



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 16 715 T2** 2005.04.21

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 973 809 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 16 715.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CA99/00078**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 902 478.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/038897**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.01.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **05.08.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.01.2000**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **28.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.04.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08F 8/44**  
**C08G 81/00, C08G 85/00, C08J 5/22**

(30) Unionspriorität:

<b>2228467</b>	<b>30.01.1998</b>	<b>CA</b>
<b>2236197</b>	<b>28.04.1998</b>	<b>CA</b>

(73) Patentinhaber:

**Hydro-Québec, Montréal, Québec, CA**

(74) Vertreter:

**Witte, Weller & Partner, 70178 Stuttgart**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT**

(72) Erfinder:

**MICHOT, Christophe, F-38000 Grenoble, FR;**  
**ARMAND, Michel, Montreal, CA**

(54) Bezeichnung: **VERNETZTE SULFONIERTE POLYMERE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DAVON**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

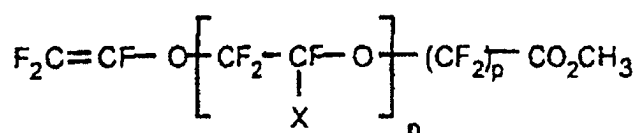
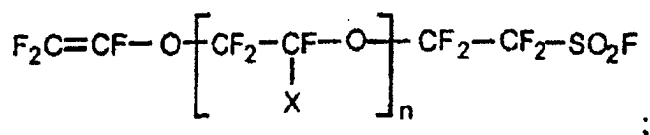
## Beschreibung

## TECHNISCHES GEBIET

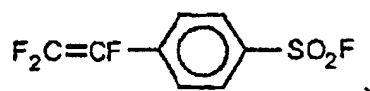
**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Ionenaustauscherharze vom kationischen Typ, insbesondere in Form von Membranen, die vorzugsweise teil- oder perfluoriert sind und insbesondere bei elektrochemischen Anwendungen, wie Brennstoffzellen, Chloralkaliverfahren, Elektrodialyse, Ozonproduktion, Sensoren usw., oder anderen Anwendungen in Zusammenhang mit der Dissoziation von an der Membran fixierten anionischen Zentren, wie Heterogenkatalyse in der organischen Chemie, verwendet werden.

## STAND DER TECHNIK

**[0002]** Aufgrund ihrer chemischen Inertheit werden teil- oder perfluorierte Ionenaustauschermembranen normalerweise bei Chloralkaliverfahren oder Wasserstoff- oder Methanol-Brennstoffzellen eingesetzt. Derartige Membranen sind im Handel unter Bezeichnungen wie Nafion<sup>TM</sup>, Flemion<sup>TM</sup> und Dow<sup>TM</sup> erhältlich. Andere, ähnliche Membranen werden von Ballard Inc. in der Anmeldung WO 97/25369 vorgeschlagen, in der Copolymere von Tetrafluorethylen und Perfluorvinylethern oder Trifluorvinylstyrol beschrieben werden. Die aktiven Monomere, aus denen diese Copolymere erhalten werden, tragen chemische Funktionen, bei denen es sich um Vorläufer für ionische Gruppen vom Sulfonat- oder Carboxylattyp handelt. Beispiele für diese Vorläufer sind:



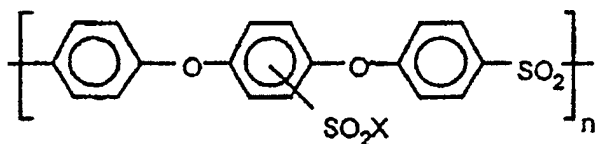
oder



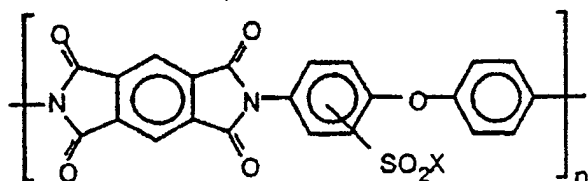
worin

- X für F, Cl oder CF<sub>3</sub> steht;
- n für 0 bis 10 inklusive steht und
- p für 1 oder 2 steht.

**[0003]** Aromatische Polymere vom Typ sulfoniertes Polyimid oder sulfoniertes Polyethersulfon sind auch schon in Betracht gezogen worden, beispielsweise



oder



**[0004]** Nach der Herstellung wird das die obigen Vorläufer enthaltende Copolymer geformt, beispielsweise zu einer Folie, und dann durch Hydrolyse zur Ausbildung der Spezies vom Sulfonat- oder Carboxylattyp in die ionische Form umgewandelt. Beispiele für mit den Sulfonat- und Carboxylat-Anionen assoziierte Kationen sind Protonen, Alkalimetallkationen (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>); Erdalkalimetallkationen (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>); Übergangsmetallkati-

onen ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ );  $\text{Al}^{3+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ; Seltenerdmetallkationen ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ); organische Kationen vom "Onium"-Typ, wie Oxonium, Ammonium, Pyridinium, Guanidinium, Amidinium, Sulfonium, Phosphonium, wobei diese organischen Kationen gegebenenfalls durch einen oder mehrere organische Reste substituiert sind; Organometallkationen wie Metallocenium, Arenmetallocenium, Alkylsilyl, Alkylgermanyl oder Alkylzinn.

**[0005]** Derartige Membranen sind jedoch mit mehreren bedeutenden Nachteilen behaftet.

A) Die die Membran bildenden Copolymere sind zwar in ihrer ionischen Form unlöslich, die Membran hat aber keine gute Maßhaltigkeit und schwillt in Wasser oder polaren Lösungsmitteln in beträchtlichem Maße an. Diese Copolymere bilden nur dann inverse Micellen, wenn man sie in einem speziellen Wasser-Alkohol-Gemisch auf hohe Temperatur erhitzt, was nach Eindampfen die Herstellung eines Films erlaubt. Dieser erneut in eine feste Form gebrachte Film hat jedoch keine guten mechanischen Eigenschaften.

B) Bei Tetrafluorethylen (TFE) handelt es sich um ein Produkt, dessen Handhabung sehr gefährlich ist, da es unter Druck polymerisiert wird und insbesondere in Gegenwart von Sauerstoff zu unkontrollierten Reaktionen führen kann. Aufgrund des Siedepunkts- und Polaritätsunterschieds zwischen den beiden das Copolymer bildenden Monomeren ist es schwierig, ein dem Zudosierungsanteil jedes Monomers entsprechendes statistisches Copolymer zu erhalten.

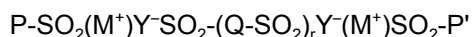
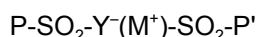
C) Ionische Gruppen in hoher Konzentration an der Kette haben die Tendenz, das Copolymer zu solubilisieren. Zur Verhinderung dieses Phänomens hält man die Konzentration an ionischen Gruppen gering, indem man eine große Molfraktion an TFE-Monomeren zusetzt und/oder die Sekundärketten ( $n > 1$ ) verlängert, wodurch die Konzentration an Gruppen mit austauschbaren Ionen weniger als 1 Milliäquivalent pro Gramm beträgt. Infolgedessen ist die Leitfähigkeit verhältnismäßig gering und sehr empfindlich gegenüber dem Wassergehalt der Membran, insbesondere wenn letztere für Anwendungen in einer Brennstoffzelle angesäuert wird.

D) Die Sauerstoff- und Methanolpenetration durch die Membran ist hoch, da der Perfluorkohlenstoff-Teil des Polymers eine leichte Diffusion von molekularen Spezies zulässt, die an der Gegenelektrode chemisch reagieren und eine Senkung des Faraday-Wirkungsgrads verursachen, insbesondere in Methanol-Brennstoffzellen.

**[0006]** Nichtfluorierte Systeme, wie sulfonierte Polyimide oder sulfonierte Polyethersulfone, sind mit den gleichen Nachteilen behaftet, da ein Kompromiß zwischen der Ladungsdichte und damit der Leitfähigkeit und der Löslichkeit oder übermäßigen Anschwellung geschlossen werden muß.

#### KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

**[0007]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein sulfoniertes Polymer mit teilweise oder vollständig vernetzten Sulfonylgruppen, bei dem zumindest ein Teil der Vernetzungsbindungen eine ionische Ladung trägt. Im einzelnen sind die Vernetzungsbindungen folgender Art:



worin

- P und P' gleich oder verschieden sind und Teil einer Polymerkette sind;
- Y für N oder CR, worin R H, CN, F,  $\text{SO}_2\text{R}^3$ , gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_{1-20}$ -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_{1-20}$ -Aryl oder gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_{1-20}$ -Alkylen, wobei der Substituent unter den Halogenen und  $\text{SO}_2\text{R}$  ausgewählt ist, bedeutet, steht;
- $\text{R}^3$  für F, gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_{1-20}$ -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_{1-20}$ -Aryl oder gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_{1-20}$ -Alkylen, worin der Substituent ein oder mehrere Halogene umfaßt, steht;
- $\text{M}^+$  für ein anorganisches oder organisches Kation steht;
- Q für einen zweiwertigen  $\text{C}_{1-20}$ -Alkyl-,  $\text{C}_{1-20}$ -Oxaalkyl-,  $\text{C}_{1-20}$ -Azaalkyl-,  $\text{C}_{1-20}$ -Thiaalkyl-,  $\text{C}_{1-20}$ -Aryl- oder  $\text{C}_{1-20}$ -Alkylarylrest, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogene substituiert sein kann, steht und
- r gleich 0 oder 1 ist.

**[0008]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform steht  $\text{M}^+$  für ein Proton, ein Kation eines Metalls, ein Organometallkation oder ein gegebenenfalls durch einen oder mehrere organische Reste, die für

- ein Proton, Alkyl-, Alkenyl-, Oxaalkyl-, Oxaalkenyl-, Azaalkyl-, Azaalkenyl-, Thiaalkyl-, Thiaalkenyl-, Dialkylazo-, gegebenenfalls hydrolysierbare Silaalkyl- oder gegebenenfalls hydrolysierbare Silaalkenylreste, die linear, verzweigt oder cyclisch sein können und 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten;
- cyclische oder heterocyclische aliphatische Reste mit 4 bis 26 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls

mindestens eine Seitenkette, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel, enthält, enthalten;

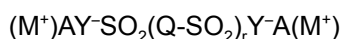
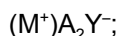
– Aryl-, Aralkyl-, Alkylaryl- und Alkenylarylreste mit 5 bis 26 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls im aromatischen Kern oder in einem Substituenten ein oder mehrere Heteroatome enthalten;

stehen, substituiertes organisches Kation.

**[0009]** Bei dem Metall handelt es sich vorzugsweise um ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall, ein Seltenerdmetall oder ein Übergangsmetall; bei dem Organometallkation handelt es sich um ein Metallocenium-, ein Arenmetallocenium-, ein Alkylsilyl-, ein Alkylgermanyl- oder ein Alkylzinnkation, und bei dem organischen Kation handelt es sich um eine Gruppe  $R''O^+$  (Onium),  $NR'''$  (Ammonium),  $R''C(NHR'')_2^+$  (Amidinium),  $C(NHR'')_3^+$  (Guanidinium),  $C_5R''N^+$  (Pyridinium),  $C_3R''N_2^+$  (Imidazolium),  $C_2R''N_3^+$  (Triazolium),  $C_3R''N_2^+$  (Imidazolinium),  $SR'''$  (Sulfonium),  $PR'''$  (Phosphonium),  $IR'''$  (Iodonium) oder  $(C_6R'')_3C^+$  (Carbonium), worin  $R''$  als organischer Rest gemäß obiger Definition definiert ist und für den Fall, daß ein organisches Kation mindestens zwei von H verschiedene Reste  $R''$  enthält, diese Reste miteinander einen gegebenenfalls aromatischen Ring bilden können, der gegebenenfalls das die kationische Ladung tragende Zentrum umgeben kann.

**[0010]** Nach einer anderen bevorzugten Ausgestaltung sind der zweiwertige Rest Q und das sulfonierte Polymer teil- oder perfluoriert.

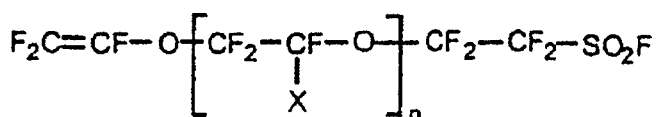
**[0011]** Die vorliegende Erfindung umfaßt auch ein Verfahren zur Vernetzung von Sulfonylgruppen eines sulfonierten Polymers, bei dem zumindest ein Teil der Vernetzungsbindungen eine ionische Ladung trägt, bei dem man das Polymer mit einem Vernetzungsmittel in Berührung bringt, wobei 2 Sulfonylgruppen benachbarter Polymerketten zu den Vernetzungsbindungen reagieren. Die bevorzugten Vernetzer haben die Formel:



worin Y, Q und M die oben angegebene Bedeutung besitzen und A für  $Si(R'_3)$ ,  $Ge(R'_3)$  oder  $Sn(R'_3)$ , worin  $R'_3C_{1-18}$ -Alkyl bedeutet, steht.

#### NÄHERE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

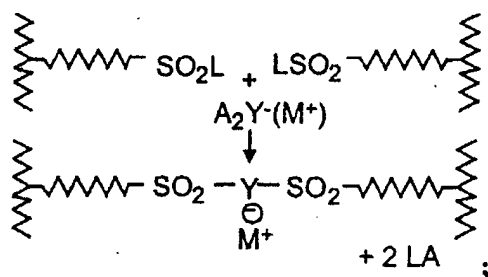
**[0012]** Perfluorierte Polymere können bekanntlich aufgrund der leichten Eliminierung von Fluoridionen und der sterischen Hinderung der perfluorierten Ketten in der Regel nicht nach herkömmlicherweise für nichtfluorierte Polymere angewandten Methoden vernetzt werden. Die vorliegende Erfindung beschreibt jedoch eine neue allgemeine Methode zur Bildung von Vernetzungen, d. h. Bindungen zwischen Sulfonylgruppen, die an benachbarte Polymerketten gebunden sind, einschließlich solchen mit perfluoriertem Gerüst, beispielsweise denjenigen, die sich von dem Monomer (I) ableiten, und Copolymeren davon:



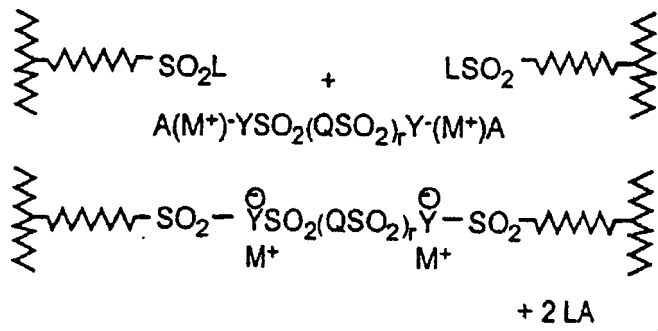
I

**[0013]** Vorteilhafterweise kann die Vernetzung mit dem Polymer in Form eines nichtionischen Polymervorläufers, aber nach dem Bringen in die gewünschte Form durchgeführt werden. So erhält man Material mit viel besserer mechanischer Festigkeit. Die vorliegende Erfindung betrifft auch das Formen des vernetzten Polymers zu einer Membran oder zu Hohlfasern (im folgenden „Membranen“) zur Verwendung in einer Brennstoffzelle, in einer Wasserelektrolysezelle, bei einem Chloralkaliverfahren, bei der Elektrosynthese, bei der Wasserbehandlung und bei der Herstellung von Ozon. Teil der Erfindung ist auch die Verwendung der vernetzten Polymere als Katalysatoren für bestimmte chemische Reaktionen dank der starken Dissoziation der durch die Vernetzungsmethode eingeführten ionischen Gruppen und der Unlöslichkeit der Polymerkette.

**[0014]** Die Bildung stabiler Vernetzungen erfolgt durch eine Reaktion zwischen zwei  $-SO_2L$ -Gruppen benachbarter Polymerketten. Die Reaktion wird durch einen Vernetzer initiiert und führt zur Bildung von Derivaten der folgenden Formeln:



oder

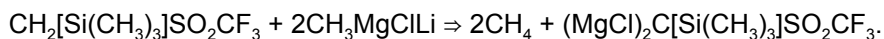
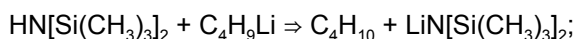


worin r, M, Y und Q die oben angegebenen Bedeutungen besitzen;

- A für M, Si(R')<sub>3</sub>, Ge(R')<sub>3</sub> oder Sn(R')<sub>3</sub>, worin R' C<sub>1-18</sub>-Alkyl bedeutet, steht und
- L für eine labile Gruppe, wie ein Halogen (F, Cl, Br), einen elektrophilen N-Imidazolyl- oder N-Triazolylheterocyclus oder R<sup>2</sup>SO<sub>3</sub>, worin R<sup>2</sup> einen organischen Rest gemäß obiger Definition bedeutet, steht.

**[0015]** Das Kation M<sup>+</sup> kann zur Erhöhung seiner Löslichkeit und/oder seiner Reaktivität solvatisiert oder komplexiert sein. Wenn es sich beispielsweise bei M um ein Proton handelt, kann man letzteres mit einer tertiären Base mit stark nucleophilem Charakter, wie Triethylamin, Dimethylaminopyridin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, oder in Form des tert.-Butylrests, der sich leicht in ein Proton und CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> spalten läßt, komplexieren. Wenn es sich bei M um ein Metallion handelt, kann man letzteres durch Oligoethylenglykoldialkylether oder methylierte Oligoethylendiamine solvatisieren.

**[0016]** Bei einer Variante kann der Vernetzer A<sub>2</sub>Y<sup>−</sup>(M<sup>+</sup>) in situ in Gegenwart einer starken Base gebildet werden, beispielsweise in Gegenwart einer metallorganischen Base oder eines Metaldialkylamins, wie Lithiumdiisopropylamid, die mit den an den Rest Y gebundenen labilen Protonen folgendermaßen reagieren:

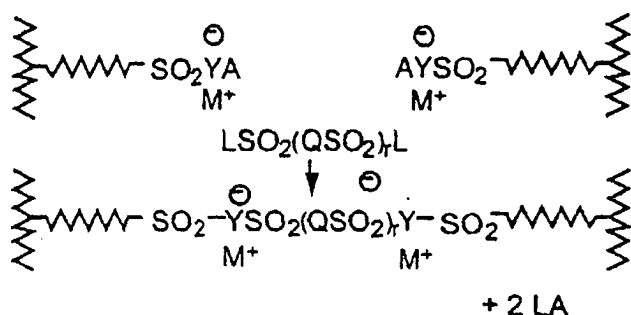


**[0017]** Bevorzugte metallorganische Vernetzer sind u. a. Organolithium-, Organomagnesium- und Organoaluminiumverbindungen, die im Fall von Y = CR auch als Kohlenstoffquelle dienen, und Metallamide und -nitride als Stickstoffquelle im Fall von Y = N.

**[0018]** Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die Vernetzer negativ geladene Spezies erzeugen, die an Sulfonylgruppen der Polymere gebunden sind und als Brücken zwischen benachbarten Polymerketten verwendet werden. Sulfonylimidgruppen und Di- oder Trisulfonylmethangruppen sind bekanntlich in den meisten Medien starke Elektrolyte, so daß die Vernetzungsreaktion neben der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften keine nachteiligen Auswirkungen auf die Leitfähigkeit hat. Letztere wird sogar oft erhöht.

**[0019]** Die folgenden Verbindungen sind Beispiele für bevorzugte ionogene, d. h. ionische Gruppen bildende, Vernetzer, wenn L sich an der Polymerkette befindet: Li<sub>3</sub>N; C<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>; [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NLi (oder Na oder K); NH<sub>3</sub> + 3DABCO; CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>C[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si][Li(TMEDA)]<sub>2</sub>; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> + 3TEA; NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> + 4TEA; [[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si](Li)N]<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>; [(TMEDA)(Mg)N]<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub>Li; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al; NH<sub>2</sub>Li (oder Na oder K); [[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](Li)NSO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>; [Li[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]NSO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>; [(Li)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]NSO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> und [Li[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]NSO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O, worin TEA = Triethylamin; TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin; DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.

**[0020]** Alternativ dazu kann die Vernetzungsreaktion stattfinden, wenn sich die Gruppe Y bereits am Vorläufer des Polymers befindet, beispielsweise im Fall eines substituierten Amids. In diesem Fall sieht das allgemeine Schema folgendermaßen aus:



**[0021]** Die folgenden Verbindungen sind Beispiele für bevorzugte ionogene Vernetzer, wenn L sich am Reagens befindet:  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 3\text{DABCO}$ ;  $\text{SO}_2(\text{imidazol})_2$ ;  $[\text{FSO}_2\text{CF}_2]_2 + 3\text{TEA}$ ;  $(\text{ClSO}_2\text{CF}_2)\text{CF}_2 + 3\text{DABCO}$  und  $(\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_1)_2\text{O} + 3\text{DABCO}$ .

**[0022]** An der Vernetzungsreaktion können alle Sulfonylgruppen oder nur ein Teil davon beteiligt sein. Die Vernetzungsreagentien können gemäß verschiedenen, dem Fachmann gut bekannten Methoden zugegeben oder verwendet werden. Vorteilhafterweise bringt man das Polymer vor der Vernetzung in die gewünschte Form, beispielsweise in Membran- oder Hohlfaserform, und taucht das Material in eine Lösung des Vernetzers in einem oder mehreren, die Kupplungsreaktion begünstigenden Lösungsmitteln ein oder bedeckt es damit. Bei den bevorzugten Lösungsmitteln handelt es sich um Polyhalogenkohlenwasserstoffe, Tetrahydrofuran (THF), Glymes, tertiäre Alkylamide, wie Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Tetramethylharnstoff und cyclische Analoge davon, N-Alkylimidazole und Tetraalkylsulfamide. Der gewünschte Vernetzungsgrad kann durch verschiedene Faktoren gesteuert werden, wie die Zeit des Eintauchens in das den Vernetzer enthaltende Lösungsmittel, die Temperatur des Lösungsmittels, die Vernetzerkonzentration im Lösungsmittel oder eine Kombination dieser Faktoren. Diese Parameter werden vorzugsweise so eingestellt, daß sich die gewünschten Eigenschaften in relativ kurzer Zeit zwischen einigen Sekunden bis etwa zehn Stunden ergibt, und die Temperaturen werden im Bereich von  $-10^\circ\text{C}$  bis  $250^\circ\text{C}$  so gewählt, daß sie mit den üblichen Lösungsmitteln vereinbar sind. Im Vergleich dazu dauert die Hydrolyse einer Nafion®-Membran bei herkömmlichen Dicken mehr als 24 Stunden.

**[0023]** Alternativ dazu wird ein zu formender Polymerlatex vorzugsweise in Gegenwart von Fluiden, bei denen es sich nicht um Lösungsmittel handelt, wie gewöhnlichen oder fluorierten Kohlenwasserstoffen, mit dem Vernetzer in fester Form vermischt, wonach die Mischung heiß gepreßt oder kalandriert wird. Diese Methode eignet sich gut für dünne Membranen und liefert eine hohe Produktivität, wenngleich die resultierende Membran möglicherweise weniger homogen ist. Vor der Vernetzungsreaktion können den Polymeren zur Verstärkung der Struktur Verstärkungsmittel, wie organische oder anorganische Füllstoffe, wie Pulver, gewebte oder ungewebte Fasern oder Filamente, zugesetzt werden. Außerdem können porositätsbildende Mittel (Porenbildner) eingearbeitet werden, wenn eine Vergrößerung der Oberflächen für den Austausch mit externen Fluiden wünschenswert ist (im Fall der Katalyse).

**[0024]** Wenn nur ein Teil der die Polymerketten verbrückenden Bindungen erforderlich ist, können die restlichen  $\text{SO}_2\text{Y}$ -Gruppen auf herkömmliche Art und Weise durch alkalische Hydrolyse zur Sulfonatform hydrolysiert werden. Alternativ dazu können nach einer bevorzugten Ausführungsform die Sulfonatgruppe  $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$  und die nicht vernetzten Gruppen  $-\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}_\text{F}^-\text{M}^+$  oder  $-\text{SO}_2\text{C(R)}\text{SO}_2\text{R}_\text{F}^-\text{M}^+$ , worin  $\text{R}_\text{F}$  für einen organischen, vorzugsweise halogenierten, insbesondere fluorierten Rest steht, unter den gleichen Bedingungen wie bei den Vernetzungsreaktionen ausgehend von nicht vernetzenden ionogenen Mitteln, wie  $\text{M}[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]$ ,  $\text{M}[(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}_2\text{R}_\text{F}]$  oder  $[\text{M}(\text{CH}_3)_3\text{SiC(R)}\text{SO}_2\text{R}_\text{F}]$  oder einem anderen Mittel, das zur Einführung von  $-\text{NSO}_2\text{R}_\text{F}$ - oder  $\text{C(R)}\text{SO}_2\text{R}_\text{F}$ -Gruppen unter Substitution von Y befähigt ist, erhalten werden. Es kann von Vorteil sein, die Membran nacheinander mit dem Vernetzer und danach mit dem nicht vernetzenden ionogenen Mittel zu behandeln. Alternativ dazu werden der Vernetzer und das nicht vernetzende ionogene Mittel in vorgegebenen Konzentrationen in einem Lösungsmittel gelöst, so daß sie gleichzeitig reagieren.

**[0025]** Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene vernetzte Polymer kann leicht von den flüchtigen Nebenprodukten der Reaktion, wie  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  oder  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ , abgetrennt werden. Alternativ dazu kann man das vernetzte Polymer mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, in dem es unlöslich ist, waschen. Außerdem kann man nach dem Fachmann gut bekannten, her-

kömmlichen Methoden, wie beispielsweise durch Ionenaustausch oder Elektrophorese, das bei der Vernetzungsreaktion erhaltene und/oder aus dem nicht vernetzenden ionigen Mittel stammende Kation  $M^+$  gegen das für die Endanwendung gewünschte Kation austauschen.

**[0026]** Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, aber deren Schutzbereich in keiner Weise einschränken.

#### Beispiel 1

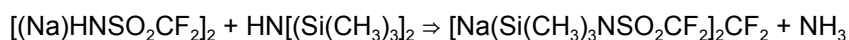
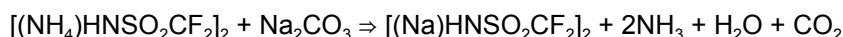
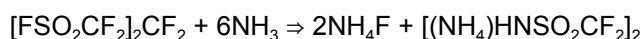
**[0027]** 15 g pulverförmiges Polyethersulfon werden mit 11 g Chlorsulfonsäure in 75 ml 1,2-Dichlorethan sulfoniert. Die Sulfonsäuregruppenkonzentration erreicht 0,47  $SO_3H$ -Einheiten pro aromatischem Kern. Die  $SO_3H$ -Gruppen werden durch Einwirkung eines Überschusses von Chlordimethylaluminiumchlorid in DMF in  $SO_2Cl$ -Gruppen umgewandelt. Das pulverförmige Polymer wird abfiltriert, dann mit wasserfreiem Acetonitril gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Unter wasserfreier Atmosphäre wird das Polymer in chlorsulfonierter Form durch Pressen und Kalandrieren bei 150°C zu einem Film geformt. Ein Film mit einer Dicke von 50 Mikrometer wird in Quadrate mit einer Seitenlänge von 4 cm geschnitten und in eine Lösung von 0,6 g des lithiierten Derivats von Hexamethyldisilazan  $Li[N(Si(CH_3)_3)_2]$  in 50 ml Dimethylethylenharnstoff (DMEU) getaucht. Das Polymer wird unter diesen Bedingungen unter Trockenargonatmosphäre über einen Zeitraum von 1 Stunde bei 110°C behandelt. Die Membran wird aus dem Reaktionsmedium entnommen, mit THF abgespült und unter Argon über einen Zeitraum von 24 Stunden bei 25°C mit einem Überschuß von Lithiumtrimethylsilanolat (1 g) in 50 ml 1,2-Dimethoxyethan behandelt. Die Membran wird mehrmals mit destilliertem Wasser abgespült, wonach die Metallionen in einem Soxhlet-Extraktor mit einer Lösung von Salzsäure in der azeotropen Konzentration in Wasser (d. h. 20,2 Gew.-%) gegen Protonen ausgetauscht wurden. Die so erhaltene Membran hat eine Leitfähigkeit von mehr als  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  bei 25°C und 95% relativer Feuchte. 24% der Sulfonylgruppen sind an der Bildung der Imidbrücken beteiligt, und die Membran zeigt keine merklichen Abmessungsvariationen in den verschiedenen getesteten Lösungsmitteln, in diesem Fall Wasser, Methanol, Ethanol, Acetonitril und Propylencarbonat.

#### Beispiel 2

**[0028]** Eine handelsübliche Membran aus Nafion® 117 mit einer Dicke von 175 µm in Form des Lithiumsalzes wird getrocknet und Streifen mit einer Seitenlänge von 4 cm × 10 cm geschnitten. Die spiralförmig gewickelte Membran wird mit 2 g Dimethylaminoschwefeltrifluorid  $(CH_3)_2NSF_3$  in 50 ml THF unter Rückfluß behandelt und dann abgespült. Das jetzt sulfonierte Gruppen in Form von  $SO_2F$  enthaltende Polymer wird in eine Lösung von 60 mg des Natriumsalzes von Hexamethyldisilazan in 20 ml Diglyme eingetaucht und unter Argon zum Rückfluß gebracht. Nach 3 Stunden wird die Membran aus dem Reaktionsmedium genommen, mit THF gewaschen und dann mit einer Lösung von 500 mg Natriumtrimethylsilanolat in dem gleichen Lösungsmittel behandelt. Nach 48 Stunden wird die Membran mit Wasser und Ethanol gewaschen und durch mehrmaliges aufeinanderfolgendes Eintauchen in eine 2 M Salpetersäurelösung bei 60°C in das Hydroniumsalz umgewandelt. Gemäß hochauflösendem Feststoff-NMR liegen 32% der Sulfonylgruppen der Membran in Form von Sulfonimid und 78% in Form von Sulfonat vor. Die Volumenzunahme der Membran in Gegenwart von Wasser oder Methanol beim Eintauchen in diese Lösungsmittel, auch am Siedepunkt, ist kleiner als 10%.

#### Beispiel 3

**[0029]** Ein Copolymer von Tetrafluorethylen und Perfluorvinylöxyethansulfonylfluorid mit 35 Mol-% sulfoniertem Monomer wird durch Heißkalandrieren zu einem Film mit einer Dicke von 20 Mikron geformt. Die Verbindung  $[Na(Si(CH_3)_3NSO_2CF_2)_2CF_2]$  wird aus Hexafluorpropan-1,3-disulfonsäurefluorid nach der folgenden Reaktionssequenz hergestellt:



**[0030]** 10 quadratische, 10 cm × 10 cm große Stücke dieser Membran werden durch Polypropylengitter getrennt in ein Glasgefäß eingebracht und mit einer Lösung von 600 mg des Dinatriumderivats von Sulfamid in 50 ml Diglyme bedeckt. Die Reaktionsmischung wird unter Argon 4 Stunden auf 125°C erhitzt. Dann werden die Membranen in eine Lösung von 1 g Lithiumhydroxid LiOH in 50 ml Methanol getaucht, und die restlichen

SO<sub>2</sub>F-Gruppen werden über einen Zeitraum von 4 Stunden bei 50°C zu Sulfonatgruppen hydrolysiert. Die vernetzte Membran wird mit entionisiertem Wasser gewaschen, wonach die Natriumionen mit 2 M Salpetersäure gegen Protonen ausgetauscht werden. Nach Spülen mit entionisiertem Wasser wird die Membran an der Luft aufbewahrt.

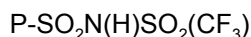
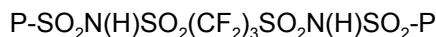
**[0031]** Ganz analog kann man als Vorläufer des Verbrückungsmittels anstelle des Hexafluorpropan-1,3-disulfonsäurefluorids auch die Verbindungen [FSO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O, [FSO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O und [ClSO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> verwenden.

#### Beispiel 4

**[0032]** Die 20-µm-Membran aus dem Copolymer von Tetrafluorethylen und Perfluorvinyläthylsulfonfluorid aus Beispiel 3 wird mit einer Lösung von 800 mg des Dinatriumderivats von Sulfamid aus Beispiel 3 und 400 mg Natriumtrimethylsilanoat in 50 ml Diglyme behandelt. Die Reaktionsmischung wird unter Argon 4 Stunden auf 125°C erhitzt. Die Membran wird entnommen, mit entionisiertem Wasser gewaschen und wie in Beispiel 3 mit Protonen ausgetauscht.

#### Beispiel 5

**[0033]** Ein Copolymer von Tetrafluorethylen und Perfluorvinyläthylsulfonfluorid mit 35 Mol-% sulfoniertem Monomer aus Beispiel 3 wird auf ähnliche Art und Weise durch Eintauchen in das Verbrückungsmittel [Na(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NSO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>] unter den Bedingungen von Beispiel 3 vernetzt. Die so vernetzte und restliche -SO<sub>2</sub>F-Gruppen enthaltende Membran wird mit 2 g des Natriumsalzes des Trifluormethansulfonamidderivats der Formel [Na(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)] in Diglyme bei 110°C behandelt. Die Membran wird gewaschen, wonach die Natriumionen mit 2 M Salpetersäure gegen Protonen ausgetauscht werden. Alle sulfonierten Funktionen der Membran liegen in Form von verbrückenden oder freien Sulfonamidgruppen vor:



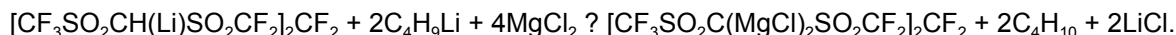
worin P für die Polymerkette steht.

#### Beispiel 6

**[0034]** Ein Copolymer von Tetrafluorethylen und Perfluorvinyläthylsulfonfluorid, das dem in Beispiel 3 hergestellten ähnelt und 35 Mol-% sulfoniertes Monomer enthält, wird heiß mit pulverförmigem Natriumchlorid mit einer Teilchengröße von weniger als 2 Mikron in einem Volumenanteil von 45% vermischt und dann in Form von Granulat mit einem Durchmesser von etwa 25 Mikron gebracht. 5 g dieses Verbundcopolymers werden bei 125°C 3 Stunden mit 2 g des Natriumderivats von Hexamethyldisilazan in 30 ml Diglyme behandelt, wonach die restlichen SO<sub>2</sub>F-Funktionen mit dem Natrium Salz des Trifluormethansulfonamidderivats der Formel [Na(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)] in Diglyme bei 125°C umgesetzt werden. Nach Waschen mit Wasser und Entfernung des als Porenbildner fungierenden, d. h. nach seiner Entfernung porositätsbildenden, Natriumchlorids liegt das Polymer in Form von Granulat mit großer spezifischer Oberfläche, die einen schnellen Zugang zu den ioni-schen Zentren ermöglicht, vor.

#### Beispiel 7

**[0035]** Die Verbindung [CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>C(MgCl)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> wird aus Hexafluorpropan-1,3-disulfonsäurefluorid nach der folgenden Reaktionssequenz hergestellt:



**[0036]** Die Reaktionssequenz wird im selben Behälter ("Eintopfsynthese") in Diethylenglykoldibutylether (Ferro, USA) durchgeführt. Eine aus dem Copolymer gemäß Beispiel 3 hergestellte Membran mit einer Dicke von 20 Mikron und den Abmessungen 10 cm × 10 cm wird in eine Lösung von Tetrasulfonchlormagnesiumtetrasalz in 30 ml wasserfreiem Diethylenglykoldibutylether eingetaucht. Unter Stickstoff wird über einen Zeitraum von 6 Stunden bei einer Temperatur von 110°C umgesetzt. Die Membran wird aus dem Reaktionsmedium entnommen und mit THF abgespült, wonach die restlichen SO<sub>2</sub>F-Gruppen wie oben mit Lithiumtrimethylsilanoat hy-



drolysiert werden. Die Membran wird gewaschen und unter den Bedingungen von Beispiel 3 mit Protonen ausgetauscht. Ganz analog kann man als Vorläufer des Verbrückungsmittels anstelle des Hexafluorpropan-1,3-disulfonsäurefluorids auch die Verbindungen  $[\text{FSO}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$ ,  $[\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$  und  $[\text{ClSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$  verwenden.

#### Beispiel 8

**[0037]** Durch radikalische Initiierung mit Benzoylperoxid in Dimethylformamid wird ein Polymer von 4-Trifluorvinylbenzolsulfonylfluorid hergestellt. Das Polymer wird in Ether ausgefällt. Eine 12%ige Lösung dieses Polymers in Cyclopentanon wird mit Hilfe einer Schablone ausgebreitet, wonach das Lösungsmittel an trockener Luft abtrocknen gelassen wird. Der erhaltene Polymerfilm hatte eine Dicke von 24 Mikron. 100 cm<sup>2</sup> dieser Membran werden in eine Mischung von 200 mg des Natriumsalzes von Hexamethyldisilazan und 100 mg Natriumtrimethylsilanoat in 10 ml eines Gemischs aus o-Xylol und Diglyme im Volumenverhältnis 50 : 50 eingetaucht. Das Reaktionsmedium wird 10 Stunden bei 80°C gehalten, wonach die Reaktionsnebenprodukte durch aufeinanderfolgendes Waschen mit THF, Methanol und Wasser entfernt werden. Durch Austausch der Lithiumionen durch Protonen erhält man ein Material mit einer Leitfähigkeit von mehr als 10<sup>-2</sup> Scm<sup>-1</sup> bei 95% relativer Feuchte.

#### Beispiel 9

**[0038]** Das Poly(4-trifluorvinylbenzolsulfonylfluorid) aus Beispiel 7 wird in Form einer Lösung auf einem Polypropylenträger ausgebreitet, wobei man einen Film mit einer Dicke von 35 Mikron erhält, der dann zu einer Membran mit einer Seitenlänge von 1 Meter × 10 cm zugeschnitten wird. Diese mit einem Edelstahlgitter aus Streckmetall spiralförmig aufgewickelte Membran ermöglicht den Zugang zu der gesamten Oberfläche der Membran. Diese Anordnung wird in einen 100-ml-Reaktor eingebracht, der mit 2 ml einer 0,5 M Ammoniaklösung in Dioxan und 700 mg DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) in 80 ml Dimethoxyethan beschickt wird. Der Reaktor wird verschlossen und unter autogenem Druck 4 Stunden bei 115°C gehalten. Nach Abkühlen und Entspannen auf Umgebungsdruck wird die Membran von der Reaktionsmischung getrennt, wonach die restlichen SO<sub>2</sub>F-Gruppen mit einer Lösung von 5 g Natriumhydroxid in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser im Volumenverhältnis 80 : 20 hydrolysiert werden. Der Protonenaustausch erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 8.

#### Beispiel 10

**[0039]** 10 g eines durch Emulsionspolymerisation in Latexform erhaltenen Copolymers von Tetrafluorethylen und Perfluorvinylöxyethansulfonylfluorid mit 28 Mol-% sulfoniertem Monomer und 300 mg pulverförmiges Lithiumnitrid mit einer Teilchengröße im Submikronbereich werden in einem Mischer in 50 ml Fluoriniert FC-75® (3M, USA) dispergiert. Die Suspension wird mit Hilfe einer Schablone auf einem Edelstahlblech mit einer Dicke von 25 Mikron ausgebreitet, wobei man nach Abdampfen des Lösungsmittels einen Film mit einer Dicke von 30 µm erhält, der dann mit einem anderen Edelstahlblech bedeckt wird. Das fluorierte Polymer wird durch Heißpressen mit 100 kg·cm<sup>-3</sup> bei 150°C über einen Zeitraum von 1 Stunde vernetzt. Die Vernetzungs- oder Verbrückungsreaktion zwischen den -SO<sub>2</sub>F-Funktionen läuft nach der folgenden Gleichung ab:



**[0040]** Nach Abtrennung der Bleche werden die restlichen SO<sub>2</sub>F-Funktionen mit einer wässrigen Lithiumhydroxidlösung hydrolysiert, wonach das bei der Vernetzungsreaktion oder der Hydrolyse der SO<sub>2</sub>F-Gruppen anfallende Nebenprodukt Lithiumfluorid durch mehrmaliges Waschen mit Wasser entfernt wird. Die Membranen werden durch mehrmaliges aufeinanderfolgendes Eintauchen in 2 M Salpetersäure bei 60°C mit Protonen ausgetauscht.

**[0041]** Zum Erhalt von Sulfonbrücken kann man unter Ersatz des Lithiumnitrids durch Aluminiumcarbid (240 mg für 10 g) nach dem gleichen Vernetzungsverfahren arbeiten.

#### Beispiel 11

**[0042]** Eine ähnliche Membran aus Copolymer von Tetrafluorethylen und Perfluorvinylöxyethansulfonylfluorid wie in Beispiel 3 wird in eine 0,5 M Ammoniaklösung in Dioxan eingetaucht und 48 Stunden reagieren gelassen. Die -SO<sub>2</sub>F-Gruppen werden in -SO<sub>2</sub>NH(NH<sub>4</sub>)-Gruppen umgewandelt, aus denen man durch Behandlung mit einer Salzsäurelösung das Sulfonamid erhält, und es wird abgespült. Durch Eintauchen in eine 10%ige Na-

triumcarbonatlösung und anschließendes Abspülen mit entionisiertem Wasser erhält man das Natriumsalz. Nach Trocknen des Polymers unter Vakuum werden 100 cm<sup>2</sup> der Membran in eine Lösung von Hexamethyldisilazan in Acetonitril eingetaucht, wonach 48 Stunden unter Rückfluß erhitzt wird. Nach Abtrennen des Reaktionsmediums und Trocknen wird die Membran in einen Reaktor mit 100 ml Acetonitril und 300 mg Hexafluorpropan-1,3-disulfonsäurefluorid [FSO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> eingebracht, wonach der Reaktor verschlossen und 2 Stunden auf 110°C erhitzt wird. Nach dem Abkühlen wird die Membran entnommen, wonach die restlichen -SO<sub>2</sub>F-Gruppen mit einer Natriumhydroxidlösung in einem Gemisch aus Wasser und Alkohol im Volumenverhältnis 50 : 50 unter Rückfluß hydrolysiert werden. Die Natriumionen werden in Analogie zu den vorhergehenden Beispielen mit 2 M Salpetersäure gegen Protonen ausgetauscht.

**[0043]** Bei einer Variante behandelt man die Sulfonamidfunktionen -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> mit einem Überschuß von Dibutylmagnesium, spült die Membran mit wasserfreiem THF ab und bringt sie bei Raumtemperatur mit einer Lösung von [FSO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> in Berührung. Bei beiden Methoden kann man anstelle des Hexafluorpropan-1,3-disulfonsäurefluorids auch die Verbindungen [FSO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O, [FSO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O und [ClSO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> verwenden.

#### Beispiel 12

**[0044]** Aus einer gemäß Beispiel 3 hergestellten Membran wird eine Versuchsbrennstoffzelle angefertigt. Eine Nanodispersion von kohlenstoffgeträgtem Platin (Degussa, Deutschland) wird nach einem Siebdruckverfahren ausgehend von einer Dispersion von platinisiertem Kohlenstoff in einer kolloidalen Lösung (5 Gew.-%) von Nafion 117® in einem Gemisch niederer Alkohole (Aldrich) beidseitig auf die Membran aufgebracht. Das System wird bei 130°C behandelt, um die Kohäsion der Nafion®-Teilchen zu gewährleisten. Die Stromkollektoren bestehen aus zur Gewährleistung der Gasverteilung gerillten Graphitplatten. Die Prüfung der Versuchszelle erfolgt unter Zufuhr von Wasserstoff und Sauerstoff bei Normaldruck. Die Leerlaufspannung beträgt 1,2 V, und aus der an diesem Aufbau gemessenen Stromspannungskurve geht hervor, daß bei einer Spannung von 0,65 V eine Stromdichte von 500 mA/cm<sup>2</sup> erhalten wird. Der Ersatz des Platins der negativen Elektrode durch eine Platin-Ruthenium-Legierung im Verhältnis 50 : 50 ermöglicht die Verwendung von Methanol als Brennstoff mit einer Stromdichte von 150 mA/cm<sup>2</sup> bei einer Spannung von 0,6 V. Die Methanolpermeation beträgt unter diesen Bedingungen weniger als 5 µmol/cm<sup>2</sup>·s<sup>1</sup>.

#### Beispiel 13

**[0045]** Aus einer gemäß Beispiel 9 hergestellten Membran in Form von -SO<sub>2</sub>F-Vorläufern wird eine Versuchsbrennstoffzelle angefertigt. Die Elektrode aus platinisiertem Kohlenstoff gemäß Beispiel 11 wird durch Siebdruck einer Suspension dieses Materials in einer Lösung von Poly(trifluormethylstyrolsulfonylfluorid) in 1,2-Dichlorethan beidseitig auf die Membran aufgebracht. Die Vernetzung der -SO<sub>2</sub>F-Funktionen des gesamten Systems erfolgt in Analogie zu Beispiel 7 durch Reaktion mit einer Mischung aus dem Natrumderivat von Hexamethyldisilazan und Natriumtrimethylsilanoat in 10 ml eines Gemischs aus o-Xylol und Diglyme im Volumenverhältnis 50 : 50. Nach der Vernetzung werden die Na<sup>+</sup>-Ionen der Membran und das Elektrodenbindemittel mit konzentrierter Salzsäure gegen Protonen ausgetauscht, wonach abgespült wird.

**[0046]** Die Versuchsbrennstoffzelle mit dieser Anordnung zeigt ähnliche Leistungsfähigkeitswerte wie die in Beispiel 12 beschriebene Zelle.

#### Beispiel 14

**[0047]** In einer Zelle mit zwei durch eine wie in Beispiel 3 hergestellte Membran getrennten Kompartimenten wird eine Natriumchlorid-Elektrolyse durchgeführt, wobei die Anode vom Typ DSA (Dimensionally Stable Electrode) ist und aus Titan, das mit einer Schicht aus Rutheniumoxid RuO<sub>2</sub> in Kontakt mit der Membran überzogen ist, und die Kathode aus Nickel besteht. Der ohmsche Spannungsabfall für 2 Acm<sup>-2</sup> beträgt 0,4 V, und die Permeation von OH<sup>-</sup>-Ionen durch die Membran liegt unter 8,5 µmol/cm<sup>2</sup>·s<sup>1</sup>.

#### Beispiel 15

**[0048]** Die Membran aus Beispiel 4 wird zur Herstellung von Ozon durch Elektrolyse von Wasser an einer Bleidioxidanode unter Verwendung eines Platinnetzes als Kathode verwendet, wobei die beiden Elektroden auf der Membran aufgebracht sind, deren Kathodenseite in das Wasser getaucht ist. Die faradaysche Ozonausbeute beträgt 20% bei 4,5 V.

## Beispiel 16

**[0049]** Das in Beispiel 5 hergestellte poröse Ionenaustauscherharz wird als Katalysator für chemische Reaktionen verwendet. In aktiver Protonenform nach Entwässerung im Vakuum katalysiert das Harz Friedel-Crafts-Reaktionen, Veresterungen, Acetalisierungen usw. Eine äquimolare Mischung von Anisol und Essigsäureanhydrid wird mit 3 Gew.-% des Harzes in saurer Form versetzt. Die Reaktion zu 4-Methoxyacetophenon ist bei Normaltemperatur in 45 Minuten vollständig.

**[0050]** Der Austausch der Protonen gegen Übergangsmetall- und Seltenerdmetallionen, insbesondere  $\text{La}^{+3}$  und  $\text{Y}^{+3}$ , ergibt einen Katalysator für Friedel-Crafts-Reaktionen und Kreuzaldolisierungsreaktionen.

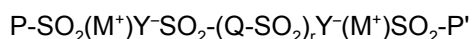
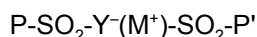
**[0051]** Eine äquimolare Mischung von Cyclopentadien und Vinylmethylketon (10 mmol in 30 cm<sup>3</sup> Dichlormethan) wurde mit 5 Gew.-% des bei 60°C unter Vakuum getrockneten Harzes in  $\text{Y}^{3+}$ -Form versetzt. Die Reaktion zum Diels-Alder-Kondensationsprodukt ist bei 25°C in 30 Minuten vollständig, wobei das endo/exo-Verhältnis ungefähr 90 : 10 beträgt.

**[0052]** In beiden Fällen kann der Katalysator durch einfaches Filtrieren abgetrennt und wiederverwendet werden.

## Patentansprüche

1. Sulfoniertes Polymer mit teilweise oder vollständig vernetzten Sulfonylgruppen, bei dem zumindest ein Teil der Vernetzungsbindungen eine ionische Ladung trägt.

2. Polymer nach Anspruch 1, bei dem die Vernetzungsbindungen folgender Art sind:



worin

- P und P' gleich oder verschieden sind und Teil einer Polymerkette sind;
- Y für N oder CR, worin R H, CN, F,  $\text{SO}_2\text{R}^3$ , gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_{1-20}$ -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_{1-20}$ -Aryl oder gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_{1-20}$ -Alkylen, wobei der Substituent unter den Halogenen und  $\text{SO}_2\text{R}$  ausgewählt ist, bedeutet, steht;
- $\text{R}^3$  für F, gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_{1-20}$ -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_{1-20}$ -Aryl oder gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_{1-20}$ -Alkylen, worin der Substituent ein oder mehrere Halogene umfaßt, steht;
- $\text{M}^+$  für ein anorganisches oder organisches Kation steht;
- Q für einen zweiwertigen  $\text{C}_{1-20}$ -Alkyl-,  $\text{C}_{1-20}$ -Oxaalkyl-,  $\text{C}_{1-20}$ -Azaalkyl-,  $\text{C}_{1-20}$ -Thiaalkyl-,  $\text{C}_{1-20}$ -Aryl- oder  $\text{C}_{1-20}$ -Alkylarylrest, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogene substituiert sein kann, steht und
- r gleich 0 oder 1 ist.

3. Polymer nach Anspruch 2, bei dem  $\text{M}^+$  für ein Proton, ein Kation eines Metalls, ein Organometallkation oder ein gegebenenfalls durch einen oder mehrere organische Reste R", die für

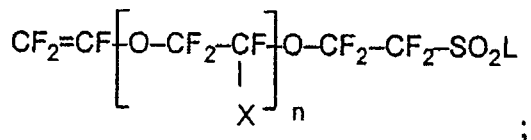
- ein Proton, Alkyl-, Alkenyl-, Oxaalkyl-, Oxaalkenyl-, Azaalkyl-, Azaalkenyl-, Thiaalkyl-, Thiaalkenyl-, Dialkylazo-, gegebenenfalls hydrolysierbare Silaalkyl- oder gegebenenfalls hydrolysierbare Silaalkenylreste, die linear, verzweigt oder cyclisch sein können und 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten;
  - cyclische oder heterocyclische aliphatische Reste mit 4 bis 26 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mindestens eine Seitenkette, die ein oder mehrere Heteroatome, wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel, enthält, enthalten;
  - Aryl-, Aralkyl-, Alkylaryl- und Alkenylarylreste mit 5 bis 26 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls im aromatischen Kern oder in einem Substituenten ein oder mehrere Heteroatome enthalten;
- stehen, substituiertes organisches Kation steht.

4. Polymer nach Anspruch 3, bei dem es sich bei dem Metall um ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall, ein Seltenerdmetall oder ein Übergangsmetall handelt; bei dem Organometallkation um ein Metallocenium-, ein Arenmetallocenium-, ein Alkylsilyl-, ein Alkylgermanyl- oder ein Alkylzinnkation handelt und bei dem organischen Kation um ein Oxonium-, Ammonium-, Amidinium-, Guanidinium-, Pyridinium-, Imidazolium-, Triazolium-, Imidazolinium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Iodonium- oder Carboniumkation handelt, worin die Onium-Kationen mindestens einen organischen Rest R" gemäß obiger Definition enthalten und für den Fall, daß

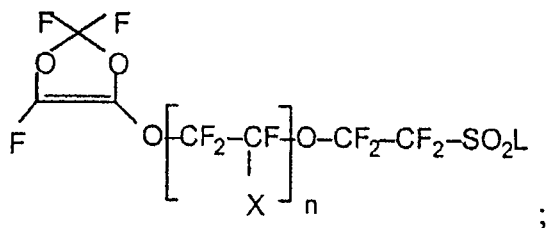
ein organisches Kation mindestens zwei von H verschiedene Reste R" enthält, diese Reste miteinander einen gegebenenfalls aromatischen Ring bilden können, der gegebenenfalls das die kationische Ladung tragende Zentrum umgeben kann.

5. Polymer nach Anspruch 2, bei dem der zweiwertige Rest und das sulfonierte Polymer teil- oder perfluoriert sind.

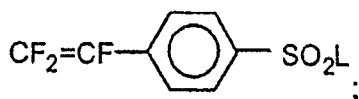
6. Polymer nach Anspruch 1, abgeleitet von mindestens einem der folgenden Monomere:



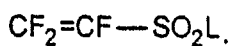
;



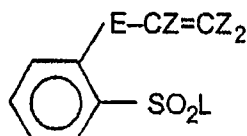
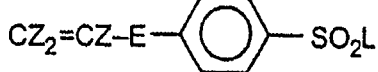
;



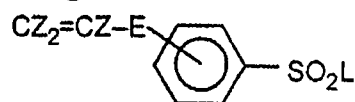
;



;

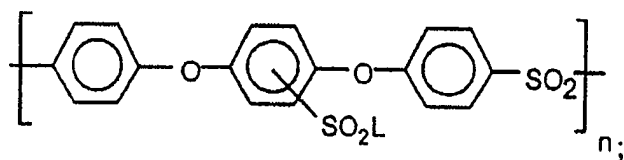


dargestellt als:



;

oder



worin

- X für ein F, Cl oder CF<sub>3</sub> steht;
- n einen Wert zwischen 0 und 10 inklusive hat;
- E fehlt oder für O, S oder SO<sub>2</sub> steht;
- Z für F oder H steht; und
- L für eine labile Gruppe steht.

7. Polymer nach Anspruch 1, das ferner ein Verstärkungsmittel enthält.

8. Verwendung eines vernetzten Polymers nach Anspruch 1 bei einem Chloralkali-Elektrolyseverfahren,

als Separator bei der elektrochemischen Herstellung von organischen und anorganischen Verbindungen, als Separator zwischen einer wässrigen Phase und einer organischen Phase oder als Katalysator für Diels-Alder-Additionen, Friedel-Crafts-Reaktionen, Aldolkondensationen, kationische Polymerisationen, Veresterungen und die Bildung von Acetalen.

9. Elektrochemische Zelle, bei der eine ein vernetztes Polymer nach Anspruch 1 enthaltende Membran als Festelektrolyt verwendet wird.

10. Zelle nach Anspruch 9, bei der es sich um eine Brennstoffzelle, eine Wasserelektrolysezelle, eine Chlorkalk-Zelle, eine elektrochemische Zelle zur Rückgewinnung von Salzen oder Säure oder eine Ozon produzierende Zelle handelt.

11. Zelle nach Anspruch 10, die ein Element einer Brennstoffzelle bildet, bei der  $M^+$  für ein hydratisiertes Proton steht und die positive Elektrode einen Sauerstoffreduktionskatalysator enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen