

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-502265

(P2006-502265A)

(43) 公表日 平成18年1月19日(2006.1.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 5/22 (2006.01)	CO8J 5/22 101	4FO71
CO8G 73/06 (2006.01)	CO8J 5/22 CEZ	4JO43
HO1B 1/06 (2006.01)	CO8G 73/06	5G301
HO1M 4/86 (2006.01)	HO1B 1/06 A	5HO18
HO1M 8/02 (2006.01)	HO1M 4/86 B	5HO26
	審査請求 未請求 予備審査請求 未請求	(全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-542401 (P2004-542401)	(71) 出願人	505118475
(86) (22) 出願日	平成15年10月2日 (2003. 10. 2)		ペミアス ゲーエムベーハー
(85) 翻訳文提出日	平成17年5月30日 (2005. 5. 30)		ドイツ国 65926 フランクフルト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/010904		アム マイン
(87) 国際公開番号	W02004/034499	(74) 代理人	100065215
(87) 国際公開日	平成16年4月22日 (2004. 4. 22)		弁理士 三枝 英二
(31) 優先権主張番号	10246373.5	(74) 代理人	100076510
(32) 優先日	平成14年10月4日 (2002. 10. 4)		弁理士 掛樋 悠路
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100099988
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), BR, CA, CN, JP, KR, MX, US		弁理士 斎藤 健治
	(特許庁注：以下のものは登録商標)	(72) 発明者	エンサル オマー
	TEFLON		ドイツ国 55128 マインツ シュド
	テフロン		リング 387
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホン酸基含有ポリアゾールを含むプロトン伝導性高分子膜及び燃料電池におけるその使用。

(57) 【要約】

本発明は、スルホン酸基含有ポリアゾールを含み、及び、以下の工程を含むプロセスにより得られ得るプロトン伝導性高分子膜に関する、

- A) 一つ以上の芳香族及び/またはヘテロ芳香族テトラアミノ化合物と、カルボン酸単量体につき少なくとも二つの酸性基を含む一つ以上の芳香族及び/またはヘテロ芳香族カルボン酸、もしくはそれらの誘導体を混合し、該テトラアミノ化合物及び/またはカルボン酸の少なくとも一部は少なくとも一つのスルホン酸基を含み、あるいは、少なくとも一部はスルホン酸基を含む一つ以上の芳香族及び/またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸をポリリン酸中で混合し、溶液及び/またはディスパージョンを形成する工程、
- B) 不活性ガス下、350 までの温度で、工程 A) に従い得られる溶液及び/またはディスパージョンを加熱してポリアゾールポリマーを形成する工程、
- C) 工程 A) 及び/または B) 由来の混合物を使用して層を支持体に適用する工程、
- D) それが自己支持化するまで工程 C) 由来の膜を処理する工程。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スルホン酸基含有ポリアゾールを含み及び以下の工程：

- A) 一つ以上の芳香族及び/またはヘテロ芳香族テトラアミノ化合物と、カルボン酸単量体につき少なくとも二つの酸性基を含む一つ以上の芳香族及び/またはヘテロ芳香族カルボン酸、もしくはそれらの誘導体を混合し、該テトラアミノ化合物及び/またはカルボン酸の少なくとも一部は少なくとも一つのスルホン酸基を含み、あるいは、少なくとも一部分はスルホン酸基を含む一つ以上の芳香族及び/またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸をポリリン酸中で混合し、溶液及び/またはディスパージョンを形成する工程、
- B) 不活性ガス下、350 までの温度で、工程 A) に従い得ることができる溶液及び/またはディスパージョンを加熱してポリアゾールポリマーを形成する工程、
- C) 工程 A) 及び/または B) 由来の混合物を使用して層を支持体に適用する工程、
- D) それが自己支持化 (self-supporting) するまで工程 C) 由来の膜を処理する工程、
- を含むプロセスにより得ることができるプロトン - 伝導性高分子膜。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の膜であって、工程 A) で調製される混合物が、式 (A)

【化 1】



の芳香族及び/またはヘテロ芳香族テトラアミノ化合物を含むことを特徴とし、ここで、

A r は、芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Y は、結合または 1 ~ 20 の炭素原子を有する基であり、

p は、1 ~ 4 の整数であり、Z 基がこれを介して A r 基に結合する結合または Y 基の数を表し、

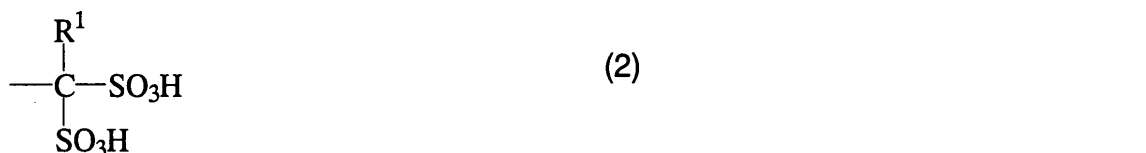
r は、1 ~ 4 の整数であり、Y 基に結合する Z 基の数、または、Y が結合の場合、芳香族またはヘテロ芳香族 A r 基に結合する Z 基の数を表し、そして、

