

(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
6. Dezember 2012 (06.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/163782 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01M 8/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/059672

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Mai 2012 (24.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 076 590.5 27. Mai 2011 (27.05.2011) DE

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

(72) Erfinder; und

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

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

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: POLYAZOLE-BASED POLYMER FILMS

(54) Bezeichnung : POLYMERFILME AUF DER BASIS VON POLYAZOLEN

(57) Abstract: The invention relates to polyazole-based polymer films containing amorphous polysilicic acids, said films being 0 to 20 wt% soluble relative to the polyazole contents thereof at 130°C and 1000 hPa in N, N-dimethylacetamide. The invention further relates to a method for the production thereof and to the use thereof, in particular for preparing polymer electrolyte membranes.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Polymerfilme auf der Basis von Polyazolen mit amorphen Polykieselsäuren, die in Bezug auf ihren Polyazolgehalt bei 130°C und 1000 hPa in N, N-Dimethylacetamid 0 bis 20 Gew.% löslich sind, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung, insbesondere zur Darstellung von Polymerelektrolytmembranen.



WO 2012/163782 A1

Polymerfilme auf der Basis von Polyazolen

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

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

15

Bei Polymermembranen zur Gastrennung führt eine Vernetzung häufig zu einer Verbesserung der Selektivität bei gleichzeitig reduzierter Permeabilität. In US-BB 6,946,015 wird jedoch gezeigt, dass sich die Vernetzung von PBI nicht nachteilig auf das Verhältnis von Selektivität zur Permeabilität auswirkt. Die CO₂/CH₄-Selektivität nimmt in diesem Fall bei der vernetzten PBI-Membran mit zunehmender Permeabilität sogar weniger ab als bei der unvernetzten Membran. Durch Zugabe von Silica-Nanopartikeln kann die Selektivität der PBI-Membranen für CO₂ oder CH₄ gegenüber N₂ gesteigert werden (M. Sadeghi et al., Journal of Membrane Science, Vol. 331, S.21-30, 2009).

25

In einer Brennstoffzelle wird durch kontrollierte Oxidation eines Brennstoffs, wie Wasserstoffgas, chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Dazu werden der Brennstoff und ein Oxidationsmittel, wie beispielsweise Sauerstoff, an zwei gegenüberliegenden Elektroden, die durch eine elektronisch isolie-

30

rende Membran getrennt sind, zugeführt. Die Membran enthält einen Elektrolyten, der für Protonen, aber nicht für die reaktiven Gase durchlässig ist. Dafür verwendete Materialien sind beispielsweise Perfluorsulfonsäurepolymere, die mit Wasser gequollen sind, oder basische Polymere, die starke Säuren als Flüssigelektrolyt enthalten.

EP-A 787 369 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von protonenleitenden Polymerelektrolytmembranen, bei dem ein basisches Polymer, wie Polybenzimidazol, mit einer starken Säure, wie Phosphorsäure oder Schwefelsäure, dotiert wird. Seitdem wurden zahlreiche ähnliche Membranen aus diversen Polyazolen oder Polyazinen für diese Anwendung entwickelt. Der Vorteil einer Brennstoffzelle mit einer solchen Membran ist, dass diese bei Temperaturen über 100°C bis etwa 200°C betrieben werden kann, weil das Polymer ausreichend stabil ist und der Siedepunkt der Säure deutlich über 100°C liegt. Durch die im Vergleich zu einer Brennstoffzelle mit einer Membran aus Perfluorsulfonsäurepolymer und Wasser erhöhte Betriebstemperatur wird die Katalysatoraktivität an den Elektroden erhöht, die Empfindlichkeit der Katalysatoren gegen Kohlenmonoxid-Kontaminationen im Brenngas reduziert und die Abwärme mit höherer Temperatur technisch besser nutzbar gemacht. Der Nachteil der Dotierung des Polymers mit einem flüssigen Elektrolyten ist, dass die mechanische Stabilität der Membran erheblich reduziert wird.

Polymerelektrolytmembranen aus PBI werden deshalb üblicherweise wie beispielsweise in Q. Li et al. „High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells“, Progress in Polymer Science, 34 (2009) S. 459-460 beschrieben unter Verwendung von bifunktionell reaktiven Additiven kovalent oder durch Additive mit polaren Gruppen ionisch vernetzt. Dazu

wird eine Lösung, die das basische Polymer und ein Verbrückungsreagenz enthält, eingesetzt und anschließend die Verbrückung durchgeführt. Als Angriffspunkte für die Verbrückungsreagenzien dienen dabei hauptsächlich die NH-Gruppen des Imidazols. Bevorzugte Verbrückungsreagenzien für eine kovalente Bindung sind Diglycidylether, mehrfachfunktionelle organische Säuren oder deren Halogenide und Anhydride, mehrfach halogenierte organische Verbindungen, Dialdehyde oder Divinylverbindungen.

10 Die optimale Betriebstemperatur solcher Brennstoffzellen auf Basis von PBI dotiert mit Phosphorsäure liegt bei etwa 160°C, und es wird empfohlen, die Betriebstemperaturen stets oberhalb von 120°C zu halten und die Zellen bei tieferen Temperaturen stromlos zu halten. Für mobile Anwendungen, wie beispielsweise
15 in Kraftfahrzeugen, ist aber ein breites Temperaturfenster wünschenswert, das bei Minustemperaturen beginnt und bis zu Temperaturen deutlich oberhalb von 100°C reicht. Dafür ist es vorteilhaft, wenn der Flüssigelektrolyt stets einen geringen Wasseranteil enthält und auch bei hohen Betriebstemperaturen über
20 dem Siedepunkt bis 200°C nicht vollständig austrocknet. Dies verbessert insbesondere die Protonenleitfähigkeit bei niedrigen Betriebstemperaturen und beeinflusst so den Kaltstart der Brennstoffzelle.

25 In der Vergangenheit sind deshalb zahlreiche Versuche unternommen worden, das Rückhaltevermögen der Membranen für Wasser durch Zugabe von anorganischen Füllstoffen zu verbessern. Hierzu wird beispielsweise auf M. Helen et al., Strategies for the design of membranes for fuel cells, Photo/Electrochemistry &
30 Photobiology in the Environment, Energy and Fuel, 2006, 1 verwiesen. Dazu wurden auch Komposite aus basischen Polymeren mit einem Schicht- oder Gerüstsilikat und dotiert mit einer anorga-

nischen Säure verwendet. EP-B 1 177 247 beschreibt beispielsweise Membranen, die thermoplastische Ionenaustauscherpolymere, bevorzugt auf der Basis von Polysulfon, Polyetheretherketon, Polybenzimidazol oder Polyvinylpyridin, und Schichtsilikate wie beispielsweise Montmorillonit enthalten. Diese Membranen können auch Phosphorsäure enthalten. WO-A 07101537 beschreibt mit Phosphorsäure dotierte Hybridmembranen, die ein basisches organisches Polymer wie beispielsweise Polybenzimidazol und ein silikatisches Polymer, die auf molekularer Ebene durchmischt sind, enthalten. Das silikatische Polymer wird dabei aus einem Vorläufermonomer während der Membranherstellung gebildet. In den Beispielen wird dafür Tetraethoxysilan verwendet. Die Membranen werden durch ein zusätzliches reaktives Additiv kovalent vernetzt, was durch Messungen der Löslichkeit in N,N-Dimethylacetamid belegt wird. E. Quartarone et al. haben systematische Untersuchungen von mit Phosphorsäure dotierten Kompositen aus Polybenzimidazol mit kommerzieller Fällungskieselsäure (HiSil™ T700 von PPG Silica Products), selbst hergestellten mesoporösen Silicapartikeln (SBA-15) oder selbst hergestellten Imidazol-haltigen Silicapartikeln durchgeführt (Fuel Cells 09, 2009, No. 3, S. 231-236). Ihre Messungen der Protonenleitfähigkeiten zeigen, dass alle drei Füllstoffe schon bei geringer Konzentration von ca. 5% zu deutlichen Steigerungen der Leitfähigkeit gegenüber den ungefüllten Membranen führen (z.B. bei 120°C und 20% rel. Feuchte bei dem mit 5 Gew.% HiSil™ gefüllten PBI ca. 2 S/m gegenüber 0,1 S/m ungefüllt). Höhere Konzentrationen führten bei diesen Untersuchungen jedoch zu keiner Verbesserung, sondern eher zu einer Verschlechterung der Eigenschaften. Es wurden keine Versuche in einer Brennstoffzelle durchgeführt. Weil die hergestellten Membranen nicht vernetzt waren, wäre eine ausreichende Langzeitstabilität für den Betrieb in einer Brennstoffzelle nicht gewährleistet.

Gegenstand der Erfindung sind Polymerfilme auf der Basis von Polyazolen und amorphen Polykieselsäuren, die in Bezug auf ihren Polyazolgehalt bei 130°C und 1000 hPa in N,N-Dimethylacetamid 0 bis 20 Gew.% löslich sind.

5

Die erfindungsgemäßen Polymerfilme sind in Bezug auf ihren Polyazolgehalt bei 130°C und 1000 hPa in N,N-Dimethylacetamid bevorzugt 0 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.%, löslich.

10

Die erfindungsgemäßen Polymerfilme sind bei Raumtemperatur und dem Druck der umgebenden Atmosphäre bevorzugt Feststoffe mit beliebiger Farbe. Der Glaspunkt der erfindungsgemäßen Polymerfilme liegt bevorzugt über 150°C, besonders bevorzugt über 200°C, insbesondere im Bereich von 250 bis 500°C.

15

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

20

Die erfindungsgemäßen Polymerfilme haben den Vorteil, dass sie auch bei hohen Temperaturen eine gute mechanische Stabilität aufweisen.

25

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

Nach der Dotierung mit einer starken Säure haben die erfindungsgemäßen Polymerfilme überraschenderweise eine deutlich höhere Protonenleitfähigkeit im Bereich von 0 bis 100°C als Polymerfilme auf der Basis von Polyazolen ohne amorphe Polykieselsäuren aber gleichem Säuregehalt bezogen auf die Gesamtmasse des Films.

Die erfindungsgemäßen Polymerfilme können nach beliebigen Verfahren durch Zusammenmischen der einzelnen Komponenten und Vernetzung der Mischung hergestellt werden, wobei die Herstellung vorzugsweise in mehreren Schritten erfolgt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerfilme dadurch gekennzeichnet, dass

in einem ersten Schritt

eine Mischung enthaltend Polyazole (A), amorphe Polykieselsäure (B), Lösemittelkomponente (C), gegebenenfalls Verbrückungsreagenzien (D) und gegebenenfalls weitere Stoffe (E) hergestellt wird,

in einem zweiten Schritt

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

in einem dritten Schritt

die im zweiten Schritt erhaltene Beschichtung gegebenenfalls mit Verbrückungsreagenz (D) in Kontakt gebracht und vernetzen gelassen wird, wobei die Lösemittelkomponente gegebenenfalls ganz oder teilweise entfernt wird.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polyazolen (A) kann es sich um beliebige und bisher bekannte Polyazole handeln, die

neben dem Azol-Baustein mindestens einen weiteren Aromaten bzw. Heteroaromaten enthalten.

Beispiele für die erfindungsgemäß eingesetzten Polyazole (A) sind solche, die auf Bausteinen ausgewählt aus Pyrrol, Pyrazol, Benzpyrazol, Oxazol, Benzoxazol, Thiazol, Benzthiazol, Imidazol und Benzimidazol basieren und zusätzlich aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen, wie Benzol-, Naphthalin-, Pyridin-, Pyrimidin- oder Pyrazingruppen, enthalten können, wobei die Bausteine substituiert sein können, wie z.B. durch Sulfonsäure-, Alkyl-, Alkenyl- und Fluoroalkylreste. Die unterschiedlichen Gruppen können darüber hinaus über Imid-, Ether-, Thioether-, Sulfon- oder direkte C-C-Bindungen verknüpft sein. Bevorzugte Beispiele für Polyazole (A) sind alle in Q. Li et al. „High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells“, Progress in Polymer Science, 34, S. 453 (Scheme 1), 455 (Scheme 5, 6), 456 (Scheme 7) und 457 (Scheme 8) (2009) genannten Polymere, die zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung zu zählen sind.

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

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

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

- 10 Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polyazolen (A) handelt es sich bevorzugt um solche mit primären Amino- und/oder Carbonsäureendgruppen, besonders bevorzugt um NH_2 - und/oder COOH -Endgruppen.
- 15 Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polyazolen (A) um Polybenzimidazole, wie beispielsweise in Q. Li et al. „High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells“, Progress in Polymer Science, 34, S. 453 (Scheme 1), 455 (Scheme 5, 6), 456 (Scheme 7), 20 457 (Scheme 8) (2009) beschrieben, ganz besonders bevorzugt um Poly-2,2'-(m-Phenylene)-5,5'-dibenzimidazol mit primären Amino- und/oder Carbonsäureendgruppen, besonders bevorzugt mit NH_2 - und/oder COOH -Endgruppen.
- 25 Polybenzimidazol (A) kann auf verschiedene und bekannte Weise hergestellt werden, wie etwa durch Polymerisation von Diaminobenzidin und Isophthalsäure und/oder deren Estern. Polybenzimidazole (A) können als Endgruppen Amino- und/oder Carbonsäuregruppen und/oder deren Ester aufweisen, oder durch nachträgliche chemische Reaktion beliebig eingeführte Endgruppen, wie 30 z.B. Alkyl-, Aryl-, Alkenyl-, OH-, Epoxid-, Keto-, Aldehyd-,

Ester-, Thiol-, Thioester-, Silyl-, Oxim-, Amid-, Imid-, Urethan- und Harnstoffgruppen.

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

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

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei (A) um Poly-2,2'-(m-Phenylen)-5,5'-dibenzimidazol mit einer Inhärentviskosität von 0,3 bis 1,5 dl/g gemessen an einer 0,4 %igen (w/v) Lösung, also 0,4 g/100 ml, von Polyazol in H_2SO_4 (95-97 Gew.%) mit einem Ubbelohde Viskosimeter bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 1000 hPa.

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

Die erfindungsgemäß eingesetzte amorphe Polykieselsäure (B) kann natürlichen Ursprungs sein oder synthetisch hergestellt, wobei als Komponente (B) synthetisch hergestellte Polykieselsäuren bevorzugt sind.

5

Bevorzugte natürliche Polykieselsäuren (B), die zusätzliche Metallionen wie beispielsweise Al, Na, K, Mg und/oder Ca enthalten, sind Schichtsilikate, insbesondere aus der Gruppe der Montmorillonite, Glimmer, Steatite, Bentonite, Smectite, Kaolinite, Pyrophyllite, Vermiculite und Chlorite, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Montmorillonite oder Bentonite.

10

Bevorzugte synthetisch hergestellte Polykieselsäuren (B) sind pyrogene Kieselsäuren, wie beispielsweise HDK[®] von Wacker Chemie AG, Aerosil[®] von Evonik und Cab-o-Sil[®] von Cabot, oder Fällungskieselsäuren, wie beispielsweise SIPERNAT[®] von Evonik, Vulkasil[®] von Lanxess und HiSil[™] von PPG Silica Products, wobei pyrogene Kieselsäuren besonders bevorzugt sind.

15

Für die Anwendung des erfindungsgemäßen Films als Polymerelektrolytmembran oder für die Separation von Gasen oder Flüssigkeiten sind insbesondere die unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften der eingesetzten amorphen Polykieselsäuren relevant.

20

Pyrogene Kieselsäuren (B) haben bevorzugt eine spezifische Oberflächen nach BET von 100 bis 500 m²/g, sind sauer mit einem pH im Bereich von bevorzugt 2 bis 4 und haben bevorzugt eine geringe Feuchte von 0 bis 2 Gew.%.
25

Pyrogene Kieselsäuren (B) werden vorzugsweise hergestellt, indem flüchtiges Chlorsilan, wie beispielsweise Tetrachlorsilan
30

oder Methylchlorsilan, in eine Wasserstoff-Flamme eingeleitet wird. Durch Hydrolyse entstehen bei hohen Temperaturen von mehr als 1000°C mit in situ gebildetem Wasser Kieselsäure und Chlorwasserstoff. Die kugelförmigen Kieselsäure-Primärteilchen haben
5 eine glatte Oberfläche und eine mittlere Teilchengröße von etwa 5 bis 50 nm. In der Flamme verschmelzen die Primärteilchen fest zu größeren Einheiten, den Aggregaten, die eine Größe von bevorzugt etwa 100-500 nm haben. Die isolierten Primärteilchen existieren daher nur kurzzeitig in der eigentlichen Reaktionszone.
10 Beim Abkühlen bilden diese Aggregate flockige Agglomerate mit einer Größe von bevorzugt 1-250 µm, die man auch als Tertiärstrukturen bezeichnet. Diese sind offen strukturiert und daher mesoporös. Die kleinen Partikeldurchmesser der in den Aggregaten versinterten Primärpartikeln führen zusammen mit der
15 großen zugänglichen Oberfläche der Aggregate und Agglomerate zu der hohen spezifischen Oberfläche nach BET. Das große Oberflächen-zu-Masse-Verhältnis bewirkt starke interpartikuläre Wechselwirkungen, die auf attraktiven Dispersions- und Dipolkräften beruhen (vgl. Beschreibung gemäß DIN 53206 Blatt 1 (08/72)).

20 Chemisch gesehen besteht pyrogene Kieselsäure aus hochreinem amorphem Siliciumdioxid und hat das Aussehen von lockerem weißem Pulver. Sie ist aus $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraedern aufgebaut. Diese Tetraeder sind durch Siloxanbrücken (Si-O-Si-Bindungen) miteinander verbunden. Bevorzugt trägt durchschnittlich jedes zweite
25 Si-Atom an der Oberfläche eine Hydroxygruppe und bildet damit eine Silanolgruppe aus.

Die so hergestellte pyrogene Kieselsäure ist hydrophil und hat
30 typischerweise durchschnittlich 1,5 bis 2 Silanolgruppen pro 1 nm^2 , wird von Wasser benetzt und kann in Wasser dispergiert werden. Schwieriger ist die Dispersion in unpolaren organischen

Lösemitteln oder Polymeren. Bei der Herstellung eines Komposits mit einem Polymer werden im Idealfall die Agglomerate vollständig aufgebrochen und die Aggregate verteilen sich gleichmäßig in der Polymermatrix. Die dafür notwendige Energie wird in den technischen Verfahren meist in Form von mechanischer Energie eingebracht, beispielsweise durch die Scherkräfte in einem Knetter oder durch Extrudieren.

Die hydrophile pyrogene Kieselsäure kann nun durch chemische Reaktion mit reaktiven Silanen, z.B. Chlorsilanen oder Hexamethyldisilazan hydrophobiert werden. Hydrophobe Kieselsäure hat wasserabstoßende Eigenschaften und ist nicht mehr in Wasser dispergierbar.

Die Fällungskieselsäuren (B) haben aufgrund der Herstellung in einer Lösung eine andere Oberflächenchemie als die pyrogenen Kieselsäuren, insbesondere mehr Hydroxygruppen. Sie haben spezifische Oberflächen nach BET von bevorzugt 50 bis 300 m²/g, sind in wässriger Lösung bevorzugt neutral bis alkalisch mit einem pH-Wert im Bereich von vorzugsweise 6 bis 10 und haben nach dem Trocknen eine höhere Restfeuchte von bevorzugt 3 bis 8 Gew.%). Fällungskieselsäuren sind hydrophil und tragen auf der Oberfläche typischerweise durchschnittlich 4 bis 6 Silanolgruppen pro 1 nm².

Die Herstellung von Fällungskieselsäuren geht aus von der Monokieselsäure Si(OH)₄. Diese ist bei Raumtemperatur nur in starker Verdünnung über längere Zeit stabil und neigt dazu unter Wasserabspaltung amorphes Siliziumdioxid zu bilden. Die Kondensation der Monokieselsäure verläuft über Dikieselsäuremoleküle, cyclischen Kieselsäuren zu käfigartigen Kieselsäuren, aus denen sich kugelförmige Polykieselsäuren bilden, die als Primärparti-

kel bezeichnet werden. Die so erhaltene Lösung wird als Kiesel-
solsol bezeichnet. Die Bildung der Primärpartikel variiert bei
Raumtemperatur von Sekunden bis Minuten bei pH-Werten zwischen
8 und 9, bis hin zu Stunden oder Tagen bei pH-Werten zwischen 2
5 und 3. Der Partikeldurchmesser ist abhängig vom pH-Wert der Re-
aktion und kann 2 nm bis 150 nm betragen. Das SiO_2 -Gerüst ist
im Wesentlichen aus unregelmäßig miteinander verknüpften SiO_4 -
Tetraedern aufgebaut und wird durch eine Schicht Hydroxygrup-
pen-haltiger Kieselsäureeinheiten begrenzt. Diese Polykiesel-
10 säure ist gegen weitere Kondensation instabil. Die Primärteil-
chen vereinigen sich in der Lösung durch Ausbildung von Sauer-
stoffbrückenbindungen zu einer weitmaschigen amorphen Kiesel-
säure, dem sogenannten Kieselgel. Findet die Reaktion im alka-
lischen Milieu statt, wird die Gelbildung verhindert und statt-
15 dessen Fällungskieselsäure gebildet. Dabei entstehen aus den
Primärteilchen poröse Agglomerate mit einer Größe von einigen
 μm bis etwa 40 μm . Diese können bei einer hohen Silicakonzen-
tration in der Lösung zu noch weitaus größeren porösen Gebilden
anwachsen, wobei die Agglomerate selbst die Grundbausteine der
20 größeren Objekte sind.

Die zur Herstellung von Fällungskieselsäuren eingesetzten Mono-
kieselsäuren sind häufig mit Metallionen kontaminiert. Deshalb
erreichen Fällungskieselsäuren im Allgemeinen nicht die hohe
25 Reinheit der pyrogenen Kieselsäuren.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten amorphen Po-
lykieselsäuren (B) fraktale silikatische Strukturen mit einem
mittleren Aggregatdurchmesser von bevorzugt 50 bis 500 nm, be-
30 sonders bevorzugt von 50 bis 200 nm, auf.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten amorphen Polykieselsäuren (B) eine BET-Oberfläche von bevorzugt 20 bis 800 m²/g, besonders bevorzugt 100 bis 500 m²/g, insbesondere 200 bis 400 m²/g, auf.

5

Bevorzugt sind Polykieselsäuren (B), die im Wesentlichen keine zusätzlichen Metallionen, wie z.B. Al, Na, K, Mg und Ca, enthalten.

- 10 Die amorphe Polykieselsäure (B) kann auf der Oberfläche durch organische Gruppen wie beispielsweise aus der Gruppe der C1 bis C20 Alkyl-, C2 bis C3 Alkenyl-, C1 bis C20 Alkylamin- und C1 bis C20 Alkylendiamingruppen, C1 bis C20 quaternären Ammoniumsalze und stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen mo-
- 15 difiziert sein. Dazu können Organosilane, bevorzugt Aminosilane, wie beispielsweise (3-Aminopropyl)trimethoxysilan oder N-(2-Aminoethyl)(3-Aminopropyl)trimethoxysilan durch eine Kondensationsreaktion an die Oberfläche der amorphen Polykieselsäure angebunden werden.

20

- Bevorzugt handelt es sich bei den amorphen Polykieselsäuren (B) um solche mit hydrophilen Oberflächen, die bevorzugt mit Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen, die bevorzugt über einen organischer Spacer angebunden sind, ausgestattet sind. Die Menge
- 25 dieser funktionalen Gruppen korrespondiert zur BET-Oberfläche der Polykieselsäuren. Sie liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 3 mmol/g, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 1,5 mmol/g, insbesondere 0,5 bis 1,2 mmol/g .

- 30 Bevorzugt handelt es sich bei den amorphen Polykieselsäuren (B) um pyrogene Kieselsäuren, besonders bevorzugt um pyrogene Kie-

selsäuren mit hydrophilen Oberflächen, insbesondere um hydrophile pyrogene Kieselsäuren, deren Oberflächen mit Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen ausgestattet sind.

- 5 Die amorphe Polykieselsäure (B) wird im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer Menge von bevorzugt 1 bis 50 Gew.%, besonders bevorzugt 2 bis 35 Gew.%, insbesondere 5 bis 25 Gew.%, jeweils bezogen auf des Gewicht des Polyazols (A), eingesetzt.

10

Die erfindungsgemäß eingesetzte amorphe Polykieselsäure (B) kann in Form eines Pulvers oder einer Suspension mit einer beispielsweise auch für die Lösemittelkomponente (C) verwendeten Flüssigkeit eingesetzt werden, wobei der Einsatz in Form eines Pulvers bevorzugt ist.

15

Bei der erfindungsgemäß eingesetzten Lösemittelkomponente (C) kann es sich um alle polaren aprotischen Lösemittel, die unter den Verfahrensbedingungen nicht mit den weiteren Mischungsbestandteilen (A), (B), (D) und (E) reagieren, Säuren und insbesondere Polysäuren, sofern diese das Polyazol (A) in für das Verfahren ausreichender Menge lösen, sowie deren Gemische mit rheologischen Additiven handeln.

20

- 25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Lösemittelkomponenten (C) enthalten bevorzugt rheologische Additive.

Bevorzugte Beispiele für Lösemittelkomponente (C) sind N,N-Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-

30

Methylpyrrolidon, Polyphosphorsäure sowie deren Gemische mit rheologischen Additiven, wobei N,N-Dimethylacetamid und Poly-

phosphorsäure sowie deren Gemische mit rheologischen Additiven besonders bevorzugt sind.

Bei den rheologischen Additiven, die in der Lösemittelkomponente (C) enthalten sein können, handelt es sich bevorzugt um solche, die sich in (C) lösen und die Viskosität des Gemischs anpassen. Wenn polare aprotischen Lösemittel verwendet werden, sind die rheologischen Additive bevorzugt Phosphate und Phosphite, besonders bevorzugt organische Phosphate und Phosphite, wie beispielsweise Diethylhexylphosphat (DEHPA) oder Dibutylphosphit, insbesondere Diethylhexylphosphat. Wenn Polyphosphorsäure als Lösemittel verwendet wird, sind die rheologischen Additive bevorzugt Wasser oder Ortho-Phosphorsäure. Diese Additive können im dritten Schritt zusammen mit dem Lösemittel aus dem Film entfernt werden oder sie können im Film verbleiben, was bevorzugt ist. Additive, die im Film verbleiben, können zusätzliche Funktionen haben, beispielsweise als Weichmacher oder als Komponente des Flüssigelektrolyts.

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

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

Die erfindungsgemäß eingesetzte Lösemittelkomponente (C) enthält Additive in Mengen von bevorzugt 0 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt 1 bis 50 Gew.%, insbesondere 5 bis 40 Gew.%.

- 5 Die Mischung gemäß erfindungsgemäßem ersten Schritt enthält Lösemittelkomponente (C) in Mengen von bevorzugt 10 bis 99 Gew.%, besonders bevorzugt 30 bis 95 Gew.%, insbesondere 50 bis 90 Gew.%.
- 10 Zusätzlich zu den Komponenten (A), (B) und (C) können die Mischungen gemäß erfindungsgemäßem ersten Schritt Verbrückungsreagenzien (D) enthalten, die nach dem zweiten Schritt mit Komponente (A) reagieren und so eine Vernetzung der Komponente (A) bewirken. Solche Verbrückungsreagenzien (D) sind bereits be-
- 15 kannt und können beispielsweise Verbindungen sein, die gegenüber Ringstickstoffatomen und/oder Endgruppen des Polymers (A) reaktive Gruppen tragen.

- Beispiele für erfindungsgemäß gegebenenfalls eingesetzte Ver-
- 20 brückungsreagenzien (D) sind Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Gruppen, wie Diglycidylether, mehrfachfunktionelle organische Säuren oder deren Halogenide und Anhydride, mehrfach halogenierte organische Verbindungen, Dialdehyde oder Divinylverbindungen, sowie reaktive Verbindungen, wie beispielsweise
- 25 Aldehydreagenzien, die mit primären oder sekundären Amino-
gruppen am Polymer Methyolbrücken bilden können.

- Bevorzugt handelt es sich bei Komponente (D) um Bisphenol-A-diglycidylether, 1,4-Butyldiglycidylether, Ethylenglycoldiglycidylether, Terephthaldehyd, Divinylsulphon, α -Dibrom-p-xylol,
- 30

3,4-Dichlortetrahydrothiophene-1,1-dioxid, Dichlormethylphosphonsäure, Paraformaldehyd und Formaldehyd.

Falls eine Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Gruppen als Verbrückungsreagenz (D) im erfindungsgemäßen ersten Schritt eingesetzt wird, handelt es sich um Mengen von vorzugsweise mindestens 0,1 Mol, besonders bevorzugt mindestens 1 Mol, und bevorzugt höchstens 10 Mol, besonders bevorzugt höchstens 5 Mol, jeweils bezogen auf 1 Mol an eingesetztem Polymer (A).

Falls ein Aldehydreagenz als Verbrückungsreagenz (D) im erfindungsgemäßen ersten Schritt eingesetzt wird, dann wird dieses in einer Menge verwendet, dass das molare Verhältnis von Aldehydgruppen in (D) zu primären oder sekundären Aminogruppen in Komponente (A) zwischen 0,1 und 10 liegt, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 8, insbesondere zwischen 1 und 5.

Falls Verbrückungsreagenz (D) im erfindungsgemäßen dritten Schritt eingesetzt wird, so geschieht dies bevorzugt in Form von Lösungen oder Gasen, die das Verbrückungsreagenz bevorzugt in einer Konzentration von 1 bis 50 Gew.% enthalten und die mit dem Film in Kontakt gebracht werden.

Verbrückungsreagenzien (D) sind handelsübliche Produkte oder können nach in der Chemie gängigen Verfahren hergestellt werden.

Zusätzlich zu den Komponenten (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) können nun bei dem erfindungsgemäßen Verfahren weitere Bestandteile (E) eingesetzt werden. Bei den gegebenenfalls eingesetzten weiteren Bestandteilen (E) kann es sich um beliebige

und bisher bekannte Stoffe handeln, wie sie z.B. auch bisher im Zusammenhang mit Polyazolen eingesetzt wurden. Beispiele für solche Stoffe (E) sind Zusatzstoffe, welche die Vernetzungsdichte erhöhen; Additive in geringer Konzentration, die dazu dienen können, die Eigenschaften der Oberfläche des Polymerfilms, wie beispielsweise die Oberflächenspannung zu modifizieren; Additive, die die Haltbarkeit der Mischung oder des Films verbessern; oder Zusatzstoffe, die der Prozessoptimierung dienen.

10

Beispiele für Zusatzstoffe (E), die die Vernetzungsdichte erhöhen, sind niedermolekulare oder polymere Vernetzerbausteine oder Partikel, die nicht auf Polyazolen basieren und die mehr als eine reaktive Gruppe tragen, die im dritten Schritt in das Netzwerk eingebunden werden können.

15

Beispiele für bevorzugte niedermolekulare Vernetzerbausteine (E) sind Di-, Tri- und Tetrahydroxyverbindungen, wie Ethylenglykol, Dihydroxybenzol, Glycerin, Trihydroxybenzol und Pentaerythrit, oder Verbindungen mit mehr als zwei Aminogruppen wie Diaminobenzidin oder Melamin. Ein Beispiel für eine Verbindung mit NH- und OH-Gruppen ist Hydroxylanilin.

20

Beispiele für Additive (E) sind Tenside, Haftvermittler oder Konservierungsstoffe.

25

Beispiele für Zusatzstoffe (E), die der Prozessoptimierung dienen, sind Katalysatoren, Initiatoren bzw. Radikalbildner oder Stabilisatoren.

30

Art und Menge der gegebenenfalls eingesetzten weiteren Bestandteile (E) hängen in erster Linie von den speziellen Applikationen bzw. -bedingungen der erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Polymere ab.

5

Die Mischung gemäß erfindungsgemäßem ersten Schritt enthält weitere Bestandteile (E) in Mengen von bevorzugt 0 bis 30 Gew.%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.%. Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens werden außer den Zusatzstoffen (E),
10 die der Prozessoptimierung dienen, bevorzugt keine weitere Bestandteile (E) eingesetzt.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten kann es sich jeweils um eine Art einer solchen Komponente wie auch um ein
15 Gemisch aus mindestens zwei Arten einer jeweiligen Komponente handeln.

Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens (Variante 1) ist dadurch gekennzeichnet, dass
20 in einem ersten Schritt
eine Mischung enthaltend Polyazole (A), amorphe Polykieselsäure (B), Lösemittelkomponente (C), Verbrückungsreagenzien (D) und gegebenenfalls weitere Stoffe (E) hergestellt wird,
in einem zweiten Schritt
25 die im ersten Schritt erhaltene Mischung auf einen Träger aufgetragen wird
und
in einem dritten Schritt
Polyazol (A) mit dem Verbrückungsreagenz (D) reagieren gelassen
30 wird, wobei gegebenenfalls Lösemittelkomponente ganz oder teilweise entfernt wird.

Eine weitere bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens (Variante 2) ist dadurch gekennzeichnet, dass
in einem ersten Schritt

eine Mischung enthaltend Polyazol (A), amorphe Polykieselsäure
5 (B), Lösemittelkomponente (C) und gegebenenfalls weitere Stoffe
(E) hergestellt wird,

in einem zweiten Schritt

die im ersten Schritt erhaltene Mischung auf einen Träger auf-
getragen wird

10 und

in einem dritten Schritt

der im zweiten Schritt erhaltene Film mit dem Verbrückungsrea-
genz (D) in Kontakt gebracht und Polyazol (A) mit Verbrückungs-
reagenz (D) reagieren gelassen wird, wobei gegebenenfalls Löse-
15 mittelkomponente ganz oder teilweise entfernt wird.

Eine weitere bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfah-
rens (Variante 3) ist dadurch gekennzeichnet, dass
in einem ersten Schritt

20 eine Mischung enthaltend Polyazol (A), amorphe Polykieselsäure
(B), Lösemittelkomponente (C) und gegebenenfalls weitere Stoffe
(E) hergestellt wird,

in einem zweiten Schritt

die im ersten Schritt erhaltene Mischung auf einen Träger auf-
25 getragen wird

und

in einem dritten Schritt

die Lösemittelkomponente (C) ganz oder teilweise entfernt wird
und der so erhaltene Polymerfilm in Anwesenheit von Sauerstoff
30 auf eine Temperatur im Bereich von 200 bis 500°C erhitzt wird.

Die Mischung gemäß erstem Schritt der erfindungsgemäßen Varian-
ten 1 bis 3 kann durch an sich bekannte Verfahren hergestellt

werden, wie beispielsweise durch einfaches Vermischen der einzelnen Bestandteile sowie gegebenenfalls Rühren, wobei bevorzugt Polyazol (A) mit Lösemittelkomponente (C) bzw. dem Lösemittel aus Komponente (C) zu einer Vormischung (M) vermischt wird, in die dann die amorphe Polykieselsäure (B), z.B. als Pulver oder als Suspension möglichst homogen eingearbeitet wird.

Falls die Lösemittelkomponente (C) rheologische Additive enthält, können diese zusammen mit dem Lösemittel oder getrennt bei der Herstellung der Vormischung (M) eingesetzt werden.

Die übrigen Bestandteile werden bevorzugt in beliebiger Reihenfolge nach dem Homogenisieren zugesetzt. Dazu können die weiteren Bestandteile, wie das in Variante 1 eingesetzte Verbrückungsreagenz (D) oder gegebenenfalls eingesetzte weitere Stoffe (E) getrennt in einem Teil der Lösemittelkomponente (C) bzw. dem Lösemittel aus Komponente (C) gelöst und dann der Mischung aus (M) und (B) zugesetzt werden.

Zur Herstellung der Vormischung (M) im ersten Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 bis 3 wird die Mischung bevorzugt so lange gerührt, bis sich das Polyazol (A) vorzugsweise zu mehr als 90 Gew.%, besonders bevorzugt vollständig, in der Lösemittelkomponente (C) bzw. dem Lösemittel aus Komponente (C) gelöst hat. Die Herstellung dieser Vormischung (M) im erfindungsgemäßen ersten Schritt wird bei Temperaturen von bevorzugt 50 bis 350°C, besonders bevorzugt 100 bis 300°C, insbesondere 150 bis 250°C, durchgeführt. Falls Polyazol nur mit Lösemittel vermischt wurde, können die rheologischen Additive im Anschluss an den Lösevorgang eingesetzt werden, wobei diese dann bevorzugt nach Abkühlen auf Raumtemperatur eingerührt werden.

Danach wird die amorphe Polykieselsäure (B) möglichst homogen in die Vormischung (M) eingearbeitet. Dazu müssen gegebenenfalls die Agglomerate der amorphen Polykieselsäuren aufgebrochen werden. Zu diesem Zweck wird bevorzugt ein evakuierbares Mischaggregat verwendet, in dem die Mischung unter reduziertem Druck von bevorzugt 10 bis 800 mbar, besonders bevorzugt 50 bis 500 mbar, mit einem ausreichend hohen Energieeintrag vermennt wird, der experimentell zu ermitteln ist. Das Vermischen kann auch über diskontinuierliche und/oder kontinuierliche Mischaggregat, wie beispielsweise Knetter, Dissolver oder Planetenmischer erfolgen.

Eine erhöhte Viskosität der Vormischung (M) mit amorpher Polykieselsäure (B) erleichtert das Aufbrechen der Agglomerate der amorphen Polykieselsäure. Bevorzugt sind Viskositäten von (M)+(B) im Bereich von 0,1 Pas bis einige hundert Pas, die auf das jeweilige Mischverfahren angepasst werden müssen. Die Anpassung der Viskosität geschieht vorzugsweise über den Lösemittegehalt der Vormischung (M), geeignete Additive zum Lösemittel und die Temperatur während des Mischprozesses. Das Einarbeiten der amorphen Polykieselsäure (B) in die Vormischung (M) wird bevorzugt im Temperaturbereich von 0 bis 100°C durchgeführt, falls in diesem Bereich eine geeignete Viskosität der Mischung erreichbar ist.

Das Hinzufügen der gegebenenfalls restlichen Bestandteile zur Mischung von (M) mit (B) im ersten Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 bis 3 kann bei den Temperaturen, bei denen die Vormischung (M) hergestellt wurde, erfolgen oder bei höheren oder niedrigeren Temperaturen, wobei das gegebenenfalls eingesetzte Verbrückungsreagenz (D) bevorzugt bei niedrigen Tempera-

turen, wie etwa 10 bis 40°C, zugesetzt wird, um vorzeitige Reaktionen zu vermeiden.

Der erfindungsgemäße 1. Schritt wird bei den Varianten 1 bis 3
5 bevorzugt beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also 900 bis 1100 hPa, durchgeführt mit Ausnahme der Einarbeitung der amorphen Polykieselsäure (B), die vorzugsweise bei niedrigeren Drücken von bevorzugt 10 bis 800 mbar, besonders bevorzugt 50 bis 500 mbar, geschieht. Er kann aber auch bei niedrigeren oder hö-
10 heren Drücken durchgeführt werden.

Die bei 900 bis 1100 hPa durchgeführten Teilschritte des ersten Schritts der erfindungsgemäßen Varianten 1 bis 3 werden bevorzugt in Inertgasatmosphäre, wie etwa unter Argon- oder Stick-
15 stoff-Spülung durchgeführt.

Der erfindungsgemäße erste Schritt der Varianten 1 bis 3 kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

20 Bei der Mischung gemäß erstem Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 bis 3 handelt es sich bevorzugt um eine Suspension oder eine Paste. Im Fall der Suspension sind vorzugsweise das Polyazol (A) sowie gegebenenfalls eingesetzte Verbrückungsreakgenzien (D) und/oder weitere Stoffe (E) in der Lösemittelkompo-
25 nente (C) gelöst und die amorphe Polykieselsäure (B) ist in dem als kontinuierliche Phase dienenden Lösemittel dispergiert. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Mischung des ersten Schritts um eine Suspension mit einer honigartigen Viskosität im Bereich von 1 bis 100 Pas.

Das Auftragen der im erfindungsgemäßen ersten Schritt erhaltenen Mischung auf einen Träger kann mit allen geeigneten, bisher bekannten diskontinuierlichen und kontinuierlichen Auftragsverfahren durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt das Auftragen
5 durch Ausgießen der Mischung auf einem planaren Substrat, durch Auftrag mit einer Walze oder Breitschlitzdüse oder durch das Rakelverfahren. Das gewählte Auftragsverfahren richtet sich dabei auch nach der angestrebten Schichtdicke des trockenen Polymerfilms gemäß erfindungsgemäßigem dritten Schritt der Varianten
10 1 bis 3.

Beispiele für Träger, die im zweiten Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 bis 3 eingesetzt werden können, sind alle bisher bekannten Träger, die von den erfindungsgemäßen Mischungen gut benetzt werden, weitgehend resistent gegenüber den in
15 den Mischungen enthaltenen Komponenten sind und Formstabilität im angewendeten Temperaturbereich aufweisen. Beispiele für solche Träger sind Polymerfilme, wie Poly(ethylenterephthalat)-, Polyimid-, Polyethylenimid-, Polytetrafluorethylen- und Polyvinylidenfluorid-Folien, Metalloberflächen, wie beispielsweise
20 Bänder aus rostfreiem Stahl, Glasoberflächen sowie siliconisierte Papiere.

Insbesondere wenn der Polymerfilm nach der Herstellung vom Träger abgelöst werden soll, sind Träger bevorzugt, die gegenüber
25 der Mischung gemäß erstem Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 bis 3 chemisch inert sind.

Wird im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens ein
30 Träger verwendet, welcher nach dem erfindungsgemäßen dritten Schritt nicht entfernt wird, beispielsweise ein Gewebe, Vlies oder Textil, so erhält man eine Beschichtung. Bevorzugt sind in

einem solchen Fall Substrate, welche aufgrund von enthaltenen reaktiven Gruppen, wie beispielsweise Hydroxy- oder Aminogruppen, eine kovalente Anbindung der Beschichtung auf das Substrat durch das Verbrückungsreagenz (D) erlauben.

5

Wenn der Träger nicht entfernt wird, kann er eine Funktion haben, die Teil der Anwendung des erfindungsgemäßen Polymerfilms ist. Beispielsweise kann im Fall der Herstellung einer semipermeablen Membran die Mischung auf einen offenporigen Film oder
10 ein Stützgewebe aufgetragen werden. Bei der Anwendung als Brennstoffzellenmembran kann die Mischung direkt auf die Gasdiffusionslage bzw. die darauf vorhandene Elektrode aufgebracht werden.

15 Bevorzugt handelt es sich bei den eingesetzten Trägern um solche, die von der Mischung gemäß erstem Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 bis 3 benetzt werden, wobei der Kontaktwinkel der Mischung auf dem Träger bevorzugt kleiner als 90° , besonders bevorzugt kleiner als 30° ist, jeweils gemessen mit
20 Inertgas als umgebender Phase.

Der erfindungsgemäße zweite Schritt kann bei den Varianten 1 bis 3 kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

25

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

Der zweite Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 bis 3 wird bevorzugt beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also 900 bis 1100 hPa, durchgeführt. Er kann aber auch bei niedrigeren oder höheren Drücken durchgeführt werden.

5

Der zweite Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 bis 3 wird bevorzugt bei Temperaturen unter dem Siedepunkt des Lösemittels (C), besonders bevorzugt im Temperaturbereich von 10 bis 80°C, insbesondere 15 bis 40°C, durchgeführt. Falls eine Polysäure
10 als Lösemittelkomponente (C) verwendet wird, wird das Auftragen der Mischung auf den Träger bevorzugt im Temperaturbereich von 150 bis 200°C durchgeführt.

Der zweite Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 bis 3 wird
15 bevorzugt an Luft in einer staubarmen Umgebung oder in einer Reinraumumgebung durchgeführt, was zur Sicherung einer konstanten Filmqualität beiträgt.

Falls Komponente (C) in der Mischung aus dem ersten Schritt ein
20 polares aprotisches Lösemittel enthält, wird dieses vorzugsweise im dritten Schritt der erfindungsgemäßen Varianten 1 bis 3 ganz oder teilweise entfernt. Falls Komponente (C) in der Mischung aus dem ersten Schritt eine Polysäure als Lösemittel enthält, verbleibt diese vorzugsweise im Film und wird gegeben-
25 enfalls später durch Hydrolyse in eine Säure umgewandelt.

Falls im dritten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens Löse-
mittel entfernt werden sollen, dann können die üblichen nach
dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Trocknung heran-
30 gezogen werden. Dabei wird der Polymerfilm bevorzugt soweit er-

wärmt, dass das Lösemittel oder Lösemittelgemisch entweicht ohne Gasblasen im Film zu bilden.

Das Trocknen des Films im dritten Schritt der erfindungsgemäßen Variante 1 wird vorzugsweise bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des Lösemittels (C) durchgeführt, bevorzugt bei 40 bis 150°C, besonders bevorzugt bei 60 bis 130°C, insbesondere bei Temperaturen, bei der eine Vernetzungsreaktion nicht oder nur verzögert stattfindet. Das Trocknen kann dabei durch Reduzierung des Umgebungsdrucks unter 900 hPa beschleunigt werden. Durch nachfolgendes Erhöhen der Temperatur bis auf vorzugsweise maximal 250°C, besonders bevorzugt maximal 200°C, kann die Reaktion des Polyazols (A) mit dem Verbrückungsreagenz (D) gestartet bzw. beschleunigt werden.

15

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

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

30

turen gewählt, bei denen eine Vernetzungsreaktion noch nicht oder nur verzögert stattfindet.

Im erfindungsgemäßen dritten Schritt der Verfahrensvariante 2
5 wird Verbrückungsreagenz (D) zugegeben, beispielsweise durch Eintauchen, Besprühen oder durch Begasen des im zweiten Schritt, gegebenenfalls nach vorangehender Trocknung, erhaltenen Polymerfilms. Anschließend kann die Vernetzungsreaktion durch eine Temperaturerhöhung bis auf vorzugsweise maximal
10 250°C, besonders bevorzugt maximal 200°C beschleunigt werden.

Bevorzugt wird dabei im erfindungsgemäßen dritten Verfahrensschritt der Variante 2 der gegebenenfalls ganz oder teilweise getrocknete Film auf dem Träger oder als selbsttragender Film
15 in ein Bad, das ein Verbrückungsreagenz (D) enthält, eingetaucht. Das Bad ist bevorzugt eine polare Flüssigkeit, wie beispielsweise Wasser oder eine Säure wie beispielsweise Ortho-Phosphorsäure, in der bevorzugt 1 bis 50 Gew.%, besonders bevorzugt 2 bis 40 Gew.%, Verbrückungsreagenz (D) gelöst sind.
20 Das Bad kann weitere Additive, wie beispielsweise Alkohole, in Mengen von bevorzugt 0 bis 50 Gew.%, besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.%, enthalten, die dazu dienen können, die Stabilität der Lösung zu verbessern. Statt eines Verbrückungsreagenz (D) kann das Bad auch Radikalbildner bzw. Initiatoren (E), welche die
25 Vernetzungsreaktion starten, in Mengen von bevorzugt 1 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.%, enthalten. Besonders bevorzugt sind Bäder, die eine mit Alkohol stabilisierte Formalinlösung enthalten oder eine wässrige Lösung aus 85 Gew.%iger Ortho-Phosphorsäure mit Paraformaldehyd.

30

Das erfindungsgemäß eingesetzte Bad hat eine Temperatur von vorzugsweise unter 200°C, besonders bevorzugt 20 bis 160°C,

insbesondere 35 bis 130°C, wobei höhere Temperaturen sowohl die Diffusion des Verbrückungsreagenz (D) oder der Radikalbildner bzw. Initiatoren (E) in den Film als auch die Vernetzungsreaktion beschleunigen.

5

Das Eintauchen in das Bad kann in Inertgasatmosphäre, wie etwa unter Argon- oder Stickstoff-Spülung, oder auch in Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt werden, beispielsweise an Luft.

- 10 Die notwendige Dauer der Behandlung des Films mit Verbrückungsreagenzien (D) im erfindungsgemäßen dritten Schritt der Variante 2 ist durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Verbrückungsreagenz (D) in den Film bestimmt und kann nicht pauschal angegeben werden. Die optimale Dauer kann abhängig von der Temperatur,
15 tur, der Konzentration des Verbrückungsreagenz im Bad und der Materialzusammensetzung und Dicke des Films jeweils experimentell bestimmt werden.

- Die erfindungsgemäße Reaktion im dritten Schritt der Varianten
20 1 und 2 wird bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre, wie etwa unter Argon- oder Stickstoff-Spülung, durchgeführt, kann gegebenenfalls jedoch auch in Anwesenheit von Sauerstoff, beispielsweise an Luft, durchgeführt werden.

- 25 Das Trocknen des Films im dritten Schritt der erfindungsgemäßen Variante 3 wird bevorzugt bei Temperaturen von 40 bis 250°C, besonders bevorzugt bei 80 bis 200°C, insbesondere bei 80 bis 150°C, durchgeführt. Durch Reduzierung des Umgebungsdrucks unter 900 hPa kann das Trocknen beschleunigt werden. Anschließend
30 kann der getrocknete Film vom Träger abgelöst werden oder, wenn

der Träger eine ausreichende thermische Stabilität besitzt, auf diesem verbleiben.

Das Erhitzen des Polymerfilms auf 200°C bis 500°C im dritten
5 Schritt der erfindungsgemäßen Variante 3 kann nach beliebigen
und bisher bekannten Verfahren erfolgen, wie beispielsweise in
einem Heißluftofen oder durch Kontakt mit heißen Oberflächen.

Die maximale Temperatur im erfindungsgemäßen dritten Schritt
10 der erfindungsgemäßen Variante 3 wird in erster Linie durch die
Stabilität des Polymers und die Wirtschaftlichkeit des Verfah-
rens begrenzt. Sie liegt bevorzugt im Bereich von 250 und
400°C, besonders bevorzugt 300 bis 400°C.

15 Die maximale Dauer des Erhitzens im erfindungsgemäßen dritten
Schritt der erfindungsgemäßen Variante 3 ist hauptsächlich
durch wirtschaftliche Aspekte begrenzt. Das Tempern erfolgt
über einen Zeitraum von bevorzugt 1 Sekunde bis 24 Stunden, be-
sonders bevorzugt 1 Minute bis 10 Stunden, insbesondere 1 bis 4
20 Stunden.

Das Erhitzen des Polymerfilms auf die maximale Temperatur im
dritte Schritt der erfindungsgemäßen Variante 3 wird in Anwe-
senheit von Sauerstoff durchgeführt, wobei bevorzugt ein Gasge-
25 misch verwendet wird, das mehr als 1 Gew.% Sauerstoff, beson-
ders bevorzugt mehr als 5 Gew.% Sauerstoff, insbesondere mehr
als 10 Gew.% Sauerstoff, enthält. Das Erhitzen des Polymerfilms
auf die maximale Temperatur im dritten Schritt der erfindungs-
gemäßen Variante 3 wird ganz besonders bevorzugt in Anwesenheit
30 von Luft durchgeführt.

Die gewünschte Dicke des Polymerfilms nach dem dritten Schritt der Verfahrensvarianten 1 bis 3 hängt von den Anforderungen der jeweiligen Anwendung ab. Als semipermeable Membranen werden dünne Schichten zwischen 1 und 20 μm bevorzugt, insbesondere wenn der Film von einem porösen Träger mechanisch gestützt wird. Als selbsttragender Film, wie beispielsweise bei der Anwendung als Polymerelektrolytmembran, beträgt die Dicke des trockenen Polymerfilms bevorzugt zwischen 20 und 200 μm . Falls der Polymerfilm nach dem dritten Schritt Polyphosphorsäure enthält, beträgt die Filmdicke bevorzugt zwischen 30 und 500 μm .

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen dritten Schritt der Verfahrensvarianten 1 bis 3 Polymerfilme mit einer Dicke von 1 bis 500 μm , besonders bevorzugt von 5 bis 200 μm , hergestellt.

15

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

20

Das Erhitzen des Polymerfilms im erfindungsgemäßen dritten Schritt der Verfahrensvarianten 1 bis 3 kann nach beliebigen und bisher bekannten Verfahren erfolgen, wie beispielsweise in einem Heißluftofen oder durch Kontakt mit heißen Oberflächen.

25

Der erfindungsgemäße dritte Schritt der Varianten 1 bis 3 kann bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt werden, bevorzugt beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei 900 bis 1100 hPa.

30

Die an Luft durchgeführten Teilschritte im erfindungsgemäßen dritten Schritt der Verfahrensvarianten 1 bis 3 werden bevorzugt in einer staubarmen Umgebung oder in einer Reinraumumgebung durchgeführt, was zur Sicherung einer konstanten Filmqualität beiträgt.

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

Im erfindungsgemäßen dritten Schritt der Varianten 1 bis 3 werden nun Polymerfilme erhalten, die neben den Polyazolen gegebenenfalls eine Restmenge von Lösemittel sowie gegebenenfalls weitere Stoffe aufweisen. Die Qualität der Vernetzung der erhaltenen Polymerfilme kann durch die Bestimmung der in N,N-Dimethylacetamid löslichen Anteile an Polyazol in der Polymerfolie beurteilt werden.

Die Auswahl der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante richtet sich nach der beabsichtigten Anwendung der erfindungsgemäßen Polymerfilme und insbesondere danach, ob diese als eher dicke oder als dünne Filme verwendet werden. Beispielsweise wird für die Vernetzung eines dicken Films das Verbrückungsreagenz (D) bevorzugt im ersten Schritt in eine Mischung mit dem Polyazol (A) eingebracht, also bevorzugt erfindungsgemäße Variante 1 durchgeführt. Sollen aus dem Polyazol dünne Filme hergestellt werden, dann kann das Verbrückungsreagenz (D) gemäß Verfahrens-

variante 2 auch im dritten Schritt zugeführt werden, beispielsweise durch Eintauchen oder Besprühen mit einer Lösung, die ein Verbrückungsreagenz enthält, oder auch durch Begasen, beispielsweise mit Formaldehyd.

5

Speziell für dünne Filme aus Polybenzimidazol hat sich die Verfahrensvariante 3 als besonders einfach in der Durchführung erwiesen.

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren in den Varianten 1 und 2 hat den Vorteil, dass es unter schonenden Temperaturbedingungen durchgeführt werden kann und damit ein nachträgliches Verspröden der Polymerfilme vermieden wird. Auch ist die Auswahl an weiteren Stoffen (E) zur Modifikation der Filmeigenschaften weniger ein-
15 geschränkt als bei einem Verfahren, in dem die Filme einer starken thermischen Belastung ausgesetzt sind.

- Aufgrund der Variabilität des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Vorgehensweise je nach gewünschtem Endprodukt und bevorzug-
20 ter Produktionsführung maßgeschneidert werden.

- Die erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Polymerfilme können nun für viele Zwecke eingesetzt werden, für die auch bisher Polymerfilme eingesetzt worden sind. Besonders be-
25 vorzugte Anwendungen sind Polymerelektrolytmembranen und semi-permeable Filme.

- Abhängig von der beabsichtigten Verwendung kann der erfindungsgemäße Polymerfilm in weiteren Verfahrensschritten nach an sich
30 bekannten Verfahren modifiziert werden. Für die Anwendung als Polymerelektrolytmembran kann man den im dritten Schritt der

Verfahrensvarianten 1 bis 3 erhaltenen Polymerfilm in einem gegebenenfalls durchgeführten weiteren Schritt mit einer starken Säure dotieren, sofern diese nicht bereits in einem vorangehenden Verfahrensschritt als Lösemittel eingesetzt wurde. Als
5 starke Säuren sollen hier Säuren mit einem pKs von bevorzugt kleiner als 4 verstanden werden. Es ist auch möglich, einen solchen weiteren Verfahrensschritt mit dem dritten Schritt der Verfahrensvariante 2 zusammenzufassen und so beispielsweise das Verbrückungsreagenz (D) gemeinsam mit einer starken Säure in
10 den Polymerfilm einzubringen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polymerelektrolytmembranen auf der Basis von Polyazolen und amorphen Polykieselsäuren, die in Bezug auf ihren Polyazolgehalt
15 bei 130°C und 1000 hPa in N,N-Dimethylacetamid 0 bis 20 Gew.% löslich sind, die mit einer starken Säure dotiert sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymerelektrolytmembranen
20 dadurch gekennzeichnet, dass

in einem ersten Schritt

eine Mischung enthaltend Polyazole (A), amorphe Polykieselsäure (B), Lösemittelkomponente (C), gegebenenfalls Verbrückungsreagenzien (D) und gegebenenfalls weitere Stoffe (E) hergestellt
25 wird,

in einem zweiten Schritt

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

in einem dritten Schritt

30 die im zweiten Schritt erhaltene Beschichtung gegebenenfalls mit Verbrückungsreagenz (D) in Kontakt gebracht und vernetzen

gelassen wird, wobei das Lösemittelkomponente gegebenenfalls ganz oder teilweise entfernt wird und

in einem vierten Schritt

der im dritten Schritt erhaltene Film mit einer starken Säure
5 (F) dotiert wird.

In einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Polymerelektrolytmembranen können dritter und vierter Schritt zusammenfallen, wenn im dritten Schritt Verbrückungsre-
10 agenz (D) eingesetzt wird und dieses mit der starken Säure (F) vermischt wird und der Film mit dieser Mischung in Kontakt gebracht wird.

In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zur
15 Herstellung von Polymerelektrolytmembranen enthält die Lösemittelkomponente (C) im ersten Schritt bereits eine Vorstufe der starken Säure. Ein Beispiel für eine solche Vorstufe ist Polyphosphorsäure, die beispielsweise auch als Lösemittel zur Herstellung von Polybenzimidazol Anwendung finden kann. In einem
20 solchen Fall kann im vierten Schritt die bereits im Film enthaltene Vorstufe beispielsweise durch den Kontakt mit Wasser in eine starke Säure umgewandelt werden.

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

Nach einer Variante des gegebenenfalls durchgeführten Dotierschritts wird der erfindungsgemäße Polymerfilm in eine hochkonzentrierte starke Säure über einen Zeitraum von bevorzugt höchstens 5 Stunden und besonders bevorzugt 1 Minute bis 1 Stunde, eingetaucht, wobei eine höhere Temperatur die Eintauchzeit verkürzt.

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

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

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

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

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

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

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

30 Nach der Dotierung mit einer starken Säure haben die erfindungsgemäßen Polymerfilme vorteilhafterweise eine deutlich hö-

here Protonenleitfähigkeit im Bereich von 0 bis 100°C als Polymerfilme auf der Basis von Polyazolen ohne amorphe Polykieselsäuren aber gleichem Säuregehalt bezogen auf die Gesamtmasse des Films.

5

Jede einzelne Zelle in einer Brennstoffzelle enthält in der Regel eine erfindungsgemäße Polymerelektrolytmembran und zwei Elektroden, zwischen denen die Polymerelektrolytmembran sandwichartig angeordnet ist. Die Elektroden weisen jeweils eine
10 katalytisch aktive Schicht und eine poröse Gasdiffusionsschicht auf.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Polymer-
15 elektrolytmembranen zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für Brennstoffzellen oder Elektrolysezellen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens
20 einen erfindungsgemäße bzw. erfindungsgemäß hergestellte Polymerelektrolytmembran.

Die erfindungsgemäßen Polymerelektrolytmembranen haben den Vorteil, dass bei Anwendung in einer Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle im Kaltstart bei Temperaturen unter 100°C eine höhere elektrische Leistung ermöglicht wird.
25

Obwohl der Polyazolgehalt der Membranen gering ist, besitzen sie eine hohe mechanische Stabilität sowie eine ausgezeichnete
30 thermische und chemische Langzeitstabilität. Insbesondere bei Verwendung von Polyazolen mit überwiegend Aminogruppen als End-

gruppen, die über diese Endgruppen vernetzt werden, erhält man überraschenderweise homogene und flexible Filme.

Aufgrund der unterschiedlichen Permeabilitäten und Selektivitäten der erfindungsgemäßen Polymerfilme für Flüssigkeiten und Gase eignen sie sich ausgezeichnet als semipermeable Membranen.

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

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die folgenden Beispiele an Luft bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also etwa 20°C bzw. einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt. Die bei den Versuchen eingesetzte Luft enthält 23 Gew.% Sauerstoff und 50 % relative Feuchte. Alle in den Beispielen angeführten Viskositätsangaben beziehen sich auf eine Temperatur von 25°C.

Die Inhärentviskosität wurde in den nachfolgenden Beispielen wie folgt gemessen:

Das Polymer wird zunächst bei 160°C für 2 h getrocknet. 400 mg des so getrockneten Polymers werden dann während 4 Stunden bei 80°C in 100 ml konzentrierter Schwefelsäure (Konzentration 95-97 Gew.%) gelöst. Die inhärente Viskosität wird aus dieser

0,4 %igen (w/v) Lösung gemäß ISO 3105 mit einem Ubbelohde Viskosimeter bei einer Temperatur von 25°C ermittelt.

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

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

Die spezifische Oberfläche der verwendeten Kieselsäuren wurde gemessen nach der BET-Methode gemäß DIN 66131 und DIN 66132.

Beispiel 1

a) Herstellen von Amino-terminiertem Polybenzimidazol

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

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

b) Herstellen einer Polymerlösung aus Polybenzimidazol mit 10% Aminopropylsilyl-funktionalisierter pyrogener Kieselsäure

Eine aminopropylsilyl-funktionelle pyrogene Kieselsäure (BET: 300 m²/g, funktionelle Gruppendichte: 1 mmol/g) wurde hergestellt nach dem in EP-B 1304332 beschriebenen Beispiel 1 auf Seite 11, Zeilen 10-21 mit der Abwandlung, dass eine hydrophile Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 300 m²/g (erhältlich unter der Bezeichnung Wacker HDK® T30 bei der Wacker Chemie AG, Deutschland) verwendet wurde.

8,7 g des oben hergestellten Amingruppen-terminierten Polybenzimidazols wurden in 91,4 g N,N-Dimethylacetamid (DMAc) in einem Druckreaktor (Büchi Miniclave, 200 ml) unter Rühren bei einer Temperatur von 200°C gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 15,0 g dieser Lösung mit 3,0 g Diethylhexylphosphat (DEHPA) und 0,13 g der aminopropylsilyl-funktionellen pyrogenen Kieselsäure in einem evakuierbaren Mischaggregat (Speedmixer® DAC 400.1 V-DP der Fa. Hauschild, Deutschland) vermengt.

Folgendes Mischprogramm wurde dabei angewendet:

Stufe		t [min]	U/min
I	1 g DEHPA	1	1000
		2	2500
II	1 g DEHPA	1	1000
		2	2500
III	1 g DEHPA	1	1000
		2	2500
IV	0,14 g aminopropylsilyl-funktionelle pyrogene Kieselsäure	1	800
		1	1000
		2	2500

Der Druck während des Mischvorgangs betrug 500 mbar.

c) Herstellen und Charakterisieren eines vernetzten Films aus Polybenzimidazol mit Formalinlösung

Die Polymerlösung aus Beispiel 1b wurde bei Raumtemperatur mittels eines Filmziehgeräts (0,6 mm Spalthöhe) auf eine Trägerfolie aus Polyethylenterephthalat mit einer Dicke von 0,175 mm (käuflich erhältlich unter dem Handelsnamen „Melinex O“ bei Pütz GmbH, Deutschland) aufgebracht. Nach Trocknung (jeweils 10 min bei 80°C, 100°C und 30 min bei 150°C) wurde der Film von der Trägerfolie getrennt. Anschließend wurde der Film 1 h in eine 70°C heiße methanolstabilisierte Formalinlösung (37 Gew.% Formaldehyd, 12 Gew.% Methanol, 51 Gew.% Wasser) eingelegt. Danach wurde die Folie in einem Umlufttrockenschrank 1 h in 250° C heißer Luft erhitzt. Die Dicke des so erhaltenen Films betrug 50 bis 55 µm. Der so erhaltene Film wird im Folgenden Film 1c genannt.

Mit diesem Film wurde ein Löslichkeitstest nach dem oben beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Gewichtsabnahme nach einer Stunde in 130°C heißem N,N-Dimethylacetamid betrug 6%.

d) Dotieren einer Membran mit Phosphorsäure und Bestimmung der Leitfähigkeit

Von einem Stück (6 x 6 cm²) des Films 1c wurde das Gewicht und die Dicke bestimmt. Anschließend wurde das Filmstück in eine Petrischale gelegt, mit 85 Gew.-%-iger Phosphorsäure in Wasser in der Petrischale überschichtet und 45 min bei 130°C in einem Trockenschrank erhitzt. Der Film wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Papiertüchern abgewischt. Von dem gequollenen Film wurden wieder das Gewicht und die Dicke bestimmt. Er hatte das ca. 6-fache seines Gewichts aufgenommen. Der Dotierungsgrad

(Massenzunahme bezogen auf das Gewicht der gequollenen Membran) betrug 85 Gew.%. Die Dicke betrug 94 μm .

Ein Stück ($20 \times 10 \text{ mm}^2$) dieser gequollenen Membran wurde in eine 4-Punkt-Leitfähigkeitsmesszelle (erhältlich unter der Bezeichnung „Typ BT110“ der Fa. BektTech LLC, USA) eingelegt und
5 in einem Klimaschrank auf 150°C aufgeheizt und anschließend auf 0°C abgekühlt. Mittels eines Impedanzanalysators (erhältlich unter der Bezeichnung „Modell IM6ex“ der Fa. Zahner-Elektrik, Deutschland) wurde die Membranimpedanz bestimmt. Mit der Probengeometrie (Dicke, Fläche) erhält man daraus unter nahezu
10 trockenen Bedingungen eine Membranleitfähigkeit zwischen $1,0 \text{ S/m}$ bei 0°C , 35% rel. Feuchte und $5,7 \text{ S/m}$ bei 150°C , 1% rel. Feuchte. Befeuchtet man die Umluft im Klimaschrank, dann erreicht man bei 125°C und 22% rel. Feuchte eine höhere Leitfähigkeit von 10 S/m .
15

e) Herstellen einer Membran-Elektroden-Einheit

Das $6 \times 6 \text{ cm}^2$ große Stück der mit Phosphorsäure gequollenen Membran aus Beispiel 1d wurde so zwischen zwei kommerziell erhältliche Gasdiffusionselektroden mit jeweils $4,0 \text{ mg/cm}^2$ Platin-Beladung (Fa. Johnson Matthey, Typ 4 mg Pt Blk, no electrolyte, on Toray TGP-H-060, UK) gelegt, dass die Platin-Katalysatorschichten die Membran berührten. Diese Membran-Elektroden-Anordnung wurde 4 Stunden zwischen planparallelen Platten bei
20 einer Temperatur von 160°C und einer Kraft von $1,3 \text{ kN}$ zu einer Membran-Elektroden-Einheit verpresst.
25

f) Brennstoffzellentest der Membran-Elektroden-Einheit

Die Membran-Elektroden-Einheit aus Beispiel 1e wurde in üblicher Anordnung in eine Testzelle (quickCONNECT F25 der Fa. baltic-FuelCells GmbH, Deutschland) eingebaut und mit einer Press-
30

kraft von 3,5 kN verschlossen. Der Betrieb der Testzelle erfolgte an einem MILAN-Prüfstand der Fa. Magnum Fuel Cell AG. Abbildung 1 zeigt den Verlauf der Strom-Spannungs-kurve bei 160°C. Der Gasfluss für Wasserstoff betrug 196 nml/min und für
5 Luft 748 nml/min. Dabei wurden unbefeuchtete Gase mit Atmosphärendruck verwendet. Bei einem Strom von 0,5 A/cm² wurde eine Zellspannung von 0,500 mV gemessen. Unter den angegebenen Testbedingungen zeigte die MEA bei einer Messfrequenz von 16 kHz eine Impedanz von 7,2 mΩ auf einer Fläche von 25 cm².

10

Abbildung 1: Polarisationskurve einer erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit aus Beispiel 1e

Beispiel 2

15 a) Herstellung von Polybenzimidazol mit Carbonsäure-Endgruppen

101,8 g 3,3'-Diaminobenzidin (0,475 mol) (käuflich erhältlich bei Sigma-Aldrich, Deutschland) und 83,7 g Isophthalsäure (0,5 mol) (Molverhältnis 0,95; Säureüberschuss) wurden in 2,0 kg Polyphosphorsäure eingerührt und in einen beheizbaren
20 Reaktor (5 l) eingefüllt, der mit Schutzgas Argon gespült wurde. Der Ansatz wurde auf 190°C (Manteltemperatur) erhitzt und 20 Stunden gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gefällt, damit gewaschen und in 550 g einer 10 Gew.-%igen Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Danach wurde das Polybenzimidazol erneut mit Wasser gewaschen, abfiltriert, bei 130°C
25 im Vakuum getrocknet und mit einer elektrischen Mühle vermahlen. Die Ausbeute betrug 132,3 g.

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

30

b) Herstellen einer Polymerlösung aus carboxy-terminiertem Polybenzimidazol mit 20% hydrophiler pyrogener Kieselsäure

9,8 g des oben hergestellten Carboxy-terminierten Polybenzimidazols wurden in 90,2 g N,N-Dimethylacetamid (DMAc) in einem Druckreaktor (Büchi Miniclave, 200 ml) unter Rühren bei einer Temperatur von 200°C gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 15,0 g dieser Lösung zusammen mit 3,0 g Diethylhexylphosphat (DEHPA) und 0,3 g hydrophiler pyrogener Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 200 m²/g und einer Dichte der vorhandenen Silanolgruppen von 0,6 mmol/g (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung HDK® N20 bei der Wacker Chemie AG, Deutschland) in einem evakuierbaren Mischaggregat (Speedmixer® DAC 400.1 V-DP der Fa. Hauschild, Deutschland) vermengt.

Folgendes Mischprogramm wurde dabei angewendet:

Stufe	t [min]	U/min
I 1 g DEHPA	1	1000
	2	2500
II 1 g DEHPA	1	1000
	2	2500
III 1 g DEHPA	1	1000
	2	2500
IV 0,3 g hydrophile pyrogene Kieselsäure	0,5	800
	1	1000
	2	2500

Der Druck während des Mischvorgangs betrug 50 mbar.

c) Herstellen und Charakterisieren eines vernetzten Films

Die Polymerlösung aus Beispiel 2b wurde bei Raumtemperatur mittels eines Filmziehgeräts (0,6 mm Spalthöhe) auf eine Trägerfolie aus Polyethylenterephthalat mit einer Dicke von 0,175 mm

(käuflich erhältlich unter dem Handelsnamen „Melinex O“ bei P tz GmbH, Deutschland) aufgebracht. Nach Trocknung (jeweils 10 min bei 80 C, 100 C und 30 min bei 150 C) wurde der Film von der Trägerfolie getrennt. Anschließend wurde der Film an Luft
5 in einem Umlufttrockenschrank 240 min bei 300 C erhitzt. Die Dicke des so erhaltenen Films betrug 60 bis 65  m. Der so erhaltene Film wird im Folgenden Film 2 genannt.

Mit diesem Film wurde ein Löslichkeitstest nach dem oben beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Gewichtsabnahme nach
10 einer Stunde in 130 C heißem N,N-Dimethylacetamid betrug 1%.

d) Dotieren einer Membran mit Phosphorsäure und Bestimmung der Leitfähigkeit

Von einem Stück (6 x 6 cm²) des Films 2c wurde das Gewicht und
15 die Dicke bestimmt. Anschließend wurde das Filmstück in eine Petrischale gelegt, mit 85 Gew.-%-iger Phosphorsäure in Wasser in der Petrischale überschichtet und 60 min bei 130 C in einem Trockenschrank erhitzt. Der Film wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Papiertüchern abgewischt. Von dem gequollenen
20 Film wurden wieder das Gewicht und die Dicke bestimmt. Er hatte das ca. 5-fache seines Gewichts aufgenommen. Der Dotierungsgrad (Massenzunahme bezogen auf das Gewicht der gequollenen Membran) betrug 82,6 Gew.%. Die Dicke betrug 92  m.

Ein Stück (20 x 10 mm²) dieser gequollenen Membran wurde in ei-
25 ne 4-Punkt-Leitfähigkeitsmesszelle (erhältlich unter der Bezeichnung „Typ BT110“ der Fa. BekkTech LLC, USA) eingelegt und in einem Klimaschrank auf 150 C aufgeheizt und anschließend auf 0 C abgekühlt. Mittels eines Impedanzanalysators (erhältlich unter der Bezeichnung „Modell IM6ex“ der Fa. Zahner-Elektrik,
30 Deutschland) wurde die Membranimpedanz bestimmt. Mit der Probengeometrie (Dicke, Fläche) erhält man daraus unter nahezu trockenen Bedingungen eine Membranleitfähigkeit zwischen

1,4 S/m bei 0°C, 31% rel. Feuchte und 7,3 S/m bei 150°C, 0% rel. Feuchte. Befeuchtet man die Umluft im Klimaschrank, dann erreicht man bei 125°C und 21% rel. Feuchte eine höhere Leitfähigkeit von 19 S/m.

5

e) Herstellen einer Membran-Elektroden-Einheit

Das 6 x 6 cm² große Stück der mit Phosphorsäure gequollenen Membran aus Beispiel 2d wurde so zwischen zwei kommerziell erhältliche Gasdiffusionselektroden mit jeweils 4,0 mg/cm² Platin-Beladung (Fa. Johnson Matthey, Typ 4 mg Pt Blk, no electrolyte, on Toray TGP-H-060, UK) gelegt, dass die Platin-Katalysatorschichten die Membran berührten. Diese Membran-Elektroden-Anordnung wurde 4 Stunden zwischen planparallelen Platten bei einer Temperatur von 160°C und einer Kraft von 1,3 kN zu einer
15 Membran-Elektroden-Einheit verpresst.

f) Brennstoffzellentest der Membran-Elektroden-Einheit

Die Membran-Elektroden-Einheit aus Beispiel 2e wurde in üblicher Anordnung in eine Testzelle (quickCONNECT F25 der Fa. baltic-FuelCells GmbH, Deutschland) eingebaut und mit einer Presskraft von 3,5 kN verschlossen. Der Betrieb der Testzelle erfolgte an einem MILAN-Prüfstand der Fa. Magnum Fuel Cell AG. Abbildung 2 zeigt den Verlauf der Strom-Spannungskurve bei 160°C. Der Gasfluss für Wasserstoff betrug 196 nml/min und für
25 Luft 748 nml/min. Dabei wurden unbefeuchtete Gase mit Atmosphärendruck verwendet. Bei einem Strom von 0,5 A/cm² wurde eine Zellspannung von 0,522 mV gemessen. Unter den angegebenen Testbedingungen zeigte die MEA bei einer Messfrequenz von 16 kHz eine Impedanz von 4,2 mΩ auf einer Fläche von 25 cm².

Abbildung 2: Polarisationskurve einer erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit aus Beispiel 2e

Vergleichsbeispiel 1

5 Leitfähigkeit eines thermisch vernetzten Films ohne Kieselsäure

a) 12,0 g Polybenzimidazol nach Beispiel 1a wurden in 88,0 g N,N-Dimethylacetamid (DMAc) in einem Druckreaktor (Büchi Miniclave, 200 ml) unter Rühren bei einer Temperatur von 200°C gelöst. Nach Filtration und Entgasung wurde die Lösung mittels
10 eines Filmziehgeräts mit 0,4 mm Spalthöhe auf eine Trägerfolie aus Polyethylenterephthalat PET mit einer Dicke von 0,175 mm (käuflich erhältlich unter dem Handelsnamen „Melinex O“ bei Pütz GmbH, Deutschland) aufgebracht. Nach Trocknung (10 min bei 80°C, 10 min bei 100°C und 30 min bei 150°C) wurde der Film von
15 der Trägerfolie getrennt. Anschließend wurde er in einem Umlufttrockenschrank 240 min in 300°C heißer Luft erhitzt. Die Filmdicke betrug 30 bis 35 µm. Mit diesem Film wurde ein Löslichkeitstest nach dem oben beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Gewichtsabnahme nach einer Stunde in 130°C heißem
20 N,N-Dimethylacetamid betrug 1 %.

b) Von einem Stück (6 x 6 cm²) des in Vergleichsbeispiel 1a hergestellten Films wurde das Gewicht und die Dicke bestimmt. Anschließend wurde das Filmstück in eine Petrischale gelegt, mit 85 Gew.-%-iger Phosphorsäure in Wasser in der Petrischale
25 überschichtet und 30 min bei 150°C in einem Trockenschrank erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Film entnommen und mit Papiertüchern abgewischt. Von dem gequollenen Film wurden wieder das Gewicht und die Dicke bestimmt. Er hatte das ca. 5-fache seines Gewichts aufgenommen. Der Dotierungsgrad
30 (Massenzunahme bezogen auf das Gewicht der gequollenen Membran) betrug 82,4 Gew.%. Die Dicke betrug 45 µm.

c) Ein Stück ($20 \times 10 \text{ mm}^2$) der oben unter a) hergestellten, gequollenen Membran wurde in eine 4-Punkt-Leitfähigkeitsmesszelle (erhältlich unter der Bezeichnung „Typ BT110“ der Fa. BekkTech LLC, USA) eingelegt und in einem Umluftofen auf 150°C aufge-
5 heizt. Mittels eines Impedanzanalysators (erhältlich unter der Bezeichnung „Modell IM6ex“ der Fa. Zahner-Elektrik, Deutschland) wurde die Membranimpedanz bestimmt. Mit der Probengeometrie (Dicke, Fläche) erhält man daraus unter nahezu trockenen Bedingungen eine Membranleitfähigkeit zwischen $0,67 \text{ S/m}$ bei
10 0°C , 40% rel. Feuchte und $5,1 \text{ S/m}$ bei 150°C , 1% rel. Feuchte. Befeuchtet man die Umluft im Klimaschrank, dann erreicht man bei 125°C und 21% rel. Feuchte eine höhere Leitfähigkeit von 9 S/m . Alle Werte sind deutlich geringer als die in Beispiel 2d gemessenen Leitfähigkeiten.

Patentansprüche

1. Polymerfilme auf der Basis von Polyazolen und amorphen Polykieselsäuren, die in Bezug auf ihren Polyazolgehalt bei 130°C und 1000 hPa in N,N-Dimethylacetamid 0 bis 20 Gew.% löslich sind.
2. Polymerfilme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Bezug auf ihren Polyazolgehalt bei 130°C und 1000 hPa in N,N-Dimethylacetamid 0 bis 10 Gew.% löslich sind.
3. Polymerfilme gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der amorphen Polykieselsäure um pyrogene Polykieselsäure handelt.
4. Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerfilme dadurch gekennzeichnet, dass
- in einem ersten Schritt
- eine Mischung enthaltend Polyazole (A), amorphe Polykieselsäure (B), Lösemittelkomponente (C), gegebenenfalls Verbrückungsreagenzien (D) und gegebenenfalls weitere Stoffe (E) hergestellt wird,
- in einem zweiten Schritt
- die im ersten Schritt erhaltene Mischung auf einen Träger aufgetragen wird,
- in einem dritten Schritt
- die im zweiten Schritt erhaltene Beschichtung gegebenenfalls mit Verbrückungsreagenz (D) in Kontakt gebracht und vernetzen gelassen wird, wobei die Lösemittelkomponente gegebenenfalls ganz oder teilweise entfernt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polyazolen (A) um Polybenzimidazole handelt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet,
5 dass Lösemittelkomponenten (C) rheologische Additive enthalten.

7. Polymerelektrolytmembranen auf der Basis von Polyazolen und amorphen Polykieselsäuren, die in Bezug auf ihren Polyazolgehalt bei 130°C und 1000 hPa in N,N-Dimethylacetamid 0 bis
10 20 Gew.% löslich sind, die mit einer starken Säure dotiert sind.

8. Verfahren zur Herstellung von Polymerelektrolytmembranen dadurch gekennzeichnet, dass

15 in einem ersten Schritt

eine Mischung enthaltend Polyazole (A), amorphe Polykieselsäure (B), Lösemittelkomponente (C), gegebenenfalls Verbrückungsreaktionen (D) und gegebenenfalls weitere Stoffe (E) hergestellt wird,

20 in einem zweiten Schritt

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

in einem dritten Schritt

25 die im zweiten Schritt erhaltene Beschichtung gegebenenfalls mit Verbrückungsreagenz (D) in Kontakt gebracht und vernetzen gelassen wird, wobei die Lösemittelkomponente gegebenenfalls ganz oder teilweise entfernt wird und

in einem vierten Schritt

30 der im dritten Schritt erhaltene Film mit einer starken Säure (F) dotiert wird.

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

5

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

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

Abbildung 1

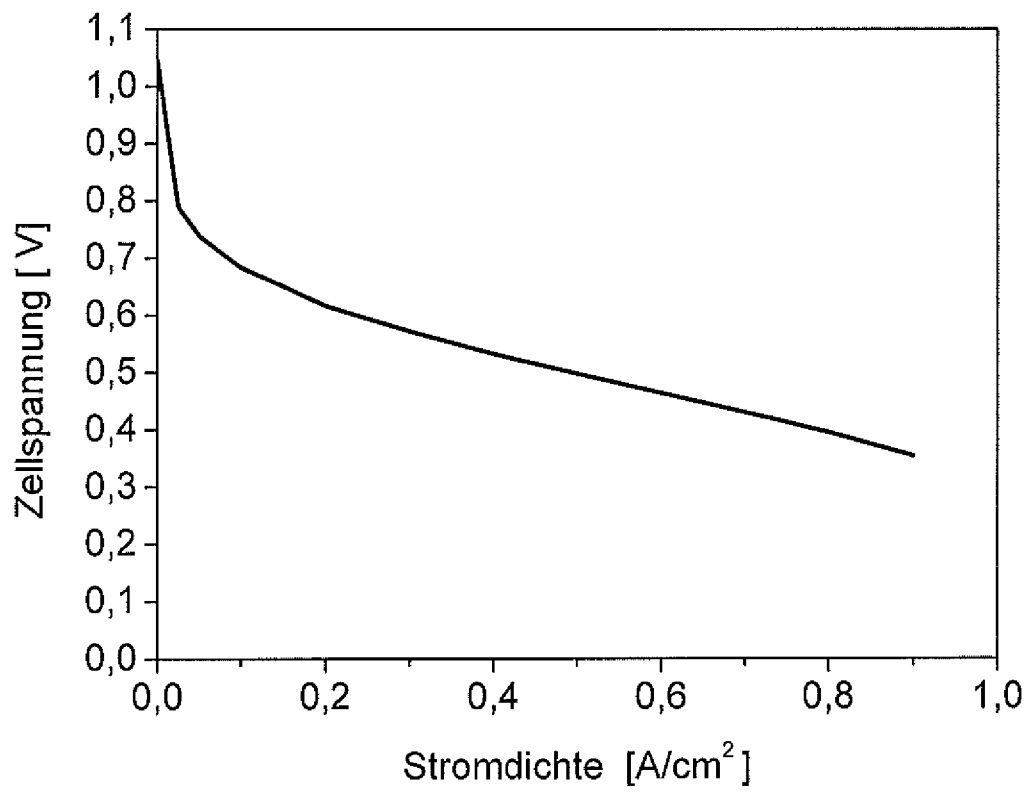
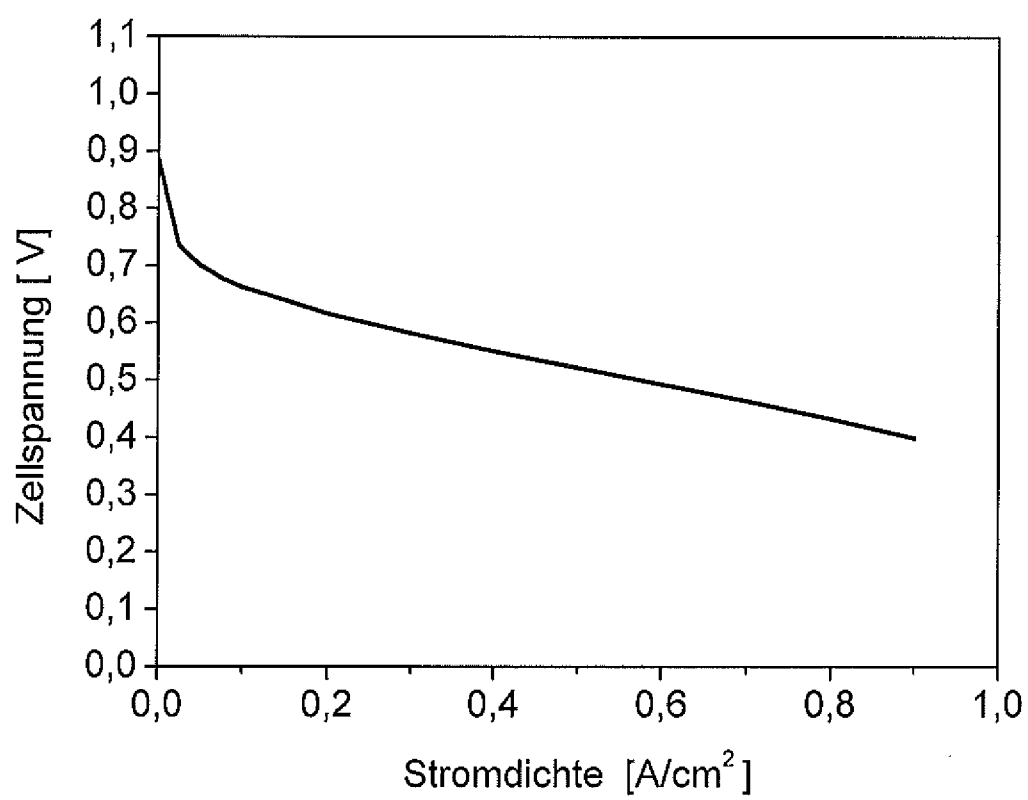


Abbildung 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. 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)
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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, FSTA, INSPEC, PAJ, IBM-TDB, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	WO 2012/055743 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]; LEUTE MARIA [DE]; BORTENSCHLAGER MARTIN [DE]; H) 3 May 2012 (2012-05-03)	1-11
L	page 9, line 1 - page 30, line 32; claim 11; examples 1-9	1-11
X	LI Q ET AL: "High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells", PROGRESS IN POLYMER SCIENCE, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, vol. 34, no. 5, 1 May 2009 (2009-05-01), pages 449-477, XP026073444, ISSN: 0079-6700, DOI: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2008.12.003 [retrieved on 2009-02-07] page 458 - page 460	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 July 2012

Date of mailing of the international search report

27/07/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Götz, Heide

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059672

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SADEGHI M ET AL: "Enhancement of the gas separation properties of polybenzimidazole (PBI) membrane by incorporation of silica nano particles", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 331, no. 1-2, 1 April 2009 (2009-04-01), pages 21-30, XP025966404, ISSN: 0376-7388, DOI: 10.1016/J.MEMSCI.2008.12.073 [retrieved on 2009-01-20] page 23	1-6,11
A	DE 101 51 478 C1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 13 March 2003 (2003-03-13) claim 9 ----- -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/059672

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012055743 A1	03-05-2012	DE 102010042957 A1	26-04-2012
		WO 2012055743 A1	03-05-2012

DE 10151478 C1	13-03-2003	CN 1411916 A	23-04-2003
		DE 10151478 C1	13-03-2003
		EP 1304332 A1	23-04-2003
		JP 4090836 B2	28-05-2008
		JP 2003212882 A	30-07-2003
		US 2003099895 A1	29-05-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/059672

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01M8/10
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01M

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

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

EPO-Internal, COMPENDEX, FSTA, INSPEC, PAJ, IBM-TDB, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, P	WO 2012/055743 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]; LEUTE MARIA [DE]; BORTENSCHLAGER MARTIN [DE]; H) 3. Mai 2012 (2012-05-03)	1-11
L	Seite 9, Zeile 1 - Seite 30, Zeile 32; Anspruch 11; Beispiele 1-9	1-11

X	LI Q ET AL: "High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells", PROGRESS IN POLYMER SCIENCE, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, Bd. 34, Nr. 5, 1. Mai 2009 (2009-05-01), Seiten 449-477, XP026073444, ISSN: 0079-6700, DOI: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2008.12.003 [gefunden am 2009-02-07] Seite 458 - Seite 460	1-10

	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Juli 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/07/2012

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Götz, Heide

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SADEGHI M ET AL: "Enhancement of the gas separation properties of polybenzimidazole (PBI) membrane by incorporation of silica nano particles", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. 331, Nr. 1-2, 1. April 2009 (2009-04-01), Seiten 21-30, XP025966404, ISSN: 0376-7388, DOI: 10.1016/J.MEMSCI.2008.12.073 [gefunden am 2009-01-20] Seite 23	1-6,11
A	----- DE 101 51 478 C1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 13. März 2003 (2003-03-13) Anspruch 9 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/059672

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012055743 A1	03-05-2012	DE 102010042957 A1	26-04-2012
		WO 2012055743 A1	03-05-2012

DE 10151478 C1	13-03-2003	CN 1411916 A	23-04-2003
		DE 10151478 C1	13-03-2003
		EP 1304332 A1	23-04-2003
		JP 4090836 B2	28-05-2008
		JP 2003212882 A	30-07-2003
		US 2003099895 A1	29-05-2003
