(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
13. Januar 2011 (13.01.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/003538 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 5/22 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
B01D 71/62 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/003972

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Juli 2010 (01.07.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09008955.8 9. Juli 2009 (09.07.2009) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). **BULGARIAN ACADEMY OF SCIENCES** [BG/BG]; Acad. G. Bontchev Street, 1504 Sofia (BG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **GRONWALD, Oliver** [DE/DE]; Wittelsbacherallee 37-39, 60316 (DE). **BELACK, Jörg** [DE/DE]; Ludwig-Strecker-Str. 162, 55129 Mainz (DE). **SCHOPOV, Ivan** [BG/BG]; Oberiste Str. 14, 1504 Sofia (BG). **BRACHKOV, Hristo** [BG/BG]; Bistritza str. 3, 1000 Sofia (BG). **SHENKOV, Stoycho** [BG/BG]; Hemus str., bl.62, ap.78, 1574 Sofia (BG). **SINIGERSKY, Vesselin** [BG/BG]; Bulevard Praga 19, 1463 Sofia (BG).

(74) Anwalt: **DÖRR, Klaus**; John-F.-Kennedy-Strasse 4, 65189 Wiesbaden (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, RO, RS, RU, 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, 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, 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: METHOD FOR MECHANICALLY STABILIZING POLYMERS CONTAINING NITROGEN

(54) Bezeichnung : METHODE ZUR MECHANISCHEN STABILISIERUNG VON STICKSTOFFHALTIGEN POLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing mechanically stabilized polyazole polymers, comprising the following steps: a) producing a film comprising polyazoles having at least one amino group in a repeat unit, b) treating the film from step a) using a solution comprising (i) at least one strong acid and (ii) at least one stabilizing reagent, wherein the total content of stabilizing reagents in the solution is between 0.01 and 30 wt%, c) performing the stabilizing reaction in the membrane obtained according to step b) directly or in a subsequent processing step of the membrane, d) if necessary additionally doping the membrane obtained according to step c) using a strong acid or concentration of the available strong acid by removing present water. The polyazole polymer membranes obtainable in such a way are characterized in particular by high conductivity and very good mechanical stability. Therefore, said polyazole polymer membranes are suitable in particular for applications in fuel cells.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung mechanisch stabilisierter Polyazol-Polymere, umfassend die folgenden Schritte: a) Herstellung eines Films, umfassend Polyazole mit mindestens einer Aminogruppe in einer Wiederholungseinheit, b) Behandlung des Films aus Schritt a) mit einer Lösung umfassend (i) mindestens eine starke Säure und (ii) mindestens ein Stabilisierungs-Reagenz, wobei der Gesamtgehalt an Stabilisierung-Reagenzien in der Lösung im Bereich 0,01 bis 30 Gew.-% liegt, c) Durchführung der Stabilisierungsreaktion in der gemäß Schritt b) erhaltenen Membran direkt oder in einem nachfolgenden Verarbeitungsschritt der Membran, d) ggf. zusätzliche Dotierung der gemäß Schritt c) erhaltenen Membran mit einer starken Säure oder Aufkonzentration der vorhandenen starken Säure durch Entzug von vorhandenem Wasser. Die so erhältlichen Polyazol-Polymermembranen zeichnen insbesondere durch eine hohe Leitfähigkeit und eine sehr gute mechanische Stabilität aus. Sie eignen sich daher insbesondere für Anwendungen in Brennstoffzellen.

WO 2011/003538 A1

Methode zur mechanischen Stabilisierung von stickstoffhaltigen Polymeren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur mechanischen Stabilisierung von stickstoffhaltigen Polymeren durch Umsetzung mit geeigneten Reagenzien sowie den Einsatz derart stabilisierter Materialen in Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM), Membran-Elektroden-Einheiten (MEE) und PEM-Brennstoffzellen.

Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM) sind bereits bekannt und werden insbesondere in Brennstoffzellen eingesetzt. Dabei finden häufig Sulfonsäure-modifizierte Polymere, insbesondere perfluorierte Polymere, Anwendung. Prominentes Beispiel hierfür ist Nafion™ von DuPont de Nemours, Willmington USA. Für die Protonenleitung ist ein relativ hoher Wassergehalt in der Membran erforderlich, der typischerweise bei 4 – 20 Molekülen Wasser pro Sulfonsäuregruppe liegt. Der notwendige Wassergehalt, aber auch die Stabilität des Polymers in Verbindung mit saurem Wasser und den Reaktionsgasen Wasserstoff und Sauerstoff, limitiert die Betriebstemperatur der PEM-Brennstoffzellenstacks üblicherweise auf 80 – 100 °C. Unter Druck kann die Betriebstemperaturen auf >120°C erhöht werden. Ansonsten können höhere Betriebstemperaturen ohne einen Leistungsverlust der Brennstoffzelle nicht realisiert werden.

Aus systemtechnischen Gründen sind aber höhere Betriebstemperaturen als 100 °C in der Brennstoffzelle wünschenswert. Die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis ist bei hohen Betriebstemperaturen wesentlich besser. Insbesondere sind bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen deutliche Mengen an Kohlenmonoxid im Reformergas enthalten, die üblicherweise durch eine aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Bei hohen Betriebstemperaturen steigt die Toleranz der Katalysatoren gegenüber den CO-Verunreinigungen bis auf mehrere Vol.-% CO an.

Des Weiteren entsteht Wärme beim Betrieb von Brennstoffzellen. Eine Kühlung dieser Systeme auf unter 80°C kann jedoch sehr aufwendig sein. Je nach Leistungsabgabe können die Kühlvorrichtungen wesentlich einfacher gestaltet werden. Das bedeutet, dass in Brennstoffzellensystemen, die bei Temperaturen über 100°C betrieben werden, die Abwärme deutlich besser nutzbar gemacht und somit die Brennstoffzellensystem-Effizienz durch Strom-Wärmekopplung gesteigert werden kann.

Um diese Temperaturen zu erreichen, werden im Allgemeinen Membranen mit neuen Leitfähigkeitsmechanismen verwendet. Ein Ansatz hierfür ist der Einsatz von Membranen, die ohne den Einsatz von Wasser eine elektrische Leitfähigkeit zeigen. Eine erste Entwicklung in diese Richtung wird beispielsweise in der WO 96/13872

aufgezeigt. So offenbart WO 96/13872 die Verwendung von säuredotierten Polybenzimidazol-Membranen, die durch ein Gießverfahren hergestellt werden.

Eine neue Generation von säurehaltigen Polyazol-Membranen, die ebenfalls ohne den Einsatz von Wasser eine elektrische Leitfähigkeit zeigen, wird in WO 02/088219 beschrieben. Die in WO 02/088219 offenbarten säurehaltigen Polyazol-Membranen zeigen bereits ein günstiges Eigenschaftsprofil.

Aufgrund der für PEM-Brennstoffzellen angestrebten Anwendungen sind jedoch die mechanischen Eigenschaften der säurehaltigen Polyazol-Membranen stets zu verbessern. So sind derartige Membranen immer noch relativ weich und daher nur begrenzt mechanisch belastbar, wobei die mechanische Stabilität mit steigender Temperatur abnimmt, was bereits im oberen Bereich des typischen Betriebsfensters (ca. 160°C-180°C) zu Haltbarkeitsproblemen führen kann. Wünschenswert ist daher die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Membranstabilität, bei gleichzeitig hoher Leitfähigkeit.

Die mechanische Stabilisierung durch Verbrückungs- bzw. Vernetzungsreationen ist bereits in der Polymertechnik hinreichend bekannt. Problematisch hierbei ist jedoch, dass selbst wenn ein Polymer an sich eine ausreichende mechanische Festigkeit aufweist, es vorkommen kann, dass die mechanische Festigkeit des Polymers durch Imprägnieren/Dotieren mit einer starken Säure zwecks Verleihung von Protonenleitfähigkeit bis zu einem unzureichenden Grad abnimmt.

Erste Ansätze zur Verbesserung der mechanischen Stabilität von säurehaltigen Polyazol-Membranen finden sich in WO 00/44816 und WO 02/070592. Hierbei werden zunächst Lösungen des Polyazol-Polymeren in einem aprotischen, polaren, organischen Lösungsmittel hergestellt und die Lösung mit einen Verbrückungsreagenz versehen. Nach Bildung einer Folie wird das organische Lösungsmittel entfernt und die Verbrückungsreaktion durchgeführt. Anschließend wird der Folie mit einer starken Säure dotiert und eingesetzt. Die erhaltenen säurehaltigen Polyazol-Membranen zeigen eine verbesserte mechanische Stabilität gegenüber nicht-verbrückten säurehaltigen Polyazol-Membranen, bei gleichzeitig guter Leitfähigkeit.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass mit Hilfe der bislang bekannten Methoden eine Verbrückung oder Vernetzung von Polyazol-Polymeren zwar möglich ist, allerdings durch den Einsatz von aprotischen, polaren, organischen Lösungsmitteln neue Grenzen entstehen. Insbesondere hochmolekulare Polyazol-Polymere sind in den vorstehend genannten organischen Lösungsmittels nur begrenzt löslich oder unlöslich und können somit nicht verarbeitet werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, bessere Möglichkeiten zur mechanischen Stabilisierung von säurehaltigen Polyazol-Membranen auf Basis von Polyazol-Polymeren aufzuzeigen. Zusätzlich sollten die guten Eigenschaftsprofile von säurehaltigen Polyazol-Membranen, insbesondere im Hinblick auf Leitfähigkeit, erhalten oder gar verbessert werden. Zusätzlich sollten die Membranen auf vergleichsweise einfache Art und Weise möglichst kostengünstig herstellbar sein.

Gelöst werden diese sowie weitere Aufgaben, die sich aus den zuvor diskutierten Zusammenhängen unmittelbar ergeben, durch ein Verfahren mit allen Merkmalen des vorliegenden Anspruchs 1. Die rückbezogenen Unteransprüche beschreiben besonders zweckmäßige Varianten des Verfahrens. Weiterhin werden die durch das Verfahren erhältlichen Membranen und Membran-Elektroden-Einheiten sowie ihre Verwendung in Brennstoffzellen unter Schutz gestellt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung mechanisch stabilisierter Polyazol-Polymere, umfassend die folgenden Schritte:

a) Herstellung eines Films umfassend Polyazole mit mindestens einer Aminogruppe in einer Wiederholungseinheit,
b) Behandlung des Films aus Schritt a) mit einer Lösung umfassend (i) mindestens eine starke Säure und (ii) mindestens einem Stabilisierungs - Reagenz, wobei der Gesamtgehalt an Stabilisierung-Reagenzien in der Lösung im Bereich 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, liegt und wobei die Gesamtmenge an Stabilisierung-Reagenzien bezogen auf das im Film vorhandene Polyazol vorzugsweise im Bereich 20 bis 80 Mol.% liegt,
c) Durchführung der Stabilisierungsreaktion in der gemäß Schritt b) erhaltenen Membran direkt oder in einem nachfolgenden Verarbeitungsschritt der Membran, insbesondere in einer PEM-Brennstoffzelle, wie z. B. einer Membran- Elektroden-Einheit,
d) ggf. zusätzliche Dotierung der gemäß Schritt c) erhaltenen Membran mit einer starken Säure oder Aufkonzentration der vorhandenen starken Säure durch Entzug von vorhandenem Wasser.

Mit Hilfe der vorstehenden Methode sind erstmalig säurehaltige und protonenleitende Polyazol-Membranen auf Basis von stabilisierten hochmolekularen Polyazol-Polymeren zugänglich. Die bislang bekannten hochmolekularen Polyazol-Polymeren waren entweder nicht stabilisiert; die bislang bekannten durch Verbrückung und/oder Vernetzung modifizierten Polyazol-Polymeren umfassen keine hochmolekularen Polyazol-Polymere.

Des Weiteren sind mit Hilfe der vorstehenden Methode erstmals säurehaltige, protonenleitende, hochmolekulare Polyazol-Polymeren zugänglich, die ein

verbessertes E-Modul und eine verbesserte Bruchdehnung aufweisen. Beide Eigenschaften sind insbesondere zum Einsatz als Polymerelektrolymembran für Brennstoffzellen von großer Bedeutung.

Darüber hinaus sind die Leitfähigkeiten der erfindungsgemäßen Membranen äußerst hoch. Die erfindungsgemäße Stabilisierung der Membran in Lösung führt insbesondere zu einer höheren Leitfähigkeit als die Stabilisierung der gleichen Membran unter Luft oder Gasatmosphäre.

Schließlich ist das erfindungsgemäße Verfahren auf vergleichsweise einfache Art und Weise großtechnisch und kostengünstig durchführbar.

Film umfassend Polyazole

Unter Polyazolen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden solche Polymere verstanden, bei denen die Wiederholungseinheit im Polymer vorzugsweise mindestens einen aromatischen Ring mit mindestens einem Stickstoffatom enthält. Bei dem aromatischen Ring handelt es sich vorzugsweise um einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring mit einem bis drei Stickstoffatomen, der mit einem anderen Ring, insbesondere einem anderen aromatischen Ring, anelliert sein kann. Einzelne Stickstoff-Heteroatome können dabei auch durch Sauerstoff-, Phosphor- und/oder Schwefel-Atome ersetzt sein. Die heterocyclischen aromatischen Ringe liegen vorzugsweise in der Polymerhauptkette vor, können jedoch auch in der Seitenkette vorliegen. Besonders bevorzugt werden solche basischen Polymere, die in der Wiederholungseinheit ungesättigte fünfgliedrige oder sechsgliedrige aromatische Einheiten umfassen, die im Kern 1-5 Stickstoffatome oder neben Stickstoffatomen ein oder mehrere andere Heteroatome enthalten.

Die erfindungsgemäßen Polyazole weisen mindestens eine Aminogruppe in einer Wiederholungseinheit auf. Dabei kann die Aminogruppe als primäre Aminogruppe (NH_2-Gruppe), als sekundäre Aminogruppe (NH-Gruppe) oder als tertiäre Gruppe vorliegen, die entweder Teil einer cyclischen, ggf. aromatischen Struktur oder Teil eines Substituenten an der aromatischen Einheit sind.

Aufgrund der Aminogruppe in der Wiederholungseinheit ist das Polymer basisch und die Wiederholungseinheit kann bevorzugt über die Aminogruppe mit dem Stabilisierungsreagenz reagieren. Im Hinblick auf die Reaktivität gegenüber dem Stabilisierungsreagenz handelt es sich bei der Aminogruppe in der Wiederholungseinheit vorzugsweise um eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, besonders bevorzugt um eine cyclische sekundäre Aminogruppe, die zweckmäßigerweise zum Kern der Azol-Wiederholungseinheit gehört.

Die Herstellung eines Films bzw. einer Folie umfassend Polyazole ist bereits bekannt. Die Herstellung erfolgt - beispielsweise wie in WO 2004/024797 beschrieben – und umfasst die Schritte:

A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger,
C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
D) Hydrolyse der in Schritt C) gebildeten Polymerfolie (bis diese selbsttragend ist),
E) Ablösen der in Schritt D) gebildeten Polymerfolie vom Träger,
F) Entfernen der vorhandenen Polyphosphorsäure bzw. Phosphorsäure und Trocknung.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen Carbonsäuren handelt es sich um Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride oder deren Säurechloride. Der Begriff aromatische Carbonsäuren umfasst gleichermaßen auch heteroaromatische Carbonsäuren. Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure. 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterephthalsäure,1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure,

Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride. Bei den aromatischen Tri-, Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure.

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 3,5,3',5'-Biphenyltetracarbonsäure (3,5,3',5'-Biphenyltetracarboxylic acid), 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten heteroaromatischen Carbonsäuren handelt es sich um heteroaromatischen Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden, welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tricarbonsäure bzw. Tetracarbonsäure (bezogen auf die eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren handelt es sich bevorzugt um Diaminobenzoesäure und deren Mono- und Dihydrochloridderivate.

Bevorzugt werden in Schritt A) Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren

zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

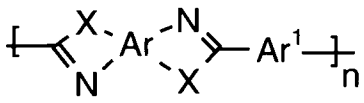
Bei diesen Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren. Nicht limitierende Beispiele dafür sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure,1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 –Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure.

Bei der in Schritt A) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ (n>1) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als P_2O_5 (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung der Monomeren kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden. Die in Schritt A) erzeugte Mischung weist ein Gewichtsverhältnis Polyphosphorsäure zu Summe aller Monomeren von 1:10000 bis 10000:1, vorzugsweise 1:1000 bis 1000:1, insbesondere 1:100 bis 100:1, auf.

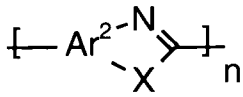
Die Schichtbildung gemäß Schritt B) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Neben diesen inerten Trägern sind jedoch auch andere Träger wie beispielsweise Polymerfolien, Gewebe und Vließe geeignet, die sich mit der in Schritt B) gebildeten Schicht verbinden und ein Laminat bilden. Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit Phosphorsäure (konz. Phosphorsäure, 85%) versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden. Die gemäß Schritt B) erzeugte Schicht hat eine Dicke die auf die nachfolgende Verwendung abgestimmt ist und unterliegt keiner Einschränkung. Üblicherweise weist die gebildete Schicht eine Dicke zwischen 1 und 5000 µm, vorzugsweise zwischen 1 und 3500 µm, insbesondere zwischen 1 und 100 µm auf.

Das in Schritt C) gebildete Polymere auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV)

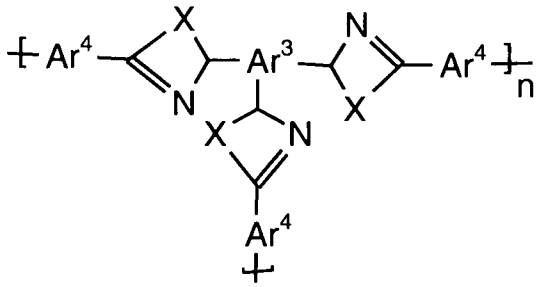
und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV)



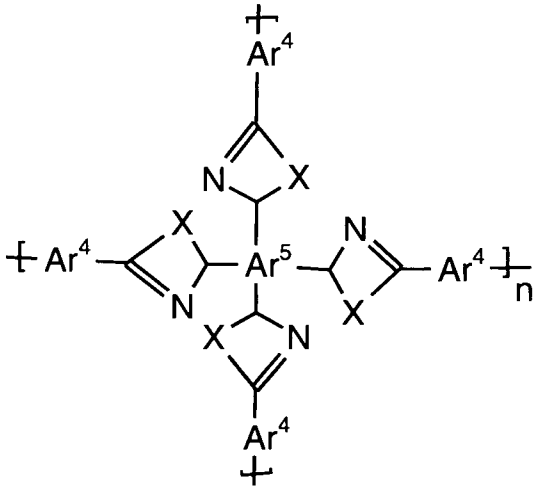
(I)



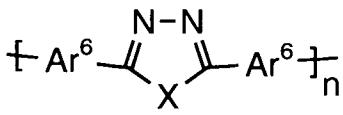
(II)



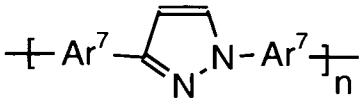
(III)



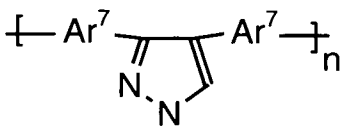
(IV)



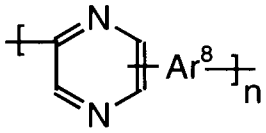
(V)



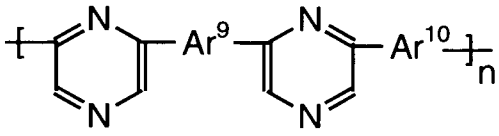
(VI)



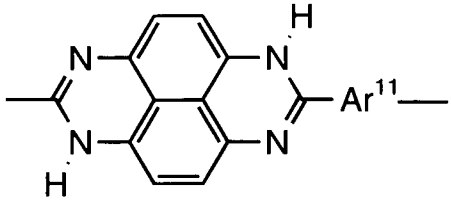
(VII)



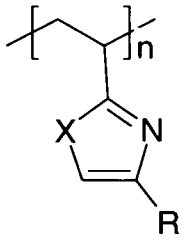
(VIII)



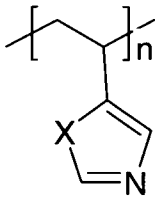
(IX)



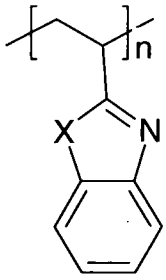
(X)



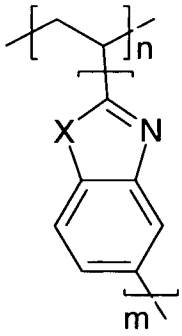
(XI)



(XII)



(XIII)



(XIV)

worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar^1 gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar^2 gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar^3 gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar^4 gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar^5 gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
Ar^6 gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
Ar^7 gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
Ar^8 gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
Ar^9 gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
Ar^{10} gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
Ar^{11} gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe steht, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt,
R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und
n, m jeweils eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 sind.

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Tetrazin, Pyrol, Pyrazol, Anthracen, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitionsmuster von Ar^1, Ar^4, Ar^6, Ar^7, Ar^8, Ar^9, Ar^{10}, Ar^{11} beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar^1, Ar^4, Ar^6, Ar^7, Ar^8, Ar^9, Ar^{10}, Ar^{11} ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I), bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

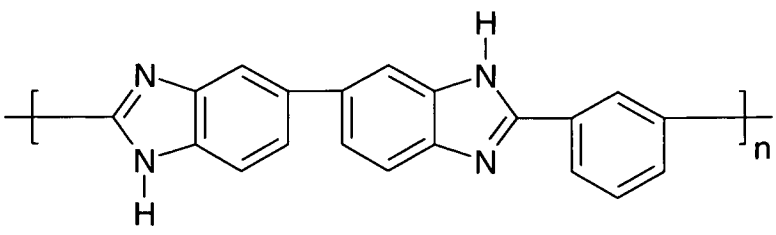
Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

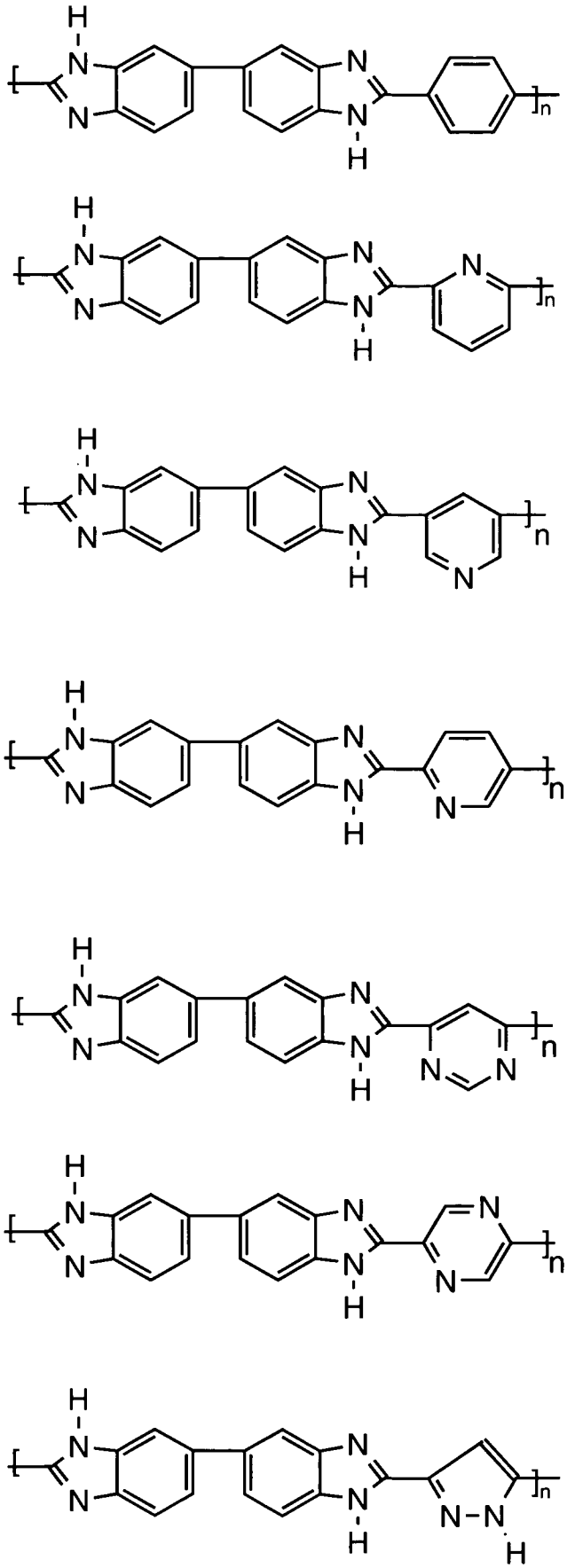
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XIV) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

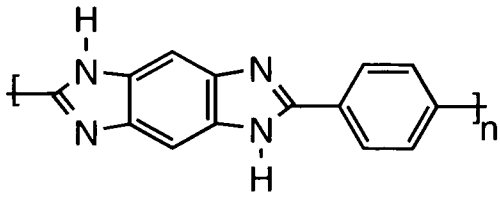
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

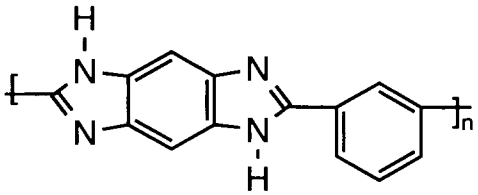
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

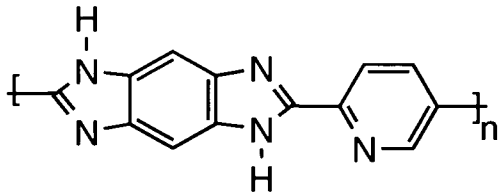
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthalten wiederkehrende Benzimidazoleinheiten und werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:

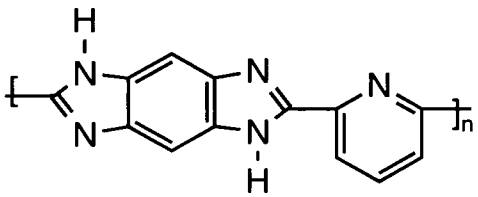


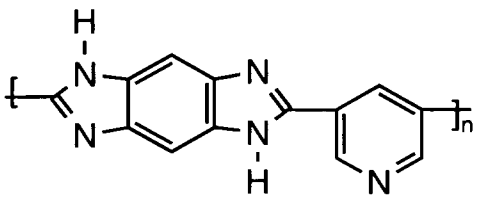


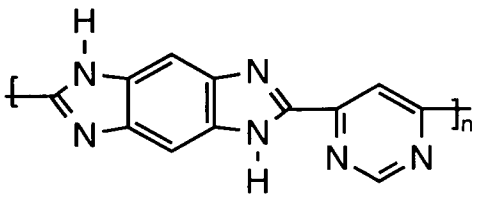


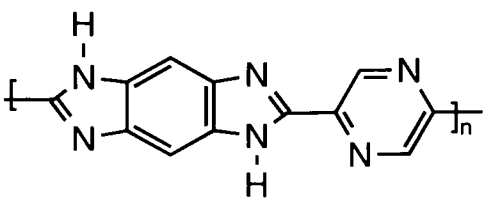


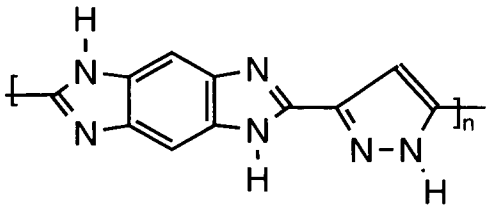


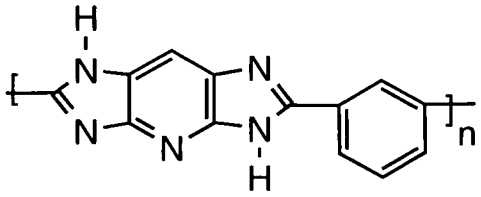


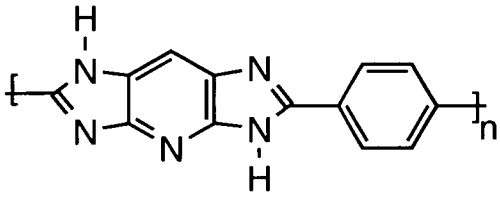


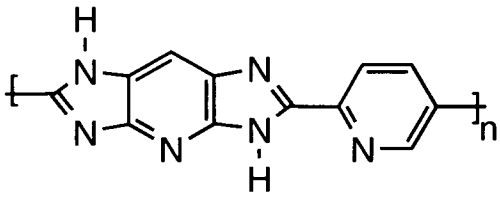


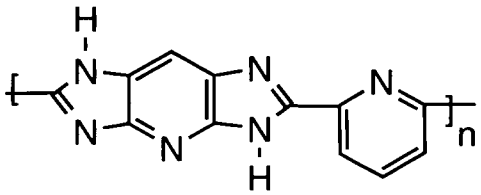


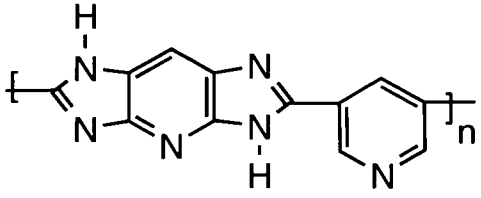


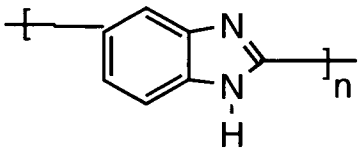


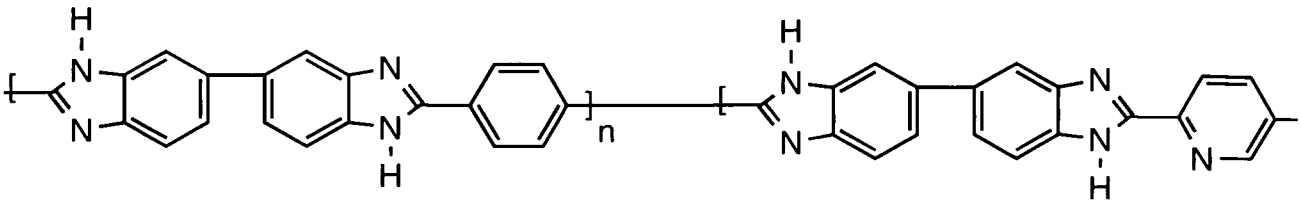


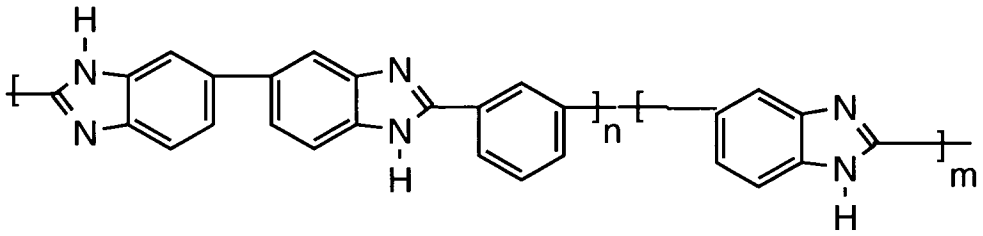


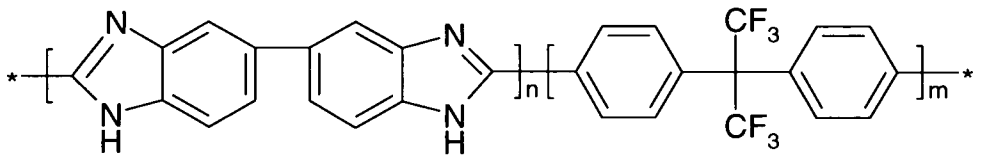


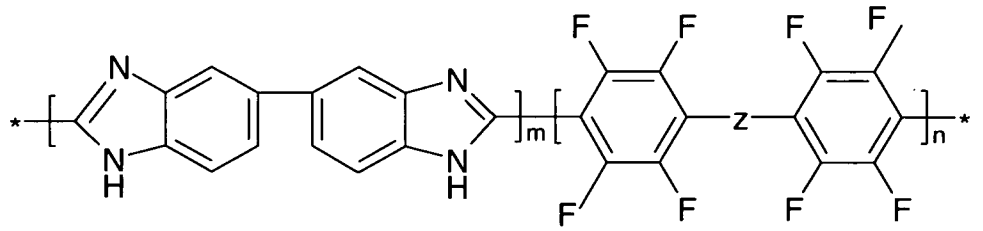


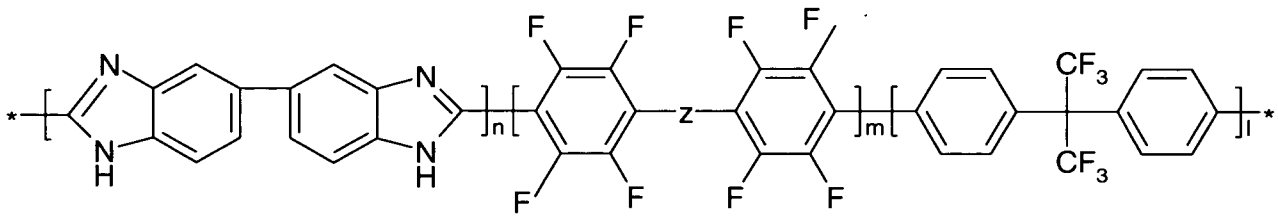












In der letzten Formel können die Azol-Einheiten und die beiden fluorierten Anteile in beliebiger Reihenfolge miteinander verknüpft sein. Die Herstellung kann als Polymer, statisches Copolymer oder Blockcopolymer erfolgen.

Weiterhin sind in den obigen Formeln n und m, jeweils unabhängig voneinander, eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100.

Die erfindungsgemäße Vorgehensweise eignet sich grundsätzlich für alle Polyazole unabhängig vom Molekulargewicht. Besonders bewährt hat sie sich jedoch für die Stabilisierung von hochmolekularen Polyazolen, die nicht auf andere Weise erhältlich ist. Hochmolekulare Polyazole, insbesondere jedoch Polybenzimidazole, zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus, welches, gemessen als Intrinsische Viskosität, mindestens 1,8 dl/g, bevorzugt mindestens 2,0dl/g, insbesondere bevorzugt mindestens 2,5 dl/g beträgt. Die Obergrenze beträgt liegt

vorzugsweise bei maximal 8,0 dl/g, besonders bevorzugt bei maximal 6,8 dl/g, insbesondere bevorzugt bei maximal 6,5 dl/g. Das Molekulargewicht liegt somit deutlich über der des handelsüblichen Polybenzimidazols (IV < 1,1 dl/g).

Die Bestimmung der Intrinsischen Viskosität erfolgt wie nachfolgend beschrieben: Hierzu wird das Polymer zunächst bei 160°C während 2h getrocknet. 100 mg des so getrockneten Polymers werden dann während 4h bei 80°C in 100 ml von konzentrierter Schwefelsäure (min. 96 Gew.%) gelöst. Die inhärente bzw. intrinsische Viskosität wird aus dieser Lösung gemäß ISO 3105 (DIN 51562, ASTM D2515) mit einem Ubbelhode Viskosimeter bei einer Temperatur von 25°C ermittelt.

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäre enthält, wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren entlang der Hauptkette erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft bei.

In einer Variante des Verfahrens kann durch Erwärmen der Mischung aus Schritt A) auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C, bereits die Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren bewirkt werden. In Abhängigkeit von der gewählten Temperatur und Dauer, kann anschließend auf die Erwärmung in Schritt C) teilweise oder gänzlich verzichtet werden. Auch diese Variante ist zur Herstellung der für Schritt a) benötigen Filme, umfassend vorzugsweise hochmolekulare Polyazole, geeignet.

Es hat sich weiterhin gezeigt, dass bei Verwendung von aromatischen Dicarbonsäuren (oder heteroaromatischen Dicarbonsäuren) wie Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, Diphensäure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-Dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, die Temperatur in Schritt C) - oder falls die Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren bereits in Schritt A) gewünscht wird – im Bereich von bis zu 300°C, vorzugsweise zwischen 100°C und 250°C, günstig ist.

Die Behandlung der gemäß Schritt C) erzeugten Polymerschicht zur Herstellung des für Schritt b) benötigen Films kann auf mehreren Wegen erfolgen.

In einer Variante (Variante A) wird die vorhandene Polyphosphorsäure bzw. Phosphorsäure in der Membran belassen, da sie in der weiteren Verarbeitung nicht

stört. In diesem Fall erfolgt die Behandlung der gemäß Schritt C) erzeugten Polymerschicht in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Dauer ausreichend bis die Schicht eine ausreichende Festigkeit für den beabsichtigten Einsatzzweck besitzt. Die Behandlung kann soweit erfolgen, dass die Membran selbsttragend ist, so dass sie ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann (Schritt E). Die Schritte D) und E) können auch simultan bzw. kurz aufeinander erfolgen. Des Weiteren ist es möglich die Schritte D) und E) mit den Maßnahmen der Schritte b), c) und ggf. d) zu verbinden. So kann beispielsweise die Hydrolyse in Schritt D) durch Behandlung der gemäß Schritt C) gebildeten Polymerfolie mit der Lösung umfassend (i) mindestens eine starke Säure und (ii) mindestens einem Stabilisierungs-Reagenz, wobei der Gesamtgehalt an Stabilisierungs-Reagenzien in der Lösung im Bereich 0,01 bis 30 Gew.-% beträgt, erfolgen. Die Durchführung der Stabilisierungs-Reaktion gemäß Schritt c) kann mit einer thermischen Trocknung bzw. Aufkonzentration der vorhandenen Säure kombiniert werden.

Die Behandlung der Polymerfolie in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und kleiner 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf bzw. und/oder wasserenthaltende Phosphorsäure von bis zu 85%. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, dass die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Polymerfolie beiträgt. Durch den Hydrolyseschritt bedingt erfolgt ein Sol-Gel Übergang, welcher für die besondere Form der Membran verantwortlich zeichnet.

Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Polymerfolie so dass diese selbsttragend wird und führt weiterhin zu einer Abnahme der Schichtdicke.

Die in der Polyphosphorsäureschicht gemäß Schritt B) vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen führen in Schritt C) zu einer geordneten Membranbildung, welche für die guten Eigenschaften der gebildeten Polymerfolie verantwortlich zeichnet.

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 180°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von extrem überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann. Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, oder Wasserdampf gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

Weiterhin ist die Behandlungsdauer der Membran von der Dicke abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden.

Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.

Die gemäß Schritt D) erhaltene Polymerfolie ist vorzugsweise selbsttragend ausgebildet, d.h. sie kann gemäß Schritt E) vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

Insofern die gemäß Schritt C) erhaltene Polymerfolie auf dem Träger weiterverarbeitet wird, beispielsweise zu einer Kompositmembran, kann auf Schritt D) ganz oder teilweise verzichtet werden.

Insofern die nach Schritt C) vorhandene Polyphosphorsäure bzw. Phosphorsäure in der Membran belassen wird (Variante A) kann die Behandlung des Films in Schritt b) in einem Hydrolysebad analog zu Schritt D) durchgeführt werden. Hierbei wird die in der Membran vorhandene Polyphosphorsäure bzw. Phosphorsäure ganz oder zumindest teilweise durch die Lösung umfassend (i) mindestens eine starke Säure und (ii) mindestens ein Stabilisierungsreagenz ersetzt. Die Durchführung der Stabilisierungsreaktion gemäß Schritt c) kann in dem Hydrolysebad oder danach, vorzugsweise unmittelbar danach, erfolgen. Je nach Stabilität der Membran kann die Behandlung im Hydrolysebad auf einem Träger erfolgen oder aber der Träger bereits zuvor entfernt werden, so dass Schritt E) ggf. entfallen kann bzw. vorgezogen wird.

Auch diese Variante ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

In einer weiteren Variante (Variante B) wird die vorhandene Polyphosphorsäure bzw. Phosphorsäure aus der Membran entfernt. Hierzu erfolgt die Behandlung der gemäß Schritt C) erzeugten Polymerschicht in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Dauer ausreichend bis die Schicht eine ausreichende Festigkeit für die weitere Handhabung aufweist. Somit kann die Hydrolyse in Schritt D) und das Ablösen in Schritt E) auch simultan erfolgen. Diese Vereinfachung der Hydrolyse ist insbesondere dann möglich, wenn die vorhandene Polyphosphorsäure bzw. Phosphorsäure komplett entfernt werden soll und nicht für die Behandlung in Schritt b) zugegen sein braucht, da eine frische Lösung umfassend eine starke Säure später erneut in Schritt b) zugeführt wird.

Insofern die noch in der Polymerfolie enthaltene Polyphosphorsäure bzw. Phosphorsäure gemäß Schritt F) entfernt werden soll, kann dies mittels einer Behandlungs-Flüssigkeit im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur (20°C) und der Siedetemperatur der Behandlungs-Flüssigkeit (bei Normaldruck) erfolgen.

Als Behandlungs-Flüssigkeit im Sinne der Erfindung und im Sinne von Schritt F) werden bei Raumtemperatur [d.h. 20°C] flüssig vorliegende Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Ketone, Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), Ether (aliphatische und cycloaliphatische), Glykole, Ester, Carbonsäuren, wobei die vorstehenden Gruppenmitglieder halogeniert sein können, Wasser und Gemische derselben eingesetzt.

Vorzugsweise werden C1-C10 Alkohole, C2-C5 Ketone, C1-C10-Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C6-Ether (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C5 Ester, C1-C3 Carbonsäuren, Dichlormethan, Wasser und Gemische derselben eingesetzt.

Nachfolgend wird die in Schritt F) eingeschleuste Behandlungs-Flüssigkeit wieder entfernt. Dies erfolgt, vorzugsweise durch Trocknung, wobei die Parameter Temperatur und der Umgebungsdruck in Abhängigkeit vom Partial-Dampfdruck der Behandlungs-Flüssigkeit gewählt werden. Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 20°C und 200°C. Eine schonendere Trocknung kann auch im Vakuum erfolgen. Anstelle der Trocknung kann in die Membran auch abgetupft und somit von überschüssiger Behandlungs–Flüssigkeit befreit werden. Die Reihenfolge ist unkritisch.

Die Herstellung des Films umfassend Polyazole kann auch mittels Variation der vorstehenden Methode erfolgen Hierbei werden folgende Schritte durchgeführt:

i) Umsetzung von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer

enthalten, oder von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren in der Schmelze bei Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 300°C,

ii) Lösen des gemäß Schritt i) erhaltenen festen Prä-Polymeren in Polyphosphorsäure,

iii) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt ii) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 300°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des gelösten Polyazol-Polymeren .

iv) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt iii) auf einem Träger und

v) Behandlung der in Schritt iv) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

Neben der vorstehenden Variation kann die Bildung auch durch die nachfolgenden Schritte:

I) Lösen von Polymeren, insbesondere Polyazolen in Polyphosphorsäure,

II) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt I) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C,

III) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polymeren gemäß Schritt II) auf einem Träger und

IV) Behandlung der in Schritt III) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

Bei beiden Variationen erfolgt nach dem Schritt v) bzw. IV) noch die Schritte E) und F), wobei auch beide Varianten A) und B) möglich sind.

Die bevorzugten Ausführungsformen der jeweilig genannten Rohstoffe und Prozessparameter sind bereits zu den Schritten A), B), C) und D) angegeben und haben auch für diese Variante Gültigkeit.

Film umfassend Polyazole und weitere Blendkomponenten

Neben den vorstehend genannten vorzugsweise hochmolekularen Polyazol kann auch ein Blend aus einem oder mehreren vorzugsweise hochmolekularen Polyazolen mit einem weiteren Polymer eingesetzt werden. Die Blendkomponente hat dabei im Wesentlichen die Aufgabe die mechanischen Eigenschaften zu verbessern und die Materialkosten zu verringern. Eine bevorzugte Blendkomponente ist dabei Polyethersulfon wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10052242.4 beschrieben.

Zu den bevorzugten Polymeren, die als Blendkomponente eingesetzt werden können, gehören unter anderem Polyolefine, wie Poly(chloropren), Polyacetylen, Polyphenylen, Poly(*p*-xylylen), Polyarylmethylen, Polyarmethylen, Polystyrol, Polymethylstyrol, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylamin, Poly(N-vinylacetamid), Polyvinylimidazol, Polyvinylcarbazol, Polyvinylpyrrolidon,

Polyvinylpyridin, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluorethylen, Polyhexafluorpropylen, Copolymere von PTFE mit Hexafluoropropylen, mit Perfluorpropylvinylether, mit Trifluoronitrosomethan, mit Sulfonylfluoridvinylether, mit Carbalkoxy-perfluoralkoxyvinylether, Polychlortrifluorethylen, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Polyacrolein, Polyacrylamid, Polyacrylnitril, Polycyanacrylate, Polymethacrylimid, cycloolefinische Copolymere, insbesondere aus Norbornen;
Polymere mit C-O-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise
Polyacetal, Polyoxymethylen, Polyether, Polypropylenoxid, Polyepichlorhydrin, Polytetrahydrofuran, Polyphenylenoxid, Polyetherketon, Polyester, insbesondere Polyhydroxyessigsäure, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyhydroxybenzoat, Polyhydroxypropionsäure, Polypivalolacton, Polycaprolacton, Polymalonsäure, Polycarbonat;
Polymere mit C-S-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polysulfidether, Polyphenylensulfid, Polyethersulfon;
Polymere mit C-N-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise
Polyimine, Polyisocyanide, Polyetherimin, Polyanilin, Polyamide, Polyhydrazide, Polyurethane, Polyimide, Polyazole, Polyazine;
Flüssigkristalline Polymere, insbesondere Vectra sowie
Anorganische Polymere, beispielsweise Polysilane, Polycarbosilane, Polysiloxane, Polykieselsäure, Polysilikate, Silicone, Polyphosphazene und Polythiazyl.

Zur Anwendung in Brennstoffzellen mit einer Dauergebrauchstemperatur oberhalb 100°C werden solche Blend-Polymere bevorzugt, die eine Glasübergangstemperatur oder Vicat-Erweichungstemperatur VST/A/50 von mindestens 100°C, bevorzugt mindestens 150°C und ganz besonders bevorzugt mindestens 180°C haben. Hierbei sind Polysulfone mit einer Vicat-Erweichungstemperatur VST/A/50 von 180°C bis 230°C bevorzugt.

Zu den bevorzugten Polymeren gehören Polysulfone, insbesondere Polysulfon mit Aromaten in der Hauptkette. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weisen bevorzugte Polysulfone und Polyethersulfone
eine Schmelzvolumenrate MVR 300/21,6 kleiner oder gleich 40 cm^3/ 10 min, insbesondere kleiner oder gleich 30 cm^3/ 10 min und besonders bevorzugt kleiner oder gleich 20 cm^3/ 10 min gemessen nach ISO 1133 auf.

Film umfassend Polyazole und weitere Zusatzstoffe (Additive)

Zur weiteren Verbesserung der späteren anwendungstechnischen Eigenschaften kann dem vorzugsweise hochmolekularen Polyazolfilm bzw. der säurehaltigen Polyazol-Membran noch weitere Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, zugesetzt werden.

Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

Sulfate wie:	$CsHSO_4$, $Fe(SO_4)_2$, $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, $LiHSO_4$, $NaHSO_4$, $KHSO_4$, $RbSO_4$, $LiN_2H_5SO_4$, NH_4HSO_4,
Phosphate wie	$Zr_3(PO_4)_4$, $Zr(HPO_4)_2$, $HZr_2(PO_4)_3$, $UO_2PO_4.3H_2O$, $H_8UO_2PO_4$, $Ce(HPO_4)_2$, $Ti(HPO_4)_2$, KH_2PO_4, NaH_2PO_4, LiH_2PO_4, $NH_4H_2PO_4$, CsH_2PO_4, $CaHPO_4$, $MgHPO_4$, $HSbP_2O_8$, $HSb_3P_2O_{14}$, $H_5Sb_5P_2O_{20}$,
Polysäure wie	$H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$ (n=21-29), $H_3SiW_{12}O_{40}.nH_2O$ (n=21-29), H_xWO_3, $HSbWO_6$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_2Sb_4O_{11}$, $HTaWO_6$, $HNbO_3$, $HTiNbO_5$, $HTiTaO_5$, $HSbTeO_6$, $H_5Ti_4O_9$, $HSbO_3$, H_2MoO_4
Selenite und Arsenide wie	$(NH_4)_3H(SeO_4)_2$, UO_2AsO_4, $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$, KH_2AsO_4, $Cs_3H(SeO_4)_2$, $Rb_3H(SeO_4)_2$,
Phosphide wie	ZrP, TiP, HfP
Oxide wie	Al_2O_3, Sb_2O_5, ThO_2, SnO_2, ZrO_2, MoO_3
Silikate wie	Zeolithe, Zeolithe(NH_4+), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite, H-Mordenite, NH_4-Analcine, NH_4-Sodalite, NH_4-Gallate, H-Montmorillonite, andere Kondensationsprodukte der Orthokieselsäure $Si(OH)_4$ sowie deren Salze und Ester, Polysiloxane der allg. Formel H_3Si-(O-SiH_2-)$_n$-O-SiH_3, speziell auch andere Tonmineralien, wie Montmorrillonite, Bertonite, Kaolinite, Pyrophillite, Talkum, Chlorite, Muscovite, Glimmer, Smectite, Halosite, Vermiculite und Hydrotalcite.
Säuren wie	$HClO_4$, SbF_5
Füllstoffe wie	Carbide, insbesondere SiC, Si_3N_4, Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen, auch teilvernetzt.

Diese Additive können in der protonenleitenden Polymermembran in üblichen Mengen enthalten sein, wobei jedoch die positiven Eigenschaften, wie hohe Leitfähigkeit, hohe Lebensdauer und hohe mechanische Stabilität der Membran durch Zugabe von zu großen Mengen an Additiven nicht allzu stark beeinträchtigt werden sollten. Im Allgemeinen umfasst die Membran höchstens 80 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 50 Gew.-% und besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-% Additive. Die Additive können dabei in verschiedenen Partikelformen und Teilchengrößen oder auch Mischungen vorliegen, besonders bevorzugt jedoch in Form von nano-Partikeln.

Stabilisierungslösung und Reaktion

Die Behandlung des Films umfassend vorzugsweise hochmolekulare Polyazole mit einer Lösung umfassend (i) mindestens eine starke Säure und (ii) mindestens ein Stabilisierungsreagenz erfolgt in Schritt b).

Geeignete Stabilisierungsreagenzien umfassen in diesem Zusammenhang insbesondere alle Verbindungen, die in der Lage sind, das vorzugsweise hochmolekulare Polyazol mechanisch zu stabilisieren. Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Stabilisierungsreagenzien handelt es sich bevorzugt um Verbindungen mit mindestens einer funktionellen Gruppe, die zu einer Reaktion mit dem Polyazol, insbesondere mit der vorhandenen Aminogruppe, befähigt ist. Derart stabilisierte säurehaltige Polyazolmembranen auf Basis vorzugsweise hochmolekularer Polyazole sind als Polymerelektrolytmembran chemisch und physikalisch wesentlich stabiler und ermöglichen einen verbesserten Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen unter Verwendung solcher Polymerelektrolytmembran.

Insofern das Stabilisierungsreagenz zwei zur Reaktion mit dem Polyazol, insbesondere mit der Aminogruppe, befähigte Zentren aufweist, kann zusätzlich eine Verbrückungsreaktion stattfinden. Ein Verbrückungsreagenz weist somit vorzugsweise mindestens zwei funktionelle Gruppen bzw. Zentren zur Umsetzung mit dem Polyazol, insbesondere mit der Aminogruppe, befähigte Gruppen im Molekül auf und ist in der Regel eine organische Verbindung. Ein Vernetzungsreagenz weist vorzugsweise mindestens drei funktionelle Gruppen bzw. Zentren zur Umsetzung mit dem Polyazol, insbesondere mit der Aminogruppe, befähigte Gruppen im Molekül auf und ist in der Regel eine organische Verbindung.

Die als Stabilisierungsreagenz eingesetzten organischen Verbindungen müssen eine ausreichende Stabilität gegenüber der in der Lösung vorhandenen starken Säure aufweisen. Des Weiteren müssen sie eine ausreichende Löslichkeit in der starken Säure aufweisen, so dass der Gesamtgehalt an Stabilisierung-Reagenzien in der Lösung in Schritt b) zweckmäßigerweise im Bereich 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,25 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, beträgt. Insofern die Stabilisierungsreagenzien eine nicht ausreichende Löslichkeit in der starken Säure aufweisen, können auch geringe Mengen an weiteren inerten Lösungsvermittlern zugesetzt werden.

Insgesamt sollte die Löslichkeit zweckmäßigerweise jedoch ausreichend sein, dass die Lösung in Schritt b) in der Lage ist, einen Gesamtgehalt an Stabilisierungsreagenz im Bereich von 0,01 bis 100 Mol-% des Reagenzes - bezogen auf das im Film vorhandene Polyazol (pro Wiederholeinheit des Polyazol-Polymers) - vorzugsweise 10 bis 80 Mol-%, insbesondere 15 bis 65 Mol-%, zu ermöglichen.

Werden monofunktionelle Aldehyde, insbesondere Formaldehyd, als Stabilisierungsreagenz eingesetzt, so ist für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ggf. eine Menge von 0,3 Gew.-% schon ausreichend. Werden hingegen difunktionelle Aldehyde als Stabilisierungsreagenz eingesetzt, so ist ggf.

zweckmäßig, eine größere Menge an Stabilisierungsreagenz von mindestens 0,5 Gew.-% einzusetzen, um die Vorteile der vorliegenden Erfindung bestmöglich zu erreichen.

Ist der Anteil an Stabilisierungs-Reagenz zu niedrig gewählt, so wird die mechanische Festigkeit der Polymermembran nicht ausreichend verbessert, ist der Anteil zu hoch gewählt, wird die Membran spröde und das Eigenschaftsprofil der Membran unzureichend.

Des Weiteren ist eine Einbeziehung des Elektrolyten in die Vernetzungsreaktion möglich. Das Stabilisierungsreagenz kann dabei teilweise oder vollständig mit dem Elektrolyten reagieren oder in Wechselwirkung treten. Durch diese Reaktion bzw. Wechselwirkung kommt es ebenfalls zu einer mechanischen und/oder chemischen Stabilisierung der Membran sowie gegenüber der phosphorsauren Umgebung. Eine Einbeziehung des Elektrolyten in die stabilisierende Reaktion kann hierbei zu einer Absenkung der Säurestärke führen.

Die Protonenleitfähigkeit der stabilisierten Membranen beträgt bei 160°C zweckmäßigerweise zwischen 30 und 220 mS/cm, bevorzugt mindestens 40 – 200 mS/cm, besonders bevorzugt zwischen 50 und 200 mS/cm.

Gemessen werden die Protonenleitfähigkeiten mittels Impedanzspektroskopie (Zahner IM5 oder IM6 Spektrometer) und einer 4-Punkt-Messzelle. Eine besonders Vorgehensweise ist dabei wie folgt.

Zur Probenvorbereitung werden zweckmäßigerweise ca. 3,5 * 7 cm große Stücke ausgeschnitten und die Membranproben mit einem walzenförmigen Gewicht von 500 g insgesamt 10 Mal abgerollt, um überstehende Säure zu entfernen. Die Dicke der Proben wird günstigerweise mit einem Mitutoyo Typ „Absolute, Digmatic" Dickenmessgerät an 3 Punkten bestimmt und gemittelt (Anfang, Mitte und Ende des Probenstreifens). Die Probe wird zweckmäßigerweise in der Messzelle fixiert, wie in Fig. 1 dargestellt.

Es bezeichnen:
(1): I_-
(3): U_+
(5): U_-
(7): I_+
(9): Konnektor
(11): Pt-Draht
(13): Dichtung
(15): Membran

(17): Pt-Platte

Die Schrauben der Testzelle werden vorzugsweise handfest angezogen und die Zelle günstigerweise in einen gesteuerten Ofen überführt, der mit der gemäß der Tabelle 1 ein Temperatur-Frequenz Programm abfährt.

Tabelle 1:

Frequenzbereich	Niedrigste Frequenz (Untergrenze)	1 Hz
	Höchste Frequenze (Obergrenze)	100 kHz
	Startfrequenz (Frequenz zu Beginn)	10 kHz
Stufen pro Dekade	Oberhalb von 66 Hz	20
	Unterhalb von 66 Hz	5
Anzahl Mess-	Oberhalb von 66 Hz	10
Perioden	Unterhalb von 66 Hz	4

Das Ofenprogramm wird gestartet und es werden Impedanz Spektren mit einem Zahner-Elektrik Impedanzspektrometer IM6 mit einer 4-Punkt Trockenmesszelle bei 20°C bis 160°C und - umgekehrt - von 160°C bis 20°C vorzugsweise in 20°C Schritten gemessen, wobei günstigerweise vor der Messung eine Haltezeit von 10 min stattfindet. Das Spektrum wird abgespeichert und bevorzugt nach den Literatur bekannten Methoden von Bode und Niquist ausgewertet. Die Protonenleitfähigkeit hier berechnet sich nach:

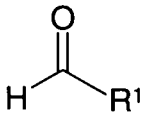
$$\sigma = \frac{l}{R \cdot b \cdot d} \qquad \left[\frac{S}{cm}\right]$$

l (Abstand der Kontakte) = 2 cm, b (Membranbreite) = 3,5 cm, d = Membrandicke (cm), R = Gemessener Wiederstand (Ohm)

Bevorzugt werden als Stabilisierungsreagenz Aldehyde, Ketone, Alkohole, Ester, Säuren, Imine, Lactame und/oder Peroxide, sowie Mischungen derselben eingesetzt. Neben den vorstehend genannten Stoffen, sind auch solche Stoffe einsetzbar, die in Gegenwart einer starken Säure, beispielsweise Phosphorsäure und/oder Schwefelsäure, die vorstehend genannten Stoffe freisetzen. Ein Beispiel hierfür ist Urotropin, welches in Gegenwart einer Säure Formaldehyd, d.h. einen Aldehyd, freisetzt. Solche Stoffe sind beispielsweise Vorstufen oder Reaktionsprodukte der oben genannten Verbindungen, speziell der Aldehyde und Ketone. Insbesondere sind hier die entsprechenden nukleophilen Addukte, Aldehydhydrate (geminalen Diole), Acetale oder Halbacetale, Imine und Enamine sowie Aldole zu nennen.

Bei den eingesetzten Aldehyden, handelt es sich bevorzugt um Verbindungen mit einer, zwei oder drei Aldehydgruppen, je nachdem ob zusätzlich zur Stabilisierung noch eine Verbrückungs- und/oder Vernetzung stattfinden soll.

Bevorzugte Verbindungen mit einer Aldehydgruppe werden durch die nachstehende Formel aufgezeigt,



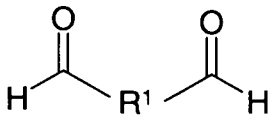
worin R^1 für Wasserstoff, eine 1- 30 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte, nicht verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe, eine 4-20 Kohlenstoffatome aufweisenden Arylgruppe, eine 4-30 Kohlenstoffatome aufweisenden Arylalkylgruppe oder eine 4-30 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylaryl-Gruppe steht. Bei den vorstehend genannten Resten R^1 können ein oder mehrere Wasserstoffatome gegen Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein. Des Weiteren können bei den vorstehend genannten Resten R^1 ein oder mehrere Kohlenstoffatome, welche nicht in alpha-Position zur Aldehydgruppe stehen, in den aromatischen Aryl-Gruppen gegen Heteroatome, insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel, substituiert sein.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl.

Bevorzugte aromatische Aryl-Gruppen sind Phenyl- oder polycylische Aromaten, insbesondere Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugte Verbindungen mit zwei Aldehydgruppen, mit deren Hilfe auch zusätzlich eine Verbrückung durchgeführt werden kann, werden durch die nachstehende Formel aufgezeigt,



worin R^1 für eine 1- 30 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte, nicht verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe, eine 4-20 Kohlenstoffatome aufweisenden Arylgruppe, eine 4-30 Kohlenstoffatome aufweisenden Arylalkylgruppe oder eine 4-30 Kohlenstoffatome aufweisende

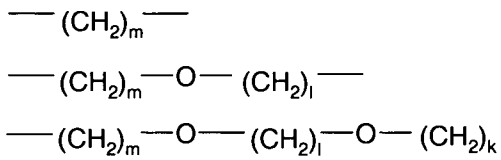
Alkylaryl-Gruppe steht. Bei den vorstehend genannten Resten R^1 können ein oder mehrere Wasserstoffatome gegen Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein. Des Weiteren können bei den vorstehend genannten Resten R^1 ein oder mehrere Kohlenstoffatome, welche nicht in alpha-Position zur Aldehydgruppe stehen, in den aromatischen Aryl-Gruppen gegen Heteroatome, insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel, substituiert sein.

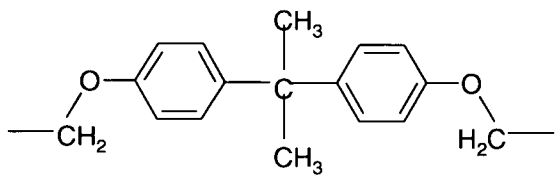
Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl.

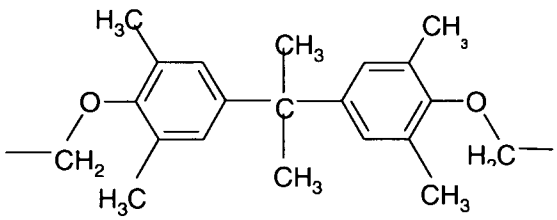
Bevorzugte aromatische Aryl-Gruppen sind Phenyl- oder polycylische Aromaten, insbesondere Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

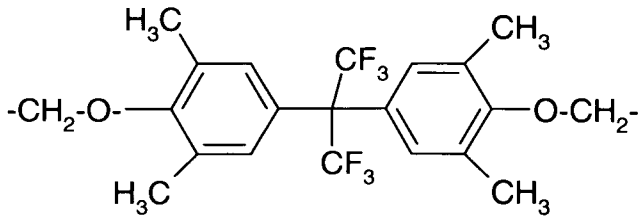
Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Beispiele für R^1 sind insbesondere die folgenden Gruppen.



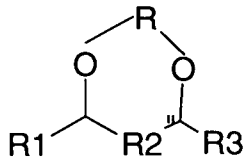




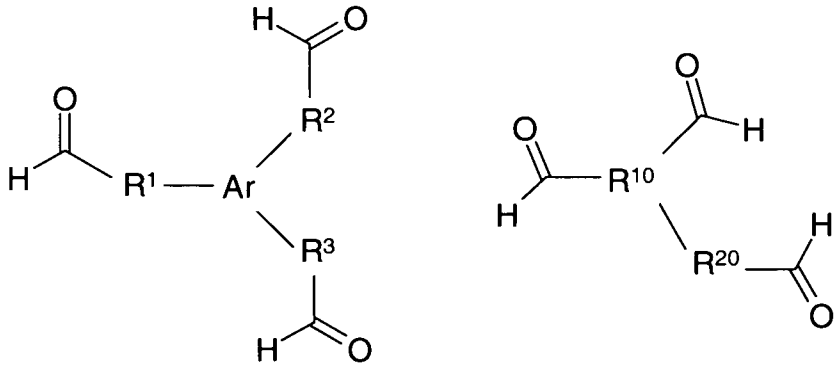


In den obigen Formeln sind k, l und m gleich oder verschieden und stehen jeweils für eine ganze Zahl von 1 bis 6.

Einsetzbar sind auch die entsprechenden Ester, Ether oder sonstigen Addukte, insbesondere Verbindungen der Art:



Bevorzugte Verbindungen mit drei Aldehydgruppen, mit deren Hilfe auch zusätzlich eine Vernetzung durchgeführt werden kann, werden durch die nachstehende Formeln aufgezeigt,



worin R^1, R^2, R^3 gleich oder verschieden sind und für eine chemische Bindung stehen oder für eine 1- 30 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte, nicht verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe, eine 4-20 Kohlenstoffatome aufweisenden Arylgruppe, eine 4-30 Kohlenstoffatome aufweisenden Arylalkylgruppe oder eine 4-30 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylaryl-Gruppe steht. Bei den vorstehend genannten Resten R^1, R^2, R^3 können ein oder mehrere Wasserstoffatome gegen Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein. Des Weiteren können bei den vorstehend genannten Resten R^1, R^2, R^3 ein oder mehrere Kohlenstoffatome, welche nicht in alpha-Position zur Aldehydgruppe stehen, in den aromatischen Aryl-Gruppen gegen Heteroatome, insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel, substituiert sein.

Der Rest Ar steht für eine 4-20 Kohlenstoffatome aufweisenden Arylgruppe, bei der ein oder mehrere Wasserstoffatome gegen Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein können und ein oder mehrere Kohlenstoffatome, welche nicht in alpha-Position zur Aldehydgruppe stehen, in den aromatischen Aryl-Gruppen gegen Heteroatome, insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel, substituiert sein.

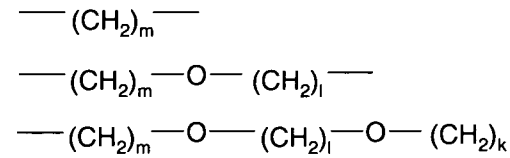
Die Reste R^{10}, R^{20} sind gleich oder verschieden und stehen für eine 1- 30 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte, nicht verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe. Bei den vorstehend genannten Resten R^{10}, R^{20} können ein oder mehrere Wasserstoffatome gegen Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein. Des Weiteren können bei den vorstehend genannten Resten R^{10}, R^{20} ein oder mehrere Kohlenstoffatome, welche nicht in alpha-Position zur Aldehydgruppe stehen, in den aromatischen Aryl-Gruppen gegen Heteroatome, insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel, substituiert sein.

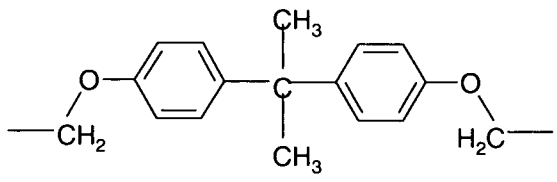
Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl.

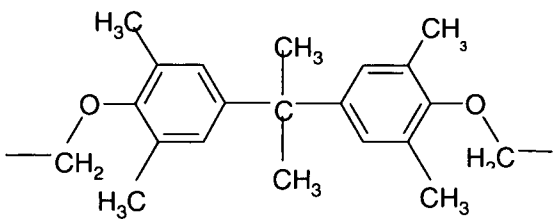
Bevorzugte aromatische Aryl-Gruppen sind Phenyl- oder polycylische Aromaten, insbesondere Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

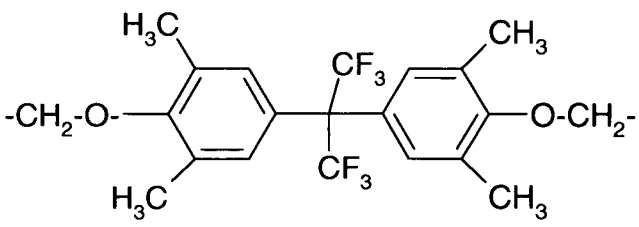
Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Beispiele für R^1, R^2, R^3, R^{10}, R^{20} sind insbesondere die folgenden Gruppen.









In den obigen Formeln sind k, l und m gleich oder verschieden und stehen jeweils für eine ganze Zahl von 1 bis 6.

Besonders bevorzugte Aldehyde sind Verbindungen mit einer Aldehydgruppe R-CHO, bei denen R für Wasserstoff, eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisende Alkyl-Gruppe, insbesondere eine nicht verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und eine verzweigte Alkyl-gruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine 4-10 Kohlenstoffatome aufweisenden Aryl- bzw. Heteroaryl-Gruppe, insbesondere eine Phenylgruppe oder eine Furangruppe, steht.

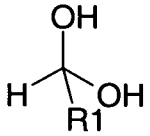
Besonders bevorzugt innerhalb der Verbindungen mit einer Aldehydgruppe sind Formaldehyd, Paraformaldehyd, Urotropin, welches Formaldehyd in saurer Umgebung freisetzt, Furfurol und Benzaldehyd, Acetylaldehyd, Propen-2-al (auch: Acrolein, Acrylaldehyd, Aqualin, 2-Propenal, Propenal), Butanal (Butyraldehyd, n-Butanal, Buttersäurealdehyd, Butolyd, Propylhydrocarbonoxid), Pentanal (auch: Valeraldehyd, Amylaldehyd).

Weiterhin besonders bevorzugte Aldehyde sind Verbindungen mit zwei Aldehydgruppen, bei denen R^1 für Wasserstoff, eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisende Alkyl-Gruppe, insbesondere eine nicht verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine 4-10 Kohlenstoffatome aufweisenden Aryl- bzw. Heteroaryl-Gruppe, insbesondere eine Phenylgruppe oder eine Furangruppe, steht.

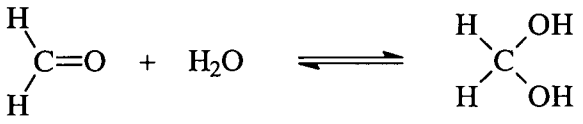
Besonders bevorzugt innerhalb der Verbindungen mit zwei Aldehydgruppen sind 1,5-Pentandial (Glutaraldehyd), Ethandial (Glyoxal), Butandial.

Bevorzugte Derivate der Verbindungen mit einer, zwei Aldehydgruppe sind durch die nachstehenden Formeln aufgezeigt:

Allgemein für Aldehydhydrate

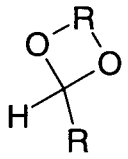


Allgemeines Beispiel für die Bildung von Aldehydhydraten:

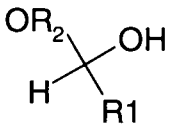


Formaldehyd Formalin

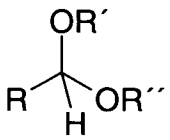
Und zyklische Derivate der Aldehydhydrate:



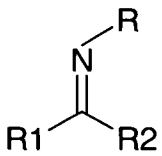
Allgemein für Halb- und



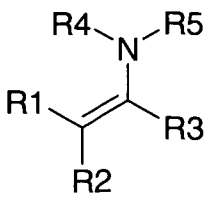
Vollacetale:



Allgemein für Imine:



Allgemein für Enamine:



worin R, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 ,R' und R" jeweils gleich oder verschieden sind und eine 1- 30 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte, nicht verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe, eine 4-20 Kohlenstoffatome aufweisenden Arylgruppe, eine 4-30 Kohlenstoffatome aufweisenden Arylalkylgruppe oder eine 4-30 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylaryl-Gruppe steht. Bei den vorstehend genannten Resten R, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 ,R' und R" können ein oder mehrere Wasserstoffatome gegen Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein. Des Weiteren können bei den vorstehend genannten Resten R, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 ,R' und R" ein oder mehrere Kohlenstoffatome, welche nicht in alpha-Position zur Ketongruppe stehen, in den aromatischen Aryl-Gruppen gegen Heteroatome, insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel, substituiert sein.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl.

Bevorzugte aromatische Aryl-Gruppen sind Phenyl- oder polycylische Aromaten, insbesondere Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

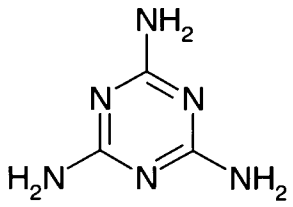
Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt bei den einsetzbaren Addukten der Aldehyde ist die Gruppe der Formaldehyd-Melamin Addukte und der Harnstoff-Formaldehyd-Melamin Addukte. Dabei sind die cyclischen und linearen von Bedeutung. Hier sollen alle Edukte genannt werden, welche normalerweise nach DIN zu Melamin-Formaldehyd-Harzen (MF-Harze) oder Harnstoff-Formaldehyd-Melamin Harzen (MF-Harzen) verarbeitet werden. Mit Harnstoff reagiert Formaldehyd zu Harnstoff-Formaldehyd-Harzen (UF-Harze), mit Melamin zu den Melamin-Formaldehyd-Harzen (MF-Harze), die beide zu den Aminoplasten gehören.

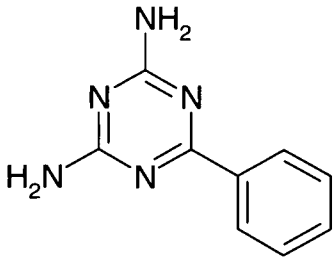
Besonders geeignete Stabilisatoren sind Vernetzerkomponenten für Aminoplastharze, wie bekannte Harnstoff-, Carbamid-, Melamin-, Benzoguanamin- und Glycolurilharze, wie z. B. Cymel 1171 (Cyanamid).

Ganz besonders bevorzugt werden als Stabilisatoren Vernetzerkomponenten für Aminoharze vom Melamintyp im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Die verwendeten Melamin-Formaldehyd-Stabilisatoren haben vorzugsweise einen mittleren Methylolierungsgrad von mindestens 0.65, bevorzugt 0.9 bis 1.0, und werden günstigerweise mit Monoalkoholen in einem Umfang von mindestens 80 Mol.-%, bevorzugt 90 bis 100 Mol.-%, bezogen auf die maximal mögliche Veretherung, verethert. Als geeignete Veretherungsalkohole sind Methanol, Ethanol,

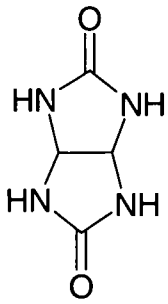
Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Hexanole, Heptanole und Ethylhexanol besonders günstig. Besonders bevorzugt sind Methoxymethylderivate des Melamins (1), Benzoguanamin (2) und Glycolurils (3). Ganz besonders bevorzugt wird Hexamethoxymethylmelamin (4), welches unter dem Warenzeichen Cymel 303 (Fa. Cyanamid) auf dem Markt erhältlich ist, eingesetzt.



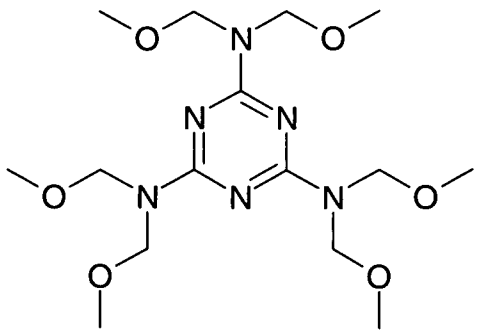
1



2

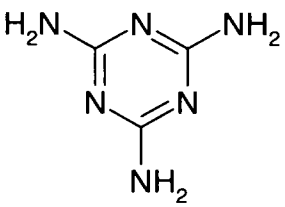


3



4

Im Rahmen einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Luracoll des Herstellers BASF SE, Deutschland (70%ige Lösung MFA in H_2O) verwendet.

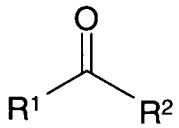


Des Weiteren eingesetzt werden können andere Verbindungen aus der Gruppe der Triazine, wie z. B. 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Trianzin oder 1,3,5-Triazin und deren Derivate, wie z.B. Cyanursäurehalogenide und Cyanursäurester.

Ebenfalls verwendet werden können die entsprechenden Ester, Ether, Aminale und Halbaminale als Edukte.

Bei den einsetzbaren Ketonen handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen mit einer, zwei oder drei Ketogruppen, je nachdem ob zusätzlich zur Stabilisierung noch eine Verbrückungs- und/oder Vernetzung stattfinden soll.

Bevorzugte Verbindungen mit einer Ketogruppe werden durch die nachstehende Formel aufgezeigt,



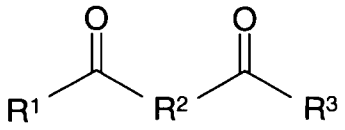
worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und eine 1- 30 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte, nicht verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe, eine 4-20 Kohlenstoffatome aufweisenden Arylgruppe, eine 4-30 Kohlenstoffatome aufweisenden Arylalkylgruppe oder eine 4-30 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylaryl-Gruppe steht. Bei den vorstehend genannten Resten R^1 und R^2 können ein oder mehrere Wasserstoffatome gegen Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein. Des Weiteren können bei den vorstehend genannten Resten R^1 und R^2 ein oder mehrere Kohlenstoffatome, welche nicht in alpha-Position zur Ketongruppe stehen, in den aromatischen Aryl-Gruppen gegen Heteroatome, insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel, substituiert sein.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl.

Bevorzugte aromatische Aryl-Gruppen sind Phenyl- oder polycylische Aromaten, insbesondere Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugte Verbindungen mit zwei Ketogruppen, mit deren Hilfe auch zusätzlich eine Verbrückung durchgeführt werden kann, werden durch die nachstehende Formel aufgezeigt,



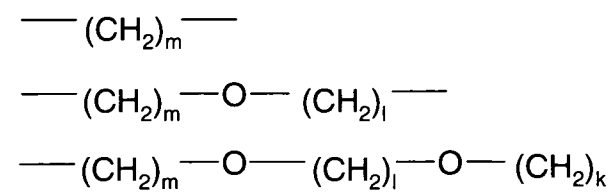
worin R^1, R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und eine 1- 30 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte, nicht verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe, eine 4-20 Kohlenstoffatome aufweisenden Arylgruppe, eine 4-30 Kohlenstoffatome aufweisenden Arylalkylgruppe oder eine 4-30 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylaryl-Gruppe bedeuten. Bei den vorstehend genannten Resten R^1, R^2 und R^3 können ein oder mehrere Wasserstoffatome gegen Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein. Des Weiteren können bei den vorstehend genannten Resten R^1, R^2 und R^3 ein oder mehrere Kohlenstoffatome, welche nicht in alpha-Position zur Ketogruppe stehen, in den aromatischen Aryl-Gruppen gegen Heteroatome, insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel, substituiert sein.

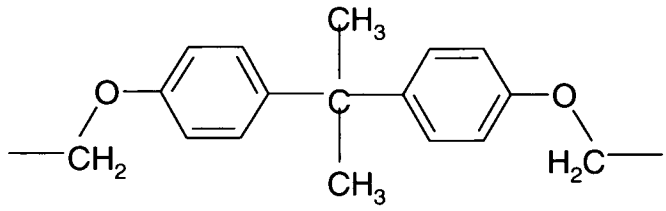
Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl.

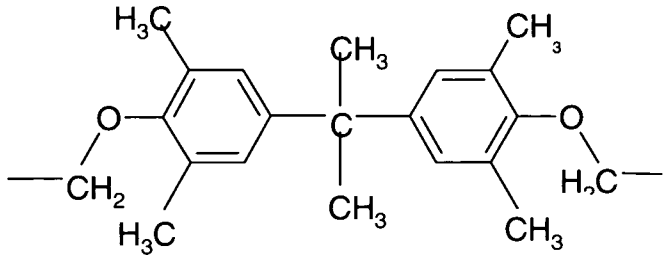
Bevorzugte aromatische Aryl-Gruppen sind Phenyl- oder polycylische Aromaten, insbesondere Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

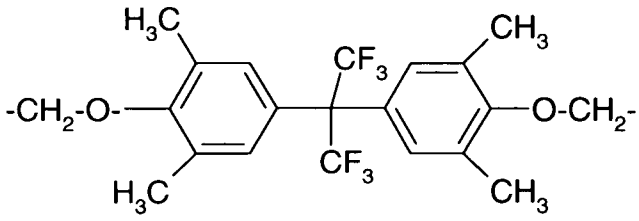
Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Beispiele für R^2 sind die folgenden Gruppen.









In den obigen Formeln sind k, l und m gleich oder verschieden und stehen jeweils für eine ganze Zahl von 1 bis 6.

Besonders bevorzugte Ketone sind Verbindungen mit einer Ketogruppe, bei denen R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und für eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisende Alkyl-Gruppe, insbesondere eine nicht verzweigte Alkyl-gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine 4-10 Kohlenstoffatome aufweisenden Aryl- bzw. Heteroaryl-Gruppe, insbesondere eine Phenylgruppe oder eine Furangruppe, stehen.

Weitere besonders bevorzugte Ketone sind Verbindungen mit zwei Ketogruppen, bei denen R^1, R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und für eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylgruppe, insbesondere eine nicht verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine 4-10 Kohlenstoffatome aufweisenden Aryl- bzw.

Heteroaryl-Gruppe, insbesondere eine Phenylgruppe oder eine Furangruppe, stehen.

Bei den einsetzbaren Lactamen handelt es sich bevorzugt um aliphatische Lactame und insbesondere um ε-Caprolactam.

Bei den einsetzbaren Alkoholen, handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen mit einer, zwei oder drei Alkoholgruppen, je nachdem ob zusätzlich zur Stabilisierung noch eine Verbrückungs- und/oder Vernetzung stattfinden soll.

Bevorzugte Verbindungen mit einer Alkoholgruppe werden durch die nachstehende Formel aufgezeigt,

$$HO— R^1$$

worin R^1 für eine 1- 30 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte, nicht verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe, eine 4-20 Kohlenstoffatome aufweisenden Arylgruppe, eine 4-30 Kohlenstoffatome aufweisenden Arylalkylgruppe oder eine 4-30 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylaryl-Gruppe steht. Bei den vorstehend genannten Resten R^1 können ein oder mehrere Wasserstoffatome gegen Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein. Des Weiteren können bei den vorstehend genannten Resten R^1 ein oder mehrere Kohlenstoffatome, welche nicht in alpha-Position zur Hydroxylgruppe stehen, in den aromatischen Aryl-Gruppen gegen Heteroatome, insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel, substituiert sein.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl.

Bevorzugte aromatische Aryl-Gruppen sind Phenyl- oder polycylische Aromaten, insbesondere Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugte Verbindungen mit zwei Alkoholgruppen, mit deren Hilfe auch zusätzlich eine Verbrückung durchgeführt werden kann, werden durch die nachstehende Formel aufgezeigt,

$$HO— R^1 —OH$$

worin R^1 für eine 1- 30 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte, nicht verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe, eine 4-20

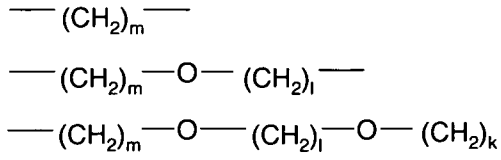
Kohlenstoffatome aufweisenden Arylgruppe, eine 4-30 Kohlenstoffatome aufweisenden Arylalkylgruppe oder eine 4-30 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylaryl-Gruppe steht. Bei den vorstehend genannten Resten R^1 können ein oder mehrere Wasserstoffatome gegen Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein. Des Weiteren können bei den vorstehend genannten Resten R^1 ein oder mehrere Kohlenstoffatome, welche nicht in alpha-Position zur Hydroxylgruppe stehen, in den aromatischen Aryl-Gruppen gegen Heteroatome, insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel, substituiert sein.

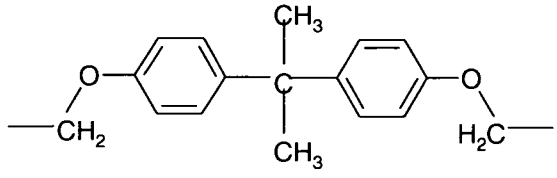
Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl.

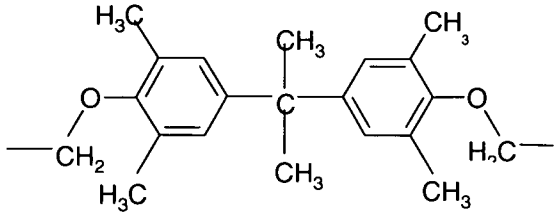
Bevorzugte aromatische Aryl-Gruppen sind Phenyl- oder polycylische Aromaten, insbesondere Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Beispiele für R^1 sind die folgenden Gruppen.







In den obigen Formeln sind k, l und m gleich oder verschieden und stehen jeweils für eine ganze Zahl von 1 bis 6.

Besonders bevorzugte Alkohole sind Verbindungen mit einer Alkoholgruppe, bei denen R^1 für Wasserstoff, eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisende Alkyl-Gruppe, insbesondere eine nicht verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6

Kohlenstoffatomen und eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine 4-10 Kohlenstoffatome aufweisenden Aryl- bzw. Heteroaryl-Gruppe, insbesondere eine Phenylgruppe oder eine Furangruppe, steht.

Besonders bevorzugt innerhalb der monofunktionellen Alkohole sind Furfurylalkohol, Benzylalkohol.

Weitere besonders bevorzugte Alkohole sind Verbindungen mit zwei Alkoholgruppen, bei denen R^1 für Wasserstoff, eine 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisende Alkyl-Gruppe, insbesondere eine nicht verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine 4-10 Kohlenstoffatome aufweisenden Aryl- bzw. Heteroaryl-Gruppe, insbesondere eine Phenylgruppe oder eine Furangruppe, steht.

Besonders bevorzugt innerhalb der Verbindungen mit zwei Alkoholgruppen sind Trimethylolpropan, Ethylenglykol, Trimethylolphosphoniumhalogenide und Bishydroxymethylphosphonsäure.

Außerdem können anstelle der Alkohole auch Verbindungen verwendet werden, die im erfindungsgemäßen Milieu Alkohole freisetzen, die dann direkt in situ weiter reagieren.

Bei den einsetzbaren Estern handelt es sich bevorzugt um Verbindungen mit einer, zwei oder drei Estergruppen, je nachdem ob zusätzlich zur Stabilisierung noch eine Verbrückungsreaktion und/oder Vernetzung stattfinden soll.

Nicht limitierende Beispiele für die Verbindungen aus der Gruppe der Ester sind Diethylphosphat, Diisobutylphosphat, Mischung aus Mono- und Diethylphosphate, Diethylmolonat und Diethylfumarat.

Bei den einsetzbaren Säuren, handelt es sich bevorzugt um Verbindungen mit einer, zwei oder drei Säuregruppen, je nachdem ob zusätzlich zur Stabilisierung noch eine Verbrückungsreaktion und/oder Vernetzung stattfinden soll.

Nicht limitierende Beispiele für die Verbindungen aus der Gruppe der Säuren sind Acethylenedicarbonsäure, Malonsäure, Phtalsäure.

Bei den einsetzbaren Peroxiden, handelt es sich bevorzugt um Verbindungen mit einer, zwei oder drei Peroxidgruppen, je nachdem ob zusätzlich zur Stabilisierung noch eine Verbrückungsreaktion und/oder Vernetzung stattfinden soll.

Besonders bevorzugt aus der Gruppe der Peroxide wird Peroxyessigsäure.

Des Weiteren eingesetzt werden können Mischungen aus Peroxiden und ungesättigten Verbindungen, wie Alkenen, die in saurer Lösung zu Peroxiden reagieren. Diese Peroxide können direkt als stabilisierendes Agens agieren, oder aber in einer weiteren Reaktion in entsprechende, in der vorliegenden Erfindung bereits beschriebene Alkohole weiter reagieren.

Die Stabilisierung erfolgt vorzugsweise durch Erwärmen, zweckmäßigerweise unter Inertgas, auf Temperaturen bis 250 °C, bevorzugt auf Temperaturbereiche von 100°C bis 160 °C, günstigerweise für einen Zeitraum von 5 Minuten bis 120 Minuten, bevorzugt 5 Minuten bis 30 Minuten, besonders bevorzugt 10 Minuten. Optional kann der stabilisierte Film bei Temperaturen von 20°C bis 80 °C, besonders bevorzugt 60 °C, in einer säurehaltigen Lösung für 10 Minuten bis 60 Minuten nachkonditioniert werden.

Die Durchführung der Stabilisierungsreaktion gemäß Schritt c) kann auch durch eine Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen (z.B. photochemische Reaktion, IR und/oder UV Bestrahlung), Elektronen oder thermisch erfolgen. Bei einer thermischen Reaktionsführung ist es von Vorteil die Reaktion in einem Temperaturbereich von 20°C (Raumtemperatur) bis 240°C durchzuführen. Die Reaktionsdauer beträgt von einigen Minuten bis hin zu mehreren Stunden, je nach Reaktivität des Reagenz. Die Stabilisierungsreaktion kann ein oder mehrstufig durchgeführt werden.

Es können außerdem mehrere Stabilisierungreaktionen mit verschiedenen der genannten, stabilisierenden Substanzen nacheinander durchgeführt werden. Hierbei sind besonders Reaktionen zu nennen, bei denen zunächst die Bildung eines zweiten Polymeren innerhalb der erfindungsgemäßen Polyazol Membran erfolgt, wobei anschließend eine Vernetzung des Polyazols mit der zuvor gebildeten, zweiten Polymeren Komponente durchgeführt wird. Hierbei kann die gebildete Membran zunächst mit einer monofunktionellen Komponente aus den oben beschriebenen Verbindungen behandelt werden, und nach der ersten Stabilisierungsreaktion einer zweite, bifunktionelle Verbindung zugesetzt und in einem zweiten Umsetzungsschritt umgesetzt werden.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten starken Säure handelt es sich um protische Säuren, bevorzugt um Phosphorsäure und/oder Schwefelsäure.

Im Rahmen der vorliegenden Beschreibung versteht man unter "Phosphorsäure" Polyphosphorsäure, Phosphonsäure (H_3PO_3), Orthophosphorsäure (H_3PO_4), Pyrophosphorsäure ($H_4P_2O_7$), Triphosphorsäure ($H_5P_3O_{10}$), Metaphosphorsäure sowie Derivate, insbesondere organische Derivate, wie cyclische Organo-

Phosphorsäuren, und deren Derivate, wie Säureester. Die Phosphorsäure, insbesondere Orthophosphorsäure, hat vorzugsweise eine Konzentration von mindestens 80 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt eine Konzentration von mindestens 90 Gewichtsprozent, noch weiter bevorzugt eine Konzentration von mindestens 95 Gewichtsprozent und ganz besonders bevorzugt eine Konzentration von mindestens 98 Gewichtsprozent, wobei sich die Konzentrationsangaben auf die effektive Konzentration der Säure in der Membran bzw. bei der Hydrolyse bezieht.

Zur weiteren Anpassung für die spätere Verwendung, kann nach der Stabilisierung gemäß Schritt c) noch eine zusätzliche Dotierung der Membran erfolgen. Hierbei können die Eingangs genannten Additive zugesetzt werden oder aber der Dotierungsgrad durch weitere Zugabe der genannten starken Säuren erfolgen. Des Weiteren kann der Membran vorhandenes Wasser, z.B. durch Aufkonzentration der vorhandenen starken Säure, entzogen werden. Es können zusätzlich benötigte Katalysatoren für eine Stabilisierungsreaktion und Mischungen verschiedener Stabilisierungsagenzien der oben genannten Gruppen zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäße säurehaltige Polyazol-Membran auf Basis von stabilisierten vorzugsweise hochmolekularen Polyazol-Polymeren bildet mit der Säure einen Säure-Base-Komplex und ist daher auch ohne die Anwesenheit von Wasser protonenleitend. Dieser sogenannte Grotthus-Leitfähigkeits-Mechanismus ermöglicht den Einsatz in Hochtemperatur-Brennstoffzellen, mit einer Dauer-Betriebstemperatur von min. 120°C, vorzugsweise min. 140°C, insbesondere min. 160°C. Die erfindungsgemäße Membran kann daher als Elektrolyt für elektrochemische Zellen, insbesondere Brennstoffzellen, verwendet werden.

Die erfindungsgemäße säurehaltige Polyazol-Membran auf Basis von stabilisierten vorzugsweise hochmolekularen Polyazol-Polymeren zeichnet sich durch verbesserte mechanische Eigenschaften aus. So zeigt eine erfindungsgemäße Membran ein E-Modul von mindestens 3 MPa, zweckmäßigerweise von mindestens 4 MPa, bevorzugt von mindestens 5 MPa, besonders bevorzugt von mindestens 6 MPa, wünschenswerterweise von mindestens 7 MPa, insbesondere von mindestens 8 MPa. Des Weiteren zeigen die erfindungsgemäßen Membranen eine Bruchdehnung von mindestens 150%, bevorzugt von mindestens 200%, insbesondere von mindestens 250%.

Bestimmt werden die Zug-/Dehnungseigenschaften vorzugsweise mit einem Zwick Z010 Standard Zugmessgerät, wobei sich die folgende Vorgehensweise besonders bewährt hat. Die Proben werden zunächst zweckmäßigerweise in 1,5 cm breite und 12 cm lange Streifen geschnitten. Es werden vorzugsweise pro Probe 2 – 3 Proben vorbereitet und gemessen und die Ergebnisse anschließend gemittelt. Die Dicke der Proben wird vorzugsweise mit einem Mitutoyo Absolute Digmatic Dickenmessgerät

an 3 Punkten bestimmt und gemittelt (bevorzugt am Anfang, Mitte und Ende des Streifens). Die Messung wird vorzugsweise wie folgt durchgeführt. Der Probenstreifen wird eingespannt und für 1 min bei einer Vorkraft von 0,1 N gehalten. Anschließend wird die Messung automatisch bei einer Zuggeschwindigkeit von vorzugsweise 5 mm/min bevorzugt bei RT durchgeführt, bis das E-modul (MPa) ermittelt wurde (automatische Prozedur mittels der Zwick Software TextExpert (Vers. 11). Danach wird mit einer Zuggeschwindigkeit von vorzugsweise 30mm/min weiter gemessen, bis es zum Abreißen der Probenstreifens kommt. Nach beendeter Messung werden die Bruchzähigkeit (kJ/m^2) und die Bruchdehnung (%) ermittelt.

Die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen säurehaltigen Polyazol-Membranen auf Basis von stabilisierten vorzugsweise hochmolekularen Polyazol-Polymeren beträgt vorzugsweise mindestens 50 mS/cm, bevorzugt mindestens 100 mS/cm, insbesondere mindestens 150 mS/cm.

Die erfindungsgemäßen säurehaltigen Polyazol-Membranen auf Basis von stabilisierten vorzugsweise hochmolekularen Polyazol-Polymeren zeichnen sich darüber hinaus durch eine erhöhte Stabilität beim Einsatz als protonenleitende Membran in Hochtemperatur-Brennstoffzellen aus. Beim Betrieb derartiger Systeme hat sich gezeigt, dass insbesondere bei phosphorsauren Systemen die Stabilität der säurehaltigen Polyazol-Membranen noch weiter verbessert werden sollte. Die erfindungsgemäßen Membranen zeichnen sich durch eine solche verbesserte Stabilität aus und sind vorzugsweise in 99 %-iger Phosphorsäure über den Temperaturbereich von 85°C bis 180°C unlöslich. Unlöslich bedeutet in diesem Zusammenhang, dass in einem Überschuss der vorliegenden Säure die Quellung 300% nicht überschreitet und keine Auflösung des selbsttragenden Filmes auftritt.

Die erfindungsgemäßen, stabilisierten Membranen zeichnen sich weiterhin durch eine verbesserte Langzeitstabilität aus.

Zusätzliche Anwendungen umfassen auch den Einsatz als Elektrolyt für ein Anzeigeelement, ein elektrochromes Element oder verschiedene Sensoren.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner die bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerelektrolytmembran in der Einzelzelle (MEU) für eine Brennstoffzelle.

Die Einzelzelle für eine Brennstoffzelle enthält mindestens eine erfindungsgemäße Membran und zwei Elektroden, zwischen denen die protonenleitende Membran sandwichartig angeordnet ist.

Die Elektroden weisen jeweils eine katalytisch aktive Schicht und eine Gasdiffusionsschicht zur Zuführung eines Reaktionsgases zur katalytisch aktiven Schicht auf. Die Gasdiffusionsschicht ist porös, damit reaktives Gas hindurch treten kann.

Die erfindungsgemäße Polymerelektrolytmembran kann als Elektrolytmembran verwendet werden. Außerdem kann man die Elektrolytmembran sowie einen Vorläufer für eine Einzelzelle (MEU) mit einer oder beiden katalytisch aktiven Schichten herstellen. Des Weiteren kann man die Einzelzelle auch durch Fixieren der Gasdiffusionsschicht am Vorläufer herstellen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Brennstoffzelle mit mehreren Einzelzellen (MEU´s), die jeweils eine nach dem obigen Verfahren hergestellte Membran und zwei Elektroden, zwischen denen die Membran sandwichartig angeordnet ist, enthalten.

Die erfindungsgemäße Stabilisierung kann auch nach Herstellung einer MEU aus einer Membran durchgeführt werden. Hierzu findet einen Dotierung der Membran mit dem stabilisierenden Agens wie zuvor beschrieben statt. Die Stabilisierungsreaktion gemäß Schritt c) oder die Aktivierung der stabilisierenden Komponente findet jedoch anschließend innerhalb der sandwichartig angeordneten MEU statt.

Die Durchführung der Stabilisierungsreaktion gemäß Schritt c) kann auch hier durch eine Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen (z.B. photochemische Reaktion, IR und/oder UV Bestrahlung), Elektronen oder thermisch erfolgen. Bei einer thermischen Reaktionsführung ist es von Vorteil die Reaktion in einem Temperaturbereich von 20°C (Raumtemperatur) bis 240°C durchzuführen. Besonders bevorzugt findet die Stabilisierung bei 160 – 200°C statt. Die Reaktionsdauer beträgt von einigen Minuten bis hin zu mehreren Stunden, je nach Reaktivität des Reagenzes. Die Stabilisierungsreaktion in einer MEU kann ein oder mehrstufig (Temperaturrampe) durchgeführt werden.

Nachfolgend wird die Erfindung durch mehrere Beispiele weiter veranschaulicht, ohne dass hierdurch eine Beschränkung des Erfindungsgedankens erfolgen soll.

Beispiele

Beispiel 1: Route I zur Durchführung einer erfindungsgemäßen Stabilisierung (Stabilisierung ausgewaschener Polyazol Filme)

Ein Film bzw. eine Folie umfassend vorzugsweise hochmolekulare Polyazole und eine starke Säure wird in ein Bad mit einem wässrigen Lösungsmittel, besonders

bevorzugt reines Wasser, bei einer Temperatur zwischen 0° und 90°C, besonders bevorzugt sind 40 – 70°C, eingelegt. Dabei wird durch Austausch von Lösungsmittel die im Film enthaltene Säure verdünnt, bzw. vollständig ausgewaschen. Die Säure kann dabei zu 1 – 100% Prozent gegen Wasser ausgetauscht werden. Der Austausch von Lösung kann je nach der verwendeten Temperatur und Konzentration des Lösungsmittels von wenigen Minuten bis hin zu mehreren Stunden dauern. Besonders bevorzugt sind hierbei Auswaschvorgänge, die nicht mehr als eine bis zu 120 Minuten in Anspruch nehmen. Anschließend wird der behandelte Film aus dem Bad entfernt und das überstehende Lösungsmittel oberflächlich, z. B. durch Abtupfen mit einem Fliesstuch, entfernt.

Dieser Film wird dann in ein weiteres Bad eingelegt, welches eine starke Säure und mindestens eines der erfindungsgemäßen Stabilisierungsagenzien beinhaltet. Das Bad beinhaltet dabei besonders bevorzugt 0,01 – 30 Gew.-% der stabilisierenden Komponente. Es erfolgt im Bad eine Dotierung der Folie durch Lösungsmittelaustausch, wobei das zuvor eingebrachte Wasser gegen eine saure Lösung mit Stabilisierungsmittel ausgetauscht wird. Dabei wird besonders bevorzugt eine Temperatur von mind. 0°C, höchstens aber 120°C verwendet. Die Folie wird dann aus dem Bad entfernt und das überstehende Lösungsmittel kann erneut aufgenommen werden, aber auch auf der Oberfläche verbleiben. Danach kann nach Route I a oder I b weiter verfahren werden.

Route I a: Die Folie wir anschließend durch Behandlung bei 70 – 200°C zwischen zwei Trägerfolien (z.B. Polyethylenterephthalat (250 µm) oder auch Glasplatten) in einem Wärmeofen für eine Zeit von einer Minute bis zu 24 Stunden, besonders bevorzugt sind 100 – 160°C bei einer Dauer von bis zu 10 Stunden, behandelt, wobei die erfindungsgemäße Stabilisierung stattfindet. Auch eine stufenweise Erhöhung und/oder Absenkung der Temperatur im Ofen ist dabei möglich. Die Folie wird nach durchgeführter Stabilisierung aus der Lösung entnommen und kann (i) direkt weiterverarbeitet/verwendet werden, oder aber (ii) bevorzugt über einen Zeitraum von 30 Min – 24 Stunden in einem Bad von Phosphorsäure mit einer Konzentration von 30 – 99%, besonders bevorzugt 30 – 85 %, konditioniert werden. Diese Konditionierung ist beispielsweise wichtig, um die Konzentration der im Film enthaltenen Säure für spezielle Verwendungen ein zu stellen.

Route I b: Die Folie wird im Anschluss in ein weiteres Bad überführt, welches vorgewärmt, bevorzugt 70 – 200°C, eine starke Säure, oder eine Säuremischung enthält und wird dort für einige Minuten bis zu mehreren Stunden belassen, wobei die erfindungsgemäße Stabilisierung direkt in einem flüssigen, sauren Medium stattfindet. Die Konzentration der Säure beträgt dabei zwischen 10 und 99%, besonders bevorzugt 30 – 85 %.

Die Folie wird nach durchgeführter Stabilisierung aus der Lösung entnommen und kann (i) direkt weiterverarbeitet/verwendet werden, oder aber (ii) bevorzugt über einen Zeitraum von 30 Min – 24 Stunden in einem Bad von Phosphorsäure mit einer Konzentration von 30 – 99%, besonders bevorzugt 30 – 85 %, konditioniert werden. Diese Konditionierung ist beispielsweise wichtig, um die Konzentration der im Film enthaltenen Säure für spezielle Verwendungen ein zu stellen.

Beispiel 2: Route II zur Durchführung der erfindungsgemäßen Stabilisierung (Stabilisierung in flüssigem Medium)

Ein Film bzw. eine Folie umfassend vorzugsweise hochmolekulare Polyazole und mindestens eine starke Säure wird in ein Bad eingelegt, welches eine starke Säure und eines der erfindungsgemäßen Stabilisierungsreagenzien beinhaltet. Das Bad enthält dabei besonders bevorzugt 0,01 – 30 Gew.-% der stabilisierenden Substanz. Innerhalb des Bades erfolgt eine Dotierung der Folie durch Lösungsmittelaustausch, wobei das zuvor eingebrachte wässrige Lösungsmittel gegen die saure Lösung mit dem Stabilisierungsmittel ausgetauscht wird. Dabei wird besonders bevorzugt eine Temperatur von mind. 0°C, höchstens aber 120°C verwendet. Die Folie wird dann aus dem Bad entfernt und überstehendes Lösungsmittel kann erneut aufgenommen werden, aber auch auf der Oberfläche des Filmes verbleiben. Danach wird gemäß *Route II a* oder *Route II b* weiter verfahren.

Route II a: Die Folie wir anschließend durch Behandlung bei 70 – 200°C zwischen zwei Trägerfolien (z.B. Polyethylenterephthalat (250 µm) oder auch Glasplatten) von einer Minute bis zu 24 Stunden, besonders bevorzugt sind 100 – 160°C bei einer Dauer von bis zu 10 Stunden, behandelt, wobei die erfindungsgemäße Stabilisierung stattfindet. Auch eine stufenweise Erhöhung und/oder Absenkung der Temperatur im Ofen ist dabei möglich.

Die Folie wird nach durchgeführter Stabilisierung aus der Lösung entnommen und kann (i) direkt weiterverarbeitet/verwendet werden, oder aber (ii) bevorzugt über einen Zeitraum von 30 Min – 24 Stunden in einem Bad von Phosphorsäure mit einer Konzentration von 30 – 99%, besonders bevorzugt 30 – 85 %, konditioniert werden. Diese Konditionierung ist beispielsweise wichtig, um die Konzentration der im Film enthaltenen Säure für spezielle Verwendungen ein zu stellen.

Route II b: Die Folie wird im Anschluss in ein weiteres Bad überführt, welches vorgewärmt, bevorzugt 70 – 200°C, eine starke Säure, oder eine Säuremischung enthält und wird dort für einige Minuten bis zu mehreren Stunden belassen, wobei die erfindungsgemäße Stabilisierung direkt in einem flüssigen, sauren Medium stattfindet. Die Konzentration der Säure beträgt dabei zwischen 10 und 99%, besonders bevorzugt 30 – 85 %.

Die Folie wird nach durchgeführter Stabilisierung aus der Lösung entnommen und kann (i) direkt weiterverarbeitet/verwendet werden, oder aber (ii) bevorzugt über einen Zeitraum von 30 Min – 24 Stunden in einem Bad von Phosphorsäure mit einer Konzentration von 30 – 99%, besonders bevorzugt 30 – 85 %, konditioniert werden. Diese Konditionierung ist beispielsweise wichtig, um die Konzentration der im Film enthaltenen Säure für spezielle Verwendungen ein zu stellen.

Beispiel 3: Route III In-Situ Stabilisierung in einer Brennstoffzelle (Stabilisierung in einer MEA)

Ein auf der Route I oder Route II hergestellter Polyazol Film, umfassend vorzugsweise hochmolekulare Polyazole, mindestens eine starke Säure, sowie ein erfindungsgemäßes Stabilisierungsreagenz wird hergestellt, wobei die eigentliche Stabilisierungsreaktion (Route I a oder Route I b bzw. Route II a oder Route II b) zunächst entfällt.

Der Film wird anschließend zu einer MEU weiter verarbeitet, was beispielsweise durch Verpressen, Laminieren oder einfaches Zusammenlegen mit zwei Gasdiffusionselektroden geschehen kann. Denkbar ist auch eine beidseitige Beschichtung des hergestellten Films mit einer Katalysatorschicht (z.B. Platin auf Kohlenstoff) und Herstellung einer mit Katalysator-Beschichteten-Membran (CCM). Die CCM wird dann wieder rum durch Verpressen, Laminieren oder einfaches Zusammenlegen mit zwei Gasdiffusionslagen zu einer MEU verarbeitet.
Im Anschluss wird die Stabilisierungsreaktion direkt in der MEU unter Luft- oder Schutzgasatmosphäre bei Temperaturen von 60 – 200°C für wenige Minuten bis zu Stunden durchgeführt. Besonders bevorzugt findet die Stabilisierung bei 90 – 180 °C für 1 – 120 Minuten statt.

Beispiel 4: Route IV zur Durchführung einer erfindungsgemäßen Stabilisierung (Stabilisierung durch nachträgliches, oberflächliches Beschichten mit einem Stabilisierungsreagenz)

Ein selbsttragender Film bzw. eine Folie umfassend vorzugsweise hochmolekulare Polyazole und mindestens eine starke Säure wird nach der Herstellung oberflächlich mit einer Lösung aus einem Stabilisierungsreagenz und mindestens einer starken Säure, bevorzugt Phosphorsäure, besprüht bzw. oberflächlich beschichtet. Die Lösung kann dann eine Zeit von mehreren Minuten bis zu 24 Stunden, z.B. aufgerollt oder in einem laufenden Prozess, auf die Membran einwirken.

Anschließend wird eine erfindungsgemäße Stabilisierungsreaktion ausgeführt, oder die selbstragende Membran zu einer MEA verarbeitet und dann die Stabilisierungsreaktion ausgeführt.

Beispiel 5: Route V zur Durchführung einer erfindungsgemäßen Stabilisierung (Stabilisierung durch Einbringen eines Stabilisierungsreagenzes in eine Lösung)

Ein erfindungsgemäßes, stabilisierende Reagenz wird in einer ausreichenden Konzentration in eine Lösung, umfassend ein Polyazol (2 – 40 Gew.-% Polymer) und mindestens eine starke Säure und optional ein Additiv eingebracht. Anschließend wird die Lösung gemäß der im vorliegenden Wege in einen selbsttragenden Film, umfassend ein Polyazol und mindestens eine starke Säure verarbeitet. Bei der gesamten Verarbeitung liegen die Bedingungen (wie beispielsweise die Temperatur) unterhalb der für die Aktivierung des Stabilisierungsreagenzes/Durchführung der Stabilisierungsreaktion notwendigen Bedingungen.

Nach der Herstellung einer selbsttragenden Membran aus dieser Lösung auf einem der zuvor im Patent beschriebenen Routen, wird die erfindungsgemäße Stabilisierung auf einer der zuvor beschriebenen Routen I – V durchgeführt.

Die folgende Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse einiger Beispielversuche mit der entsprechenden Herstellungsroute.

Tabelle 2

Probe	B1	B2	B3	B4	B5	V1	V2
Herstellungsroute	II a	I a	I a	IIa	III	Referenz	III
Dotierungsbad Säurekonz. [Gew.-%]	70	70	85	85	85	Entfällt	85
Stabilisierungsmittel / Konz. [Gew.-%]	GA / 0.5	GA / 0.5	FA / 0.05	CY / 1.0	CY / 10.0	Kein Zusatz	Kein Zusatz
Dotierungszeit [h]	3	0.5	0.5	1	1.5	Entfällt	1.5
Stabilisierungstemperatur [°C]	125	125	125	160	160	Entfällt	160
Stabilisierungszeit [h]	3	3	3	0.17	0.5	Entfällt	0.5
E-Modul [MPa] (Zugrichtung)	6.3	6.7	6.4	13.9	215.9	3.5	129.5
Härte [kJ/m²] (Zugrichtung)	266	296	301	468.6	261.2	263	359.2
Bruchdehnung [%] (Zugrichtung)	247	261	248	222	55.4	240	63.4
Protonenleitfähigkeit bei 160°C [mS/cm]	163	146		94	n.b.	120	n.b.
Löslichkeit (qual. in 100% H_3PO_4 bei 160°C)	-	-	-	-	n.b.	+	n.b.

GA: Glutaraldehyd; FA: Paraformaldehyd; CY: Cymel 303 (Firma Cytec)
-: unlöslich; + : löslich
n.b: nicht bestimmt

Beispiele B1 bis B4 belegen die stabilisierende Wirkung der Behandlung mit Additiven durch die E-Moduli von größer als 6 MPa im Vergleich zum Vergleichsbeispiel V1 mit 3.5 MPa. Dieselbe stabilisierende Wirkung wird durch „in-situ" Stabilisierung im Zuge des MEA-Herstellungsprozesses belegt. Dazu wurden bei Beispiel B5 und Vergleichsbeispiel V2 nach dem Abschluss der Membran-Elektroden-Einheits Herstellung die Polymerelektrolytmembran aus der Membran-Elektroden-Einheit herausgelöst und auf ihre mechanische Stabilität untersucht. Beispiel 5 zeigt mit 215 MPa ein doppelt so große Stabilität wie Vergleichsbeispiel V2 mit 129.5 MPa.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind die Routen I b bzw. II b, weil hier bei direkter Vernetzung in heißer Säure die erzielten Leitfähigkeiten und auch die Elastizitäten am höchsten sind.

Beispiel 6

Die erfindungsgemäßen, stabilisierten Membranen zeichnen sich weiterhin durch eine verbesserte Langzeitstabilität aus. Hierfür wird aus der Membran zusammen mit zwei Elektroden (wie unter beschrieben), bevorzugt mit Pt-Katalysator beladen, eine Membran Elektroden Einheit (MEA) hergestellt. Die Membran wird innerhalb der MEU wird dann in einer Einzelzellmessung stark oxidativen Bedingungen ausgesetzt. Als Maß für die Stabilität wird die Spannung bei offenen Klemmen (OCV, Open Circuit Potential, auch open circuit voltage) gemessen. Die Methode zur Herstellung einer MEA aus einer Membran und zwei Gasdiffusionselektroden durch z.B. heißes Verpressen ist dem Experten bekannt und Stand der Technik.
Die Einzelmesszelle wird für die Messung auf 160°C geheizt, mit ca. 3 - 5 L/h Wasserstoffgas auf der Anodenseite und ca. 5 L/h Luft auf der Kathodenseite versorgt und eingefahren. Gemessen wird die Urspannung der Zelle und der Zellwiderstand (Impedanzspektroskop von Zahner). Die Messung der Urspannung mit Hilfe von Impedanzspektroskopie ist ebenfalls Experten bekannt und Stand der Technik. Anschließend wird die Zelle ohne Gasversorgung bei 160°C gehalten unter Atmosphärenbedingungen gehalten. Die Bestimmung des OCV wird 2 -3-mal pro Woche wiederholt. Eine eintretende Schädigung der Membran in der MEA wird durch eine sinkende Urspannung und/oder steigenden Zellwiderstand nachgewiesen. Der Stand-by Test wird beendet, wenn die Urspannung der Zelle 800 mV unterschreitet. Zu Beginn der Messung beträgt diese typischerweise ca. 1000 mV. Die erfindungsgemäße Membran verbessert die Stabilität gegen die vorliegenden Bedingungen und verzögert den Abfall des OCV entscheidend. Eine Vergleichsmembran (Standard PBI/PA) zeigt nach ca. 250 h (+/- 50 h) Verweildauer in der Zelle unter den angegebnen Bedingungen einen Abfall des OCV auf unterhalb 800 mV. Die stabilisierten Membranen degradieren je nach Anteil an Stabilisierungsreagenz innerhalb von 800 – 1200 h, also Faktor 3 – 5 langsamer.

Vergleichsbeispiel 1

Es werden 2 gew % einer äquimolaren Mengen an 3,3`,4,4`-Tetraaminobiphenyl und Terephtalsäure in Polyphosphorsäure (112 %) gelöst und innerhalb von 100 h bis auf 280 °C erwärmt. Die Polybenzimidazol-Polyphosphorsäure-Lösung wird nach dem Abkühlen auf eine Temperatur von 100 °C auf einem Trägermaterial schichtförmig ausgebreitet und über Nacht in 50 gew%-iger Phosphorsäure hydrolysiert. Nach Vollständiger Hydrolyse wird der Polybenzimidazol-Phosphorsäure-Film vom Träger gelöst. Die Membraneigenschaften sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 3

t [h]	MEA 1 OCV [mV]	MEA 2 OCV [mV]	Stabilisierte MEA OCV [mV]
0	964	952	990
48	911	957	1000
96	897	966	
192	849	954	
216			993
264	740	875	
336	530	782	
384			980
385	290	677	
433	190	580	
576			967
672			978
720			979
744			980
745	3	7	
816			967
888			949
912			948
1008			945
1056			917
1080			928
1200			815
1248			811
1320			780

Tabelle 3 zeigt die Abnahme des OCV für Standardmembranen in einer MEA (MEA 1 und MEA 2) im Vergleich zu einer mit 0,5 Gew.-% Glutaraldehyd stabilisierten Membran. Der Abfall auf OCV = 800 mV erfolgt im Mittel bei den Standard Membranen bei 250 h, während die stabilisierte Membran erst nach ca. 1200 h unter diesen Wert abfällt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung mechanisch stabilisierter Polyazol-Polymere, umfassend die folgenden Schritte:
   a) Herstellung eines Films umfassend Polyazole mit mindestens einer Aminogruppe in einer Wiederholungseinheit,
   b) Behandlung des Films aus Schritt a) mit einer Lösung umfassend (i) mindestens eine starke Säure und (ii) mindestens einem Stabilisierungs - Reagenz, wobei der Gesamtgehalt an Stabilisierung-Reagenzien in der Lösung im Bereich 0,01 bis 30 Gew.-% liegt,
   c) Durchführung der Stabilisierungsreaktion in der gemäß Schritt b) erhaltenen Membran direkt oder in einem nachfolgenden Verarbeitungsschritt der Membran,
   d) ggf. zusätzliche Dotierung der gemäß Schritt c) erhaltenen Membran mit einer starken Säure oder Aufkonzentration der vorhandenen starken Säure durch Entzug von vorhandenem Wasser.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyazol ein Molekulargewicht (gemessen als Intrinsische Viskosität) von mindestens 1,8 dl/g aufweist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung in Schritt b) mindestens eine starke, protische Säure, insbesondere auf Basis von Phosphorsäure und/oder Schwefelsäure, umfasst.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphorsäure Polyphosphorsäure, Phosphonsäure (H_3PO_3), Orthophosphorsäure (H_3PO_4), Pyrophosphorsäure ($H_4P_2O_7$), Triphosphorsäure ($H_5P_3O_{10}$), Metaphosphorsäure sowie Derivate, insbesondere organische Derivate, wie cyclische Organo-Phosphorsäuren, und deren Derivate, wie Säureester, umfasst.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung in Schritt b) mindestens ein Stabilisierungsreagenz umfasst, welches mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die mit dem Polyazol reagieren kann.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Stabilisierungsreagenz mindestens zwei und/oder mindestens drei funktionelle Gruppen aufweist, die mit dem Polyazol reagieren können.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Stabilisierungsreagenz Aldehyde, Ketone, Alkohole, Ester, Säuren, Imine, Lactame und/oder Peroxide, sowie Mischungen derselben eingesetzt werden.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese ein E-Modul von mindestens 3 MPa aufweist.

9. Membran, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 2.

10. Membran nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Löslichkeit von weniger als 0,5 Gew.-% Polyazolpolymer in 99 %-iger Phosphorsäure über den Temperaturbereich von 85°C bis 120°C aufweist.

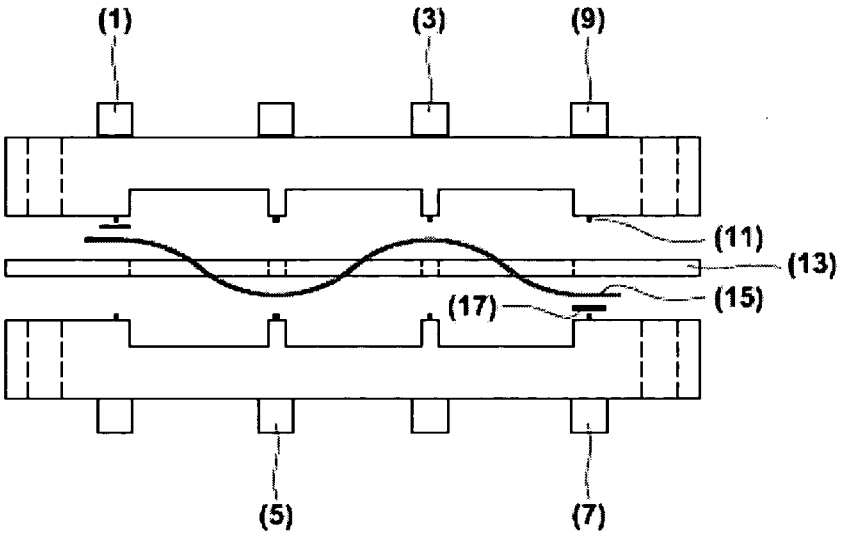
11. Verwendung einer Membran gemäß Anspruch 9 oder 10 zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit.

12. Membran-Elektroden-Einheit, umfassend mindestens eine Membran gemäß Anspruch 9 oder 10.

13. Verwendung einer Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 12 zur Herstellung einer Brennstoffzelle.

14. Brennstoffzelle umfassend mindestens eine Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 12.

Figur 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/003972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J5/22 B01D71/62 H01M8/10
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)
C08J B01D H01M

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 practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS 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) claims	1-14
X	WO 2004/030135 A2 (CELANESE VENTURES GMBH [DE]; CALUNDANN GORDON [US]; BENICEWICZ BRIAN [) 8 April 2004 (2004-04-08) claim 1	1-14
X	WO 2004/024797 A1 (CELANESE VENTURES GMBH [DE]; KIEFER JOACHIM [DE]; CALUNDANN GORDON [US) 25 March 2004 (2004-03-25) cited in the application page 15; claim 1	1-14

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
30 September 2010	07/10/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Andriollo, Giovanni

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/003972

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/022412 A2 (CELANESE VENTURES GMBH [DE]; CALUNDANN GORDON [US]; SANSONE MICHAEL J) 20 March 2003 (2003-03-20) examples page 12, paragraph 3 claim 11	1,3-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/003972

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 T	28-01-2010
		KR 20090051187 A	21-05-2009
		US 2010181697 A1	22-07-2010
WO 2004030135 A2	08-04-2004	CA 2498370 A1	08-04-2004
		CN 1689186 A	26-10-2005
		DE 10242708 A1	19-05-2004
		EP 1550174 A2	06-07-2005
		JP 2005538237 T	15-12-2005
		KR 20050038043 A	25-04-2005
		US 2006035095 A1	16-02-2006
WO 2004024797 A1	25-03-2004	CA 2496593 A1	25-03-2004
		CN 1678663 A	05-10-2005
		DE 10239701 A1	11-03-2004
		EP 1537165 A1	08-06-2005
		JP 2005537380 T	08-12-2005
		KR 20050043924 A	11-05-2005
		US 2005256296 A1	17-11-2005
WO 03022412 A2	20-03-2003	AT 287760 T	15-02-2005
		CA 2459775 A1	20-03-2003
		CN 1555289 A	15-12-2004
		CN 101229490 A	30-07-2008
		DE 10144815 A1	27-03-2003
		EP 1427517 A2	16-06-2004
		ES 2236573 T3	16-07-2005
		JP 4210848 B2	21-01-2009
		JP 2005536571 T	02-12-2005
		KR 20090023508 A	04-03-2009
		US 2005053820 A1	10-03-2005
		US 2010167163 A1	01-07-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/003972

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08J5/22 B01D71/62 H01M8/10
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08J B01D H01M

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, CHEM ABS 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) Ansprüche	1-14
X	WO 2004/030135 A2 (CELANESE VENTURES GMBH [DE]; CALUNDANN GORDON [US]; BENICEWICZ BRIAN [) 8. April 2004 (2004-04-08) Anspruch 1	1-14
X	WO 2004/024797 A1 (CELANESE VENTURES GMBH [DE]; KIEFER JOACHIM [DE]; CALUNDANN GORDON [US) 25. März 2004 (2004-03-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 15; Anspruch 1	1-14

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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" älteres Dokument, 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 anderen 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. September 2010	07/10/2010

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/003972

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/022412 A2 (CELANESE VENTURES GMBH [DE]; CALUNDANN GORDON [US]; SANSONE MICHAEL J) 20. März 2003 (2003-03-20) Beispiele Seite 12, Absatz 3 Anspruch 11	1,3-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/003972

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 T	28-01-2010
		KR 20090051187 A	21-05-2009
		US 2010181697 A1	22-07-2010
WO 2004030135 A2	08-04-2004	CA 2498370 A1	08-04-2004
		CN 1689186 A	26-10-2005
		DE 10242708 A1	19-05-2004
		EP 1550174 A2	06-07-2005
		JP 2005538237 T	15-12-2005
		KR 20050038043 A	25-04-2005
		US 2006035095 A1	16-02-2006
WO 2004024797 A1	25-03-2004	CA 2496593 A1	25-03-2004
		CN 1678663 A	05-10-2005
		DE 10239701 A1	11-03-2004
		EP 1537165 A1	08-06-2005
		JP 2005537380 T	08-12-2005
		KR 20050043924 A	11-05-2005
		US 2005256296 A1	17-11-2005
WO 03022412 A2	20-03-2003	AT 287760 T	15-02-2005
		CA 2459775 A1	20-03-2003
		CN 1555289 A	15-12-2004
		CN 101229490 A	30-07-2008
		DE 10144815 A1	27-03-2003
		EP 1427517 A2	16-06-2004
		ES 2236573 T3	16-07-2005
		JP 4210848 B2	21-01-2009
		JP 2005536571 T	02-12-2005
		KR 20090023508 A	04-03-2009
		US 2005053820 A1	10-03-2005
		US 2010167163 A1	01-07-2010