmbH, Deutschland) aufgebracht. Nach Trocknung (10 min bei 80°C, 10 min bei 100°C und 30 min bei 150°C) wurde der Film von der Trägerfolie getrennt. Anschließend wurde er in einem Umlufttrockenschrank 240 min in 300°C heißer Luft erhitzt. Die Filmdicke betrug 30 bis 35 µm. Mit diesem Film wurden ein Löslichkeitstest und ein Hydrolyse-Test nach den oben beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Gewichtsabnahme nach einer Stunde in 130°C heißem N,N-Dimethylacetamid betrug 1 %. Der Hydrolyse-Test in 150°C heißer Phosphorsäure ergab, dass der Film zwar aufquillt, seine Form sonst aber beibehält.
- b) Von einem Stück (6 x 6 cm²) des in Vergleichsbeispiel 4a hergestellten Films wurde das Gewicht und die Dicke bestimmt. Anschließend wurde das Filmstück in eine Petrischale gelegt, mit 85 Gew.-%iger Phosphorsäure in Wasser in der Petrischale überschichtet und 30 min bei 150°C in einem Trockenschrank erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Film entnommen und mit Papiertüchern abgewischt. Von dem gequollenen Film wurden wieder das Gewicht und die Dicke bestimmt. Er hatte das 6-fache seines Gewichts aufgenommen. Der Dotierungsgrad (Massenzunahme bezogen auf das Gewicht der gequollenen Membran) betrug 86 Gew.-%.
- c) Ein Stück (20 x 10 mm²) der oben unter a) hergestellten, gequollenen Membran wurde in eine 4-Punkt-Leitfähigkeitsmesszelle (erhältlich unter der Bezeichnung „Typ BT110“ der Fa. BakkTech LLC, USA) eingelegt und in einem Umluftofen auf 150°C aufge-

heitzt. Mittels eines Impedanzanalysators (erhältlich unter der Bezeichnung „Modell IM6ex“ der Fa. Zahner-Elektrik, Deutschland) wurde die Membranimpedanz bestimmt. Mit der Probengeometrie (Dicke, Fläche) erhält man daraus eine Membranleitfähigkeit von 5 S/m bei 150°C. Dieser Wert ist deutlich geringer als die in Beispiel 2b gemessene Leitfähigkeit, obwohl der Dotierungsgrad dieser Membran höher ist und die Leitfähigkeit mit dem Gehalt an Phosphorsäure ansteigt.

Patentansprüche

1. Polymere auf der Basis von Polyazolen erhältlich durch Umsetzung von Polyazolen, die mindestens eine Aminogruppe enthalten, deren Stickstoff nicht ringbildendes Element eines aromatischen Rings ist, mit Persulfat, die in Bezug auf ihren Polyazolgehalt bei 130°C und 1000 hPa in N,N-Dimethylacetamid 0 bis 20 Gew.-% löslich sind.
- 10 2. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Bezug auf ihren Polyazolgehalt bei 130°C und 1000 hPa in N,N-Dimethylacetamid 0 bis 10 Gew.-% löslich sind.
- 15 3. Polymere gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Schwefelgehalt von 0,1 bis 30 Gew.-% haben.
4. Verfahren zur Herstellung der Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, bei dem Polyazole (A), die mindestens eine Aminogruppe enthalten, deren Stickstoff nicht ringbildendes Element eines aromatischen Rings ist, mit einem Persulfatreagenz (B) zur Reaktion gebracht werden.
- 20 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polyazolen (A) um Polybenzimidazole handelt.
- 25 6. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Persulfatreagenzien (B) um Ammoniumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat und Kaliumperoxodisulfat sowie deren Abmischungen handelt.

7. Polymerelektrolytmembranen aus Polymeren auf der Basis von Polyazolen erhältlich durch Umsetzung von Polyazolen, die mindestens eine Aminogruppe enthalten, deren Stickstoff nicht ringbildendes Element eines aromatischen Rings ist, mit Persulfat, die in Bezug auf ihren Polyazolgehalt bei 130°C und 1000 hPa in N,N-Dimethylacetamid 0 bis 20 Gew.-% löslich sind.

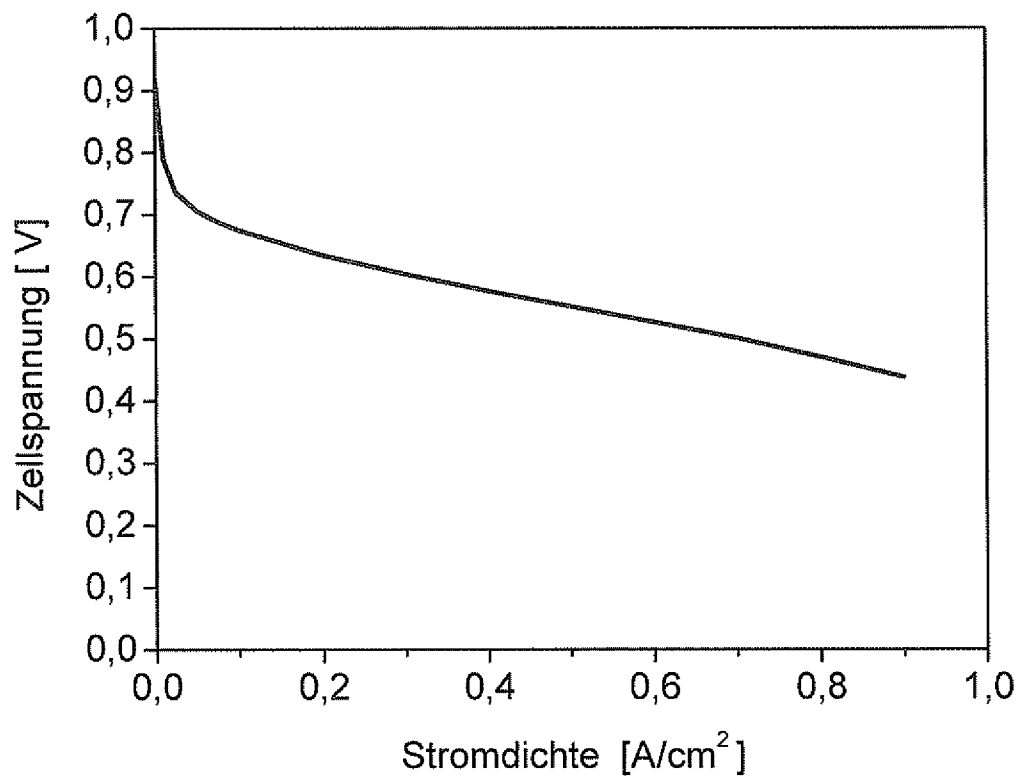
8. Verfahren zur Herstellung von Polymerelektrolytmembranen, dadurch gekennzeichnet, dass Polyazole (A) mit Persulfatreagenzien (B) zur Reaktion gebracht werden und anschließend in einem Dotierschritt mit einer starken Säure dotiert werden.

9. Verwendung der Polymerelektrolytmembranen gemäß Anspruch 7 bzw. hergestellt gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für Brennstoffzellen oder Elektrolysezellen.

10. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Polymerelektrolytmembran gemäß Anspruch 7 bzw. hergestellt gemäß Anspruch 8.

11. Verwendung der Polymerfilme gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 bzw. hergestellt gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6 als semipermeable Membran zur Trennung von Flüssigkeiten und Gasen.

Abbildung 1: Polarisationskurve der Membran-Elektroden-Einheit in der Brennstoffzelle



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/056531

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G73/18
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/031554 A1 (BASF FUEL CELL GMBH [DE]; UENSAL OEMER [DE]; WEBER MATHIAS [DE]; CHRIS) 20 March 2008 (2008-03-20) page 32, line 27; claims; examples -----	1-11
A	CHANG Z ET AL: "Chemical oxidative degradation of Polybenzimidazole in simulated environment of fuel cells", POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, BARKING, GB, vol. 94, no. 8, 1 August 2009 (2009-08-01), pages 1206-1212, XP026155444, ISSN: 0141-3910, DOI: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2009.04.026 [retrieved on 2009-05-03] the whole document -----	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2012

Date of mailing of the international search report

22/06/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

West, Nuki

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/056531

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2008031554	A1	20-03-2008	CA 2661934 A1	20-03-2008
			CN 101516483 A	26-08-2009
			DE 102006042760 A1	27-03-2008
			EP 2069056 A1	17-06-2009
			JP 2010503182 A	28-01-2010
			KR 20090051187 A	21-05-2009
			RU 2009113469 A	20-10-2010
			US 2010181697 A1	22-07-2010
			WO 2008031554 A1	20-03-2008

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G73/18
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/031554 A1 (BASF FUEL CELL GMBH [DE]; UENSAL OEMER [DE]; WEBER MATHIAS [DE]; CHRIS) 20. März 2008 (2008-03-20) Seite 32, Zeile 27; Ansprüche; Beispiele -----	1-11
A	CHANG Z ET AL: "Chemical oxidative degradation of Polybenzimidazole in simulated environment of fuel cells", POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, BARKING, GB, Bd. 94, Nr. 8, 1. August 2009 (2009-08-01) , Seiten 1206-1212, XP026155444, ISSN: 0141-3910, DOI: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2009.04.026 [gefunden am 2009-05-03] das ganze Dokument -----	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Juni 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/06/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

West, Nuki

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/056531

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008031554 A1	20-03-2008	CA 2661934 A1	20-03-2008
		CN 101516483 A	26-08-2009
		DE 102006042760 A1	27-03-2008
		EP 2069056 A1	17-06-2009
		JP 2010503182 A	28-01-2010
		KR 20090051187 A	21-05-2009
		RU 2009113469 A	20-10-2010
		US 2010181697 A1	22-07-2010
		WO 2008031554 A1	20-03-2008