Z は、一般式 (1) の基

- S O₃ H (1)

または、一般式 (2) の基

【化 2】



ここで、R¹ は水素原子または 1 ~ 20 の炭素原子を有する基である。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の膜であって、工程 A) で調製される混合物が、式 (B)

【化 3】



の芳香族及び/またはヘテロ芳香族カルボン酸を含むことを特徴とし、ここで、

10

20

30

40

50

A_r は、芳香族またはヘテロ芳香族基であり、
 X は、ハロゲン原子、または式 OR^2 の基、ここで、 R^2 は水素原子または 1 ~ 20 の炭素原子を有する基、であり、
 Y は、結合または 1 ~ 20 の炭素原子を有する基であり、
 p は、1 ~ 4 の整数であり、 Z 基がこれを介して A_r 基に結合する結合または Y 基の数を表し、
 r は、1 ~ 4 の整数であり、 Y 基に結合する Z 基の数または、 Y が結合の場合、芳香族またはヘテロ芳香族の A_r 基に結合する Z 基の数を表し、そして
 Z は、一般式 (1) の基、
 $-SO_3H$ (1)
 または一般式 (2) の基であり

10

【化 4】



ここで、 R^1 は水素原子または 1 ~ 20 の炭素原子を有する基である。

【請求項 4】

工程 A) で調製される混合物が、スルホン酸基を含まない芳香族及び/またはヘテロ芳香族テトラアミノ化合物ならびに少なくとも一つのスルホン酸基を含む芳香族及び/またはヘテロ芳香族カルボン酸を含むことを特徴とする請求項 1 または 3 に記載の膜。

20

【請求項 5】

工程 A) で調製される混合物が、3、3'、4、4' - テトラアミノビフェニル、2、3、5、6 - テトラアミノピリジン及び/または 1、2、4、5 - テトラアミノベンゼンを含むことを特徴とする一つ以上の上記の請求項に記載の膜。

【請求項 6】

工程 A) で調製される混合物が、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、5 - ヒドロキシイソフタル酸、4 - ヒドロキシイソフタル酸、2 - ヒドロキシテレフタル酸、5 - アミノイソフタル酸、5 - N、N - ジメチルアミノイソフタル酸、5 - N、N - ジエチルアミノイソフタル酸、2、5 - ジヒドロキシテレフタル酸、2、5 - ジヒドロキシイソフタル酸、2、3 - ジヒドロキシイソフタル酸、2、3 - ジヒドロキシフタル酸、2、4 - ジヒドロキシフタル酸、3、4 - ジヒドロキシフタル酸、3 - フルオロフタル酸、5 - フルオロイソフタル酸、2 - フルオロテレフタル酸、テトラフルオロフタル酸、テトラフルオロイソフタル酸、テトラフルオロテレフタル酸、1、4 - ナフタレンジカルボン酸、1、5 - ナフタレンジカルボン酸、2、6 - ナフタレンジカルボン酸、2、7 - ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、1、8 - ジヒドロキシナフタレン - 3、6 - ジカルボン酸、ビス(4 - カルボキシフェニル)エーテル、ベンゾフェノン - 4、4' - ジカルボン酸、ビス(4 - ジカルボキシフェニル)スルホン、ビフェニル - 4、4' - ジカルボン酸、4 - トリフルオロメチルフタル酸、2、2 - ビス(4 - カルボキシフェニル) - ヘキサフルオロプロパン、4、4' - スチルベンジカルボン酸、4 - カルボキシ桂皮酸、またはそれらの C 1 ~ C 20 アルキルエステルまたは C 5 ~ C 12 アリールエステル、またはそれらの酸無水物または酸塩化物を含むことを特徴とする、一つ以上の上記の請求項に記載の膜。

30

40

【請求項 7】

工程 A) で調製される混合物が、2、3 - ジアミノ - 5 - カルボキシフェニルスルホン酸、2、3 - ジアミノ - 6 - カルボキシフェニルスルホン酸及び 3、4 - ジアミノ - 6 - カルボキシフェニルスルホン酸を含むことを特徴とする一つ以上の上記の請求項に記載の膜。

【請求項 8】

工程 A) で調製される混合物が、芳香族トリカルボン酸、これらの C 1 ~ C 20 アルキ

50

ルエステルまたはC5～C12アリアルエステルまたはこれらの酸無水物またはこれらの酸ハロゲン化物、もしくはテトラカルボン酸、これらのC1～C20アルキルエステルまたはC5～C12アリアルエステルまたはこれらの酸無水物またはこれらの酸ハロゲン化物を含むことを特徴とする、一つ以上の上記の請求項に記載の膜。

【請求項9】

工程A)で調製される混合物が、1、3、5-ベンゼントリカルボン酸(トリメシン酸)、2、4、5-ベンゼントリカルボン酸(トリメリト酸);(2-カルボキシフェニル)イミノ二酢酸、3、5、3'-ビフェニルトリカルボン酸、3、5、4'-ビフェニルトリカルボン酸、2、4、6-ピリジントリカルボン酸、ベンゼン-1、2、4、5-テトラカルボン酸;ナフタレン-1、4、5、8-テトラカルボン酸、3、5、3'、5'-ビフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3、3'、4、4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2、2'、3、3'-ビフェニルテトラカルボン酸、1、2、5、6-ナフタレンテトラカルボン酸、及び/または1、4、5、8-ナフタレンテトラカルボン酸を含むことを特徴とする、請求項8に記載の膜。

10

【請求項10】

トリカルボン酸及び/またはテトラカルボン酸の含有量が、使用したジカルボン酸に基づくと、0から30mol%、好ましくは0.1～20mol%、特に0.5から10mol%の範囲であることを特徴とする、請求項8または9に記載の膜。

【請求項11】

工程A)で調製される混合物が、アロマトックス中に少なくとも一つの窒素、酸素、硫黄またはリン原子を含むヘテロ芳香族ジカルボン酸、トリカルボン酸及び/またはテトラカルボン酸を含むことを特徴とする請求項1に記載の膜。

20

【請求項12】

ピリジン-2、5-ジカルボン酸、ピリジン-3、5-ジカルボン酸、ピリジン-2、6-ジカルボン酸、ピリジン-2、4-ジカルボン酸、4-フェニル-2、5-ピリジンジカルボン酸、3、5-ピラゾールジカルボン酸、2、6-ピリミジンジカルボン酸、2、5-ピラジンジカルボン酸、2、4、6-ピリジントリカルボン酸、ベンゾイミダゾール-5、6-ジカルボン酸またはこれらのC1～C20アルキルエステルまたはC5～C12アリアルエステルまたはこれらの酸無水物またはこれらの酸塩化物が使用されることを特徴とする請求項11に記載の膜。

30

【請求項13】

工程A)で調製される混合物が、ジアミノ安息香酸及び/またはその一塩酸塩及び二塩酸塩誘導体を含むことを特徴とする請求項1に記載の膜。

【請求項14】

工程B)に従う加熱が工程C)に従うシート様構造(sheet-like structure)の形成の後に行われることを特徴とする一つ以上に記載の膜。

【請求項15】

工程A)及び/または工程B)で製造される溶液が、分散された及び/または懸濁されたポリマーをさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の膜。

【請求項16】

工程D)に従う処理が、湿気存在下で0～150の範囲の温度で行われることを特徴とする請求項1に記載の膜。

40

【請求項17】

工程D)における膜の処理が、10秒～300時間行われることを特徴とする請求項1に記載の膜。

【請求項18】

工程D)の後に形成される膜が、酸素の作用により架橋されていることを特徴とする請求項1に記載の膜。

【請求項19】

20～4000μmの厚みを有する層が、工程C)において製造されることを特徴とす

50

る請求項 1 に記載の膜。

【請求項 20】

工程 D) の後に形成される膜が、15 ~ 3000 μm の厚みを有することを特徴とする請求項 1 に記載の膜。

【請求項 21】

ポリアゾールに基づき、及び、以下の工程を含むプロセスにより得られ得るプロトン伝導性高分子コーティングを有する電極、

A) 一つ以上の芳香族及び/またはヘテロ芳香族テトラアミノ化合物と、カルボン酸単量体につき少なくとも二つの酸性基を含む一つ以上の芳香族及び/またはヘテロ芳香族カルボン酸、もしくはそれらの誘導体を混合し、該テトラアミノ化合物及び/またはカルボン酸の少なくとも一部は少なくとも一つのスルホン酸基を含み、あるいは、少なくとも一部はスルホン酸基を含む一つ以上の芳香族及び/またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸をポリリン酸中で混合し、溶液及び/またはディスパージョンを形成する工程、

B) 不活性ガス下、350 までの温度で、工程 A) に従い得られ得るシート様構造/層を加熱してポリアゾールポリマーを形成する工程、

C) 工程 A) 及び/または B) 由来の混合物を使用して層を電極に適用する工程、

D) 工程 C) で形成される膜を処理する工程。

【請求項 22】

コーティングが 2 ~ 3000 μm の厚みを有する請求項 21 に記載の電極。

【請求項 23】

請求項 1 ~ 20 のうち一つ以上に記載の少なくとも一つの電極及び少なくとも一つの膜を含む膜 - 電極ユニット。

【請求項 24】

請求項 20 または 21 に記載の少なくとも一つの電極及び請求項 1 ~ 20 のうち一つ以上に記載の少なくとも一つの膜を含む膜 - 電極ユニット。

【請求項 25】

請求項 23 または 24 に記載の一つ以上の膜 - 電極ユニットを含む燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スルホン酸基を含有するポリアゾールを含むプロトン伝導性高分子電解質膜に関しており、そして、その優れた化学的及び熱的特性のために、さまざまな目的のために使用され得、そして、特に、PEM 燃料電池における高分子電解質膜 (polymer electrolyte membrane、PEM) として有用である。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、通常、電解質と該電解質により分離された二つの電極を含む。燃料電池の場合、水素ガスまたはメタノール/水混合物のような燃料が、二つの電極のうち的一方に供給され、そして、酸素ガスまたは空気のようなオキシダントが、他方の電極に供給され、そして、このようにして燃料の酸化に由来する化学エネルギーが電気的エネルギーに直接変換される。酸化反応は、プロトン及び電子を形成する。

【0003】

電解質は、水素イオン、すなわち、プロトンを透過できるが、水素ガスまたはメタノール及び酸素ガスのような反応性燃料は透過できない。

【0004】

燃料電池は、一般的に、それぞれが電解質及び該電解質によって分離された二つの電極を含む MEUs (membrane-electrode units (膜電極ユニット)) として公知の複数の単一セルを含む。

【0005】

燃料電池に用いられる電解質は、高分子電解質膜のような固体またはリン酸のような液

10

20

30

40

50

体である。近年、高分子電解質膜は燃料電池のための電解質として注目を集めている。原則として、二つのカテゴリーの高分子膜に分類できる。

【0006】

第一のカテゴリーは、共有結合した酸性基、好ましくはスルホン酸基を有する高分子骨格を含む陽イオン交換膜を包含する。スルホン酸基は、水素イオンの放出を伴い陰イオンに変換され、そして、従って、プロトンを伝導する。プロトンの移動度及びこのようなプロトンの伝導度は、含水量と直接関係している。メタノール及び水の非常に良好な混和性のために、このような陽イオン交換膜は高いメタノール透過性を有し、そして、それゆえ、直接的なメタノール燃料電池における使用に関しては不相当である。仮に、膜が乾燥している場合、例えば、高温の結果として、この燃料の伝導度及びその結果としての燃料電池のパワーは劇的に減少する。そのため、このような陽イオン交換膜を含む燃料電池の操作温度は、水の沸点までに制限される。従来の、Nafionのようなスルホン化された膜が使用されている高分子電解質膜燃料電池(PEMFCs)の使用において、燃料の加湿化は多大な技術的挑戦を意味する。そこで、高分子電解質膜に用いられる材料は、例えば、ペルフルオロスルホン酸ポリマーである。このペルフルオロスルホン酸ポリマー(例えば、Nafion)は、一般的に、テトラフルオロエチレンとトリフルオロビニルの共重合体のようなペルフルオロ化(perfluorinated)炭化水素骨格、及び、そこに結合したスルホン酸基を有する側鎖、例えば、ペルフルオロアルキレン基に結合したスルホン酸基を有する側鎖を有する。

10

【0007】

陽イオン交換膜は、好ましくは、共有結合した酸性基、特に、スルホン酸を有する有機ポリマーである。ポリマーをスルホン化するためのプロセスは、F. Kucera et al. Polymer Engineering and Science 1998, Vol. 38, No.5, 783-792に記載されている。

20

【0008】

燃料電池の使用において商業的な重要性を達成した陽イオン交換膜の最も重要な様式を以下に列挙する：

最も重要な代表的なものは、ペルフルオロスルホン酸ポリマー Nafion (登録商標) (米国特許第3692569号)である。このポリマーは、米国特許第4453991号に記載されるように、溶液中にされ得、次いで、アイオノマーとして使用され得る。また、陽イオン交換膜は、多孔性の支持体材料をこのようなアイオノマーで満たすことにより得られ得る。支持体材料として、発泡テフロン(expanded Teflon)が好ましい(米国特許第5635041号)。

30

【0009】

さらにペルフルオロ化された陽イオン交換膜は、米国特許第5422411号に記載されるように、トリフルオロスチレン及びスルホニル-改変トリフルオロスチレンの共重合体によって製造され得る。このようなスルホニル-改変トリフルオロスチレン共重合体からなるアイオノマーで満たされた多孔性の支持体材料を含む複合膜、特に発泡テフロンは、米国特許第5834523号に記載されている。

【0010】

米国特許第6110616号は、燃料電池のための陽イオン交換膜を生産するためのブタジエン及びスチレンの共重合体、及びこれらに続くスルホン化について記載する。

40

【0011】

部分的にフッ素化された陽イオン交換膜のさらなるクラスは、放射線グラフト化及び続いて起こるスルホン化により生産できる。ここで、グラフト反応、好ましくはスチレンを使用し、あらかじめ照射を受けた高分子膜上で、EP667983またはDE19844645号に記載されるように行われる。次いで、側鎖は、続いて起こるスルホン化反応においてスルホン化される。架橋反応は、グラフト反応と同時に進行することが可能であり、このようにして、機械的特性が変更され得る。

【0012】

上述した膜とは別に、高温安定熱可塑性樹脂のスルホン化により得られるフッ素化され

50

ていない膜のさらなるクラスが開発されている。このように、スルホン化ポリエーテルケトン (DE 4 2 1 9 0 7 7、EP 9 6 / 0 1 1 7 7号)、スルホン化ポリスルホン (J. Membr. Sci. 83 (1993) p. 211) またはスルホン化ポリフェニレンスルフィド (DE 1 9 5 2 7 4 3 5) を含む膜が公知である。

【0013】

スルホン化されたポリエーテルケトンから調製されるアイオノマーはWO 0 0 / 1 5 6 9 1号に記載されている。

【0014】

さらに公知の膜は、スルホン化されたポリマー及びベーシックポリマーを混合することにより、DE 1 9 8 1 7 3 7 4 またはWO 0 1 / 1 8 8 9 4 に記載されるように調製される酸 - 塩基混合膜を含む。

【0015】

膜の特性をさらに改良するために、先行技術から公知である陽イオン交換膜は、高温安定ポリマーと混合され得る。スルホン化されたPEKとa) ポリスルホン (DE 4 4 2 2 1 5 8号)、b) 芳香族ポリアミド (4 2 4 4 5 2 6 4) またはc) ポリベンゾイミダゾール (DE 1 9 8 5 1 4 9 8) との混合物を含む陽イオン交換膜の生成及び性質が記載されている。

【0016】

しかしながら、このような膜に関する問題は、それらが複雑で、そして高価な生成物であるということであり、これは、膜を生産するために、しばしば溶媒の助けを借りて、引き続きキャストされる異なるポリマーを形成することが、通常、最初に必要だからである。スルホン化されたポリマーを調製するために、適切な溶媒にPEKを溶解し、続いて、それを強力なスルホン化剤、例えば、発煙硫酸又はクロロスルホン酸と反応させることが通例である。スルホン化剤は強いオキシダントであるため、この反応は比較的危険であり、そのため、PEKの分解は防ぐことができない。これは、特に、ポリマーの機械的な特性に不利な影響を与え得る。さらなるプロセス工程において、スルホン化されたポリマーは分離され、そして、中性の形態に変換される。そして、ポリマーは、溶液中に戻される必要がある。それゆえ、とりわけ、この溶液から高分子膜をキャストすることが可能である。この目的のために使用された溶媒、例えばN - ジメチルアセトアミドは、続いて除去される必要がある。このような膜を生産するプロセスは、結果として複雑で、従って、高価である。

【0017】

これらの強力なスルホン化剤を使用したスルホン化プロセスにおいて、ポリマー上の多くの部分で制御できないスルホン化が起こる。また、スルホン化は、鎖の切断を生じさせ得、従って、機械的な特性の悪化、そして、最終的には、燃料電池の初期故障を生じさせ得る。

【0018】

また、スルホン化されたポリベンゾイミダゾールは、文献から公知である。このように、米国特許4 6 3 4 5 3 0では、1 0 0 までの温度範囲で、硫酸または発煙硫酸のようなスルホン化剤でドーブされていないポリベンゾイミダゾール膜のスルホン化を記載している。

【0019】

さらに、Staiti et al. (P. Staiti in J. Membr. Sci. 188 (2001) 71) は、スルホン化されたポリベンゾイミダゾールの調製及び特性について記載している。この場合、溶液中でポリマーのスルホン化を行うことはできない。スルホン化剤をPBI / DMAc溶液に添加すると、ポリマーの沈殿が生じる。スルホン化を行うために、PBI膜は最初に生産し、そして、これは希硫酸に浸漬する。次いで、サンプルはスルホン化を行うために約4 7 5 の温度で2分間処理する。スルホン化されたPBI膜は、1 6 0 の温度でわずかに $7.5 \times 10^{-5} \text{ S / cm}$ の最大伝導率しか有さない。最大イオン交換能は、0.12 meq / gである。このようにスルホン化されたPBI膜は、燃料電池における使用に関

10

20

30

40

50

して適切ではないことが同様に明らかとなっている。

【0020】

ヒドロキシエチル - 改変 PBI とスルホンとの反応によるスルホアルキル化 (sulfoalkylated) PBI 膜の生産は、米国特許 4 9 9 7 8 9 2 に記載されている。この技術に基づく、スルホプロピル化 (sulfopropylated) PBI 膜を生産することができる (Sanui et al. in Polym. Adv. Techn. 11 (2000) 544)。このような膜のプロトン伝導率は、 10^{-3} S/cm であり、従って、0.1 S/cm を必要とする燃料電池に応用するには低すぎる。

【0021】

これらすべての陽イオン交換膜の欠点は、膜が加湿される必要があり、操作温度は 100 に制限され、そして、膜は高いメタノール透過性を有する事である。これらの欠点の理由は、プロトンの輸送が水分子の輸送に関連している、膜の伝導性メカニズムである。これは、「ヒビクルメカニズム (vehicle mechanism)」(K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641) と称されている。

【0022】

開発されている第二のカテゴリは、塩基性ポリマー及び強酸の複合体を含む高分子電解質膜を包含する。このように、WO 9 6 / 1 3 8 7 2 及び対応する米国特許 5, 5 2 5, 4 3 6 は、プロトン伝導性高分子電解質膜を製造するためのプロセスを記載しており、ここで、ポリベンゾイミダゾールのような塩基性ポリマーはリン酸、硫酸などの強酸で処理される。

【0023】

J. Electrochem. Soc., volume 142, No. 7, 1995, pp. L121-L123 は、リン酸中のポリベンゾイミダゾールのドーピングについて記載している。

【0024】

先行技術により公知の塩基性高分子膜の場合、必要なプロトン伝導性を達成するために使用される鉱酸 (一般的には、濃縮されたリン酸) は、通常、ポリアゾ膜を成形した後に導入される。ここでポリマーは、高度に濃縮されたリン酸からなる電解質に対する支持体として機能する。この場合の高分子膜は、さらなる重要な機能を果たしており；特に、高い機械的安定性を有しなければならない、及び、最初に記載した二つの燃料のセパレーターとして機能しなければならない。

【0025】

リン酸でドーピングされたこのような膜の重要な利点は、このような高分子電解質膜が使用される燃料電池が、別の方法では必要である燃料の加湿を行うことなく 100 を超える温度で操作可能であり得るという事実である。これは、Grotthusメカニズム (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641) により水を添加することなくプロトンを輸送するリン酸の能力に起因する。

【0026】

100 を超える温度で操作可能であることは、燃料電池システムにおいてさらなる利点を生じる。まず第一に、ガス中の不純物、特に、CO に対する Pt 触媒の感度は非常に低下する。一酸化炭素は、炭素含有化合物を含む水素を豊富に含むガス、例えば、天然ガス、メタノールまたはペトロリウムスピリットの改質における副産物として、あるいは、メタノールの直接酸化における中間生成物として形成される。燃料の一酸化炭素含有量は、一般的に、100 未満の温度では 100 ppm より低くなければならない。しかし、150 ~ 200 の温度では、10000 ppm またはそれ以上の一酸化炭素が許容され得る (N.J. Bjerrum et al. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31, 773-779)。これは、上流のリフォーミングプロセスの大幅な簡素化、従って、全体的な燃料電池システムのコスト削減を導く。

【0027】

燃料電池の大きな利点は、電気化学反応により、燃料のエネルギーを直接電気エネルギー及び熱に変換するという事実である。カソードにおける反応生成物として、水が形成さ

10

20

30

40

50

れる。このように、熱は電気化学反応における副産物として発生する。電気モーターを駆動するために電力のみが利用されるという用途の場合、例えば自動車への応用、または、多くの応用においてバッテリーシステムの代替品として電力のみが利用されるという応用の場合、システムのオーバーヒートを避けるために、熱は除去されなければならない。さらに、冷却するためにエネルギー消費装置が必要であり、そして、これは、燃料電池の全体的な電気効率をさらに減少させる。電力 (power) 及び熱が集中または分散して発生するような固定用途の場合、熱は、既存の技術、例えば、熱交換器、により効果的に利用され得る。ここで、効率を高めるために高温が要求される。仮に、操作温度が 100 を超え、そして、周囲の温度及び操作温度の温度差が大きい場合、より効果的に燃料電池システムを冷却すること、または、狭い冷却範囲を使用すること、及び、膜の加湿のために 100 未満で操作しなければならない燃料電池と比較して付加的な装置なしで済ますことが可能である。

10

【0028】

しかし、これらの利点の他に、このような燃料電池システムは、欠点も有する。たとえば、リン酸でドーブした膜の耐久性は改良を要する。ここで、特に、100 未満、例えば 80 で燃料電池を操作することにより寿命はかなり減少する。しかし、このような関係であっても、燃料電池の運転開始及び運転終了の間には、電池はこのような温度で操作されなければならないということに注意しなければならない。

【0029】

これまでに公知の酸によりドーブされたポリアゾールを基本とする高分子膜は、好ましい特性プロフィールを示す。しかし、PEM燃料電池に対して求められる応用のために、特に自動車分野及び分散化した電力及び熱発生 (定置分野) において、全体的な改良が必要である。また、リン酸でドーブされた膜の製造は比較的高価であり、これは、膜を生産するために、溶媒の助けを借りて引き続きキャストされるポリマーを形成することが通常最初に必要のためである。膜を乾燥した後に、最終工程においてそれを酸でドーブする。それゆえ、これまで公知の高分子膜は、公知の乾燥方法では完全には除去できないジメチルアセトアミド (DMAc) を高い割合で含む。

20

【0030】

さらに、公知の膜の性能、例えば伝導度、は改良が必要である。

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】**【0031】**

それゆえ、上述した課題を解決する新規高分子電解質膜を提供することが本発明の目的である。特に、燃料電池の寿命が大幅に減少することなく、操作温度が < 80 から約 200 の範囲に広げられ得るべきである。

【0032】

さらに、本発明に従う膜は、安価及び簡単に製造され得るべきである。本発明の更なる目的は、高性能、特に、広い温度域において高い伝導性を示す高分子電解質膜を製造することである。伝導度は、加湿することなく、特に高温で、達成されるべきである。

【課題を解決するための手段】

40

【0033】

これらの目的は、スルホン酸基含有ポリアゾールを含み、及び、請求項 1 の全ての特徴を有するプロトン伝導性膜により達成される。

【0034】

本発明に従う膜は、広い温度範囲で高い伝導度を示し、そして、これはさらなる加湿を行わなくとも達成される。さらに、本発明に従う膜を備えた燃料電池はまた、低温で、例えば 80 で、それによって燃料電池の寿命を大幅に減少させることなく操作できる。

【0035】

さらに、本発明に従う膜は、簡単及び安価に製造できる。このように、特に、大量の、ジメチルアセトアミドのような高価な溶媒なしで済ますことができる。

50

【0036】

さらに、これらの膜は、驚くほど長寿命である。

【0037】

本発明は、スルホン酸基含有ポリアゾールを含み、及び、以下の工程を含むプロセスにより得られ得るプロトン伝導性高分子膜を提供する、

A) 一つ以上の芳香族及び/またはヘテロ芳香族テトラアミノ化合物と、カルボン酸単量体につき少なくとも二つの酸性基を含む一つ以上の芳香族及び/またはヘテロ芳香族カルボン酸、もしくはそれらの誘導体を混合し(ここで、テトラアミノ化合物及び/またはカルボン酸の少なくとも一部は、少なくとも一つのスルホン酸基を含む)、あるいは、少なくとも一部にスルホン酸基を含む一つ以上の芳香族及び/またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸をポリリン酸中に混合し、溶液及び/またはディスパージョンを形成する工程、

B) 不活性ガス下、350 までの温度、好ましくは280 までで、工程A)に従い得られ得る溶液及び/またはディスパージョンを加熱して、ポリアゾールポリマーを形成する工程、

C) 工程A)及び/またはB)由来の混合物を使用した層を支持体に適用する工程、

D) それが自己支持化(self-supporting)するまで工程C)由来の膜を処理する工程

【0038】

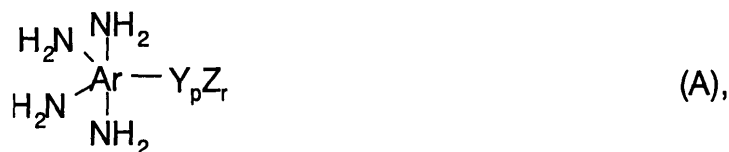
工程A)で調製した混合物は、ポリアゾールを調製するためのスルホン酸基含有単量体を含む。したがって、これらのポリマーを調製するために必要なテトラアミノ化合物または少なくとも二つのカルボキシ基を有する芳香族カルボン酸のいずれかは、スルホン酸基を保有し得る。さらに、テトラアミノ化合物及び芳香族カルボン酸の両方とも、スルホン酸基を有し得る。ここで、混合物は、スルホン酸基を有さないテトラアミノ化合物及び芳香族カルボン酸をさらに含み得る。

【0039】

少なくとも一つのスルホン酸基を有する好ましい芳香族及び/またはヘテロ芳香族テトラアミノ化合物は、一般的に、式(A)に対応する、

【0040】

【化1】



【0041】

ここで、

Ar は、芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Y は、結合または1~20の炭素原子を有する基であり、

p は、1~4の整数であり、Z基がこれを介してAr基に結合する結合またはY基の数を表し、

r は、1~4の整数であり、Y基に結合するZ基の数、または、Yが結合の場合、芳香族またはヘテロ芳香族Ar基に結合するZ基の数を表し、そして、

Z は、一般式(1)の基



または、一般式(2)の基であり、

【0042】

10

20

30

40

【化 2】



【0043】

ここで、R¹ は水素原子または 1 ~ 20 の炭素原子を有する基である。

【0044】

遊離のスルホン酸化合物とは別に、対応する塩、例えばアルカリ金属塩、またはホスホン酸のエステルもまた、混合物に添加され得る。好ましいエステルは、特に、これらの化合物の C 1 - C 6 アルキルエステル、例えばメチル及びノルまたはエチルエステルを含む。

10

【0045】

本発明の好ましい実施形態において、Y は結合、p 及び r はそれぞれ 1、そして Z は式 (1) に対応する。このような化合物は、公知の、一般的に市販される、アロマトイックスマたはヘテロアロマトイックスのスルホン化によって特に容易に得られ得る。仮に Y が結合の場合、p は 1 及び Z 基は芳香族またはヘテロ芳香族 Ar 基に直接結合する。この場合、r は、芳香族またはヘテロ芳香族 Ar 基への結合を介して結合する Z 基の数を表す。

【0046】

本発明に従うと、芳香族基は、好ましくは 6 ~ 20、特に 6 ~ 12 の炭素原子を有する単環式または多環式芳香族化合物の基である。ヘテロ芳香族基は、少なくとも一つの CH 基が N により置換された、及びノルまたは、少なくとも二つの隣接した CH 基が S、NH または O により置換されたアリール基であり、このヘテロ芳香族基は 3 ~ 19 の炭素原子を有する。本発明の目的において好ましい芳香族またはヘテロ芳香族基は、ベンゼン、ナフタレン、ピフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルジメチルメタン、ビスフェノン、ジフェニルスルホン、チオフエン、フラン、ピロール、チアゾール、オキサゾール、イミダゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラゾール、1, 3, 4 - オキサジアゾール、2, 5 - ジフェニル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、1, 3, 4 - チアジアゾール、1, 3, 4 - トリアゾール、2, 5 - ジフェニル - 1, 3, 4 - トリアゾール、1, 2, 5 - トリフェニル - 1, 3, 4 - トリアゾール、1, 2, 4 - オキサジアゾール、1, 2, 4 - チアジアゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、1, 2, 3 - トリアゾール、1, 2, 3, 4 - テトラゾール、ベンゾ [b] チオフエン、ベンゾ [b] フラン、インドール、ベンゾ [c] チオフエン、ベンゾ [c] フラン、イソインドール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾピラゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフエン、カルバゾール、ピリジン、ピピリジン、ピラジン、ピラゾール、ピリミジン、ピリダジン、1, 3, 5 - トリアジン、1, 2, 4 - トリアジン、1, 2, 4, 5 - トリアジン、テトラジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン (cinnoiline)、1, 8 - ナフチリジン、1, 5 - ナフチリジン、1, 6 - ナフチリジン、1, 7 - ナフチリジン、フタラジン、ピリドピリミジン、プリン、プテリジンまたはキノリジン、4 H - キノリジン、ジフェニルエーテル、アントラセン、ベンゾピロール、ベンゾオキサチアジアゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾピリジン、ベンゾピラジン、ベンゾピラジジン、ベンゾピリミジン、ベンゾトリアジン、インドリジン、ピリドピリジン、イミダゾピリミジン、ピラジノピリミジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、ベンゾキノリン、フェノキサジン、フェノチアジン、アクリジジン、ベンゾプテリジン、フェナントロリン及びフェナントレンに由来し、これらはまた、置換され得る。

20

30

40

【0047】

用語「1 ~ 20 の炭素原子を有する基」は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する有機化合物の基をいう。上述されている芳香族及びヘテロ芳香族基とは別に、それは、とりわけ、ア

50

ルキル、シクロアルキル、アルコキシ、シクロアルコキシ、シクロアルキルチオ、アルケニル、アルカノイル、アルコキシカルボニル基及びヘテロ脂肪族基を含む。記載される基は、分枝もしくは非分枝であり得る。

【0048】

好ましいアルキル基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、1-ブチル、2-ブチル、2-メチルプロピル、tert-ブチル基、ペンチル、2-メチルブチル、1,1-ジメチルプロピル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、ノニル、1-デシル、2-デシル、ウンデシル、ドデシル、ペンタデシル及びエイコシル基を含む。

【0049】

好ましいシクロアルキル基は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル及びシクロオクチル基を含み、これは、分枝もしくは非分枝のアルキル基により置換され得る。

10

【0050】

好ましいアルケニル基は、ビニル、アリル、2-メチル-2-プロペニル、2-ブテニル、2-ペンテニル、2-デセニル及び2-エイコセニル基を含む。

【0051】

好ましいアルキニル基は、エチニル、プロパルギル、2-メチル-2-プロピニル、2-ブチニル、2-ペンチニル及び2-デシニル基を含む。

【0052】

好ましいアルカノイル基は、ホルミル、アセチル、プロピオニル、2-メチルプロピオニル、ブチリル、パレロイル、ピバロイル、ヘキサノイル、デカノイル及びドデカノイル基を含む。

20

【0053】

好ましいアルコキシカルボニル基は、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル、2-メチルヘキシルオキシカルボニル、デシルオキシカルボニルまたはドデシルオキシカルボニル基を含む。

【0054】

好ましいアルコキシ基は、その炭化水素基が上述した好ましいアルキル基の一つであるアルコキシ基を含む。

30

【0055】

好ましいシクロアルコキシ基は、炭化水素基が上述した好ましいシクロアルキル基の一つであるシクロアルコキシ基を含む。

【0056】

好ましいヘテロ脂肪族基は、少なくとも一つカーボンユニットがO、SまたはNR²基で置換され、そして、R²は水素、1~6の炭素原子を有するアルキル基、1~6の炭素原子を有するアルコキシ基またはアリール基である上述した好ましいシクロアルキル基を含む。

【0057】

非常に特に好ましいものは、本発明に従って得られる1~20の炭素原子、好ましくは1~12、有利には1~6及び特に1~4の炭素原子を有する分枝もしくは非分枝のアルキルまたはアルコキシ基、及び、3~20の炭素原子、好ましくは5または6の炭素原子を有するシクロアルキルまたはシクロアルキルオキシ基である。

40

【0058】

上述した基において一つ以上の水素原子が、ハロゲン原子、好ましくは塩素またはフッ素、チオールまたは水酸基または一般式NR²R³及びN⁺R²R³R⁴(ここで基R²、R³及びR⁴はそれぞれ、お互いに独立して、水素、1~6の炭素原子を有するアルキル基、1~6の炭素原子を有するアルコキシ基またはアリール基である)の基によって置換され得、非置換の基が特に有利であることが見出されている。

50

【0059】

これらの化合物は、とりわけ、3、3'、4、4'-テトラアミノビフェニル-5-スルホン酸、3、3'、4、4'-テトラアミノビフェニル-5、5'-ジスルホン酸、3、4-ジアミノ-5-スルホフェニル 3'、4'-ジアミノフェニルスルホン、3、4-ジアミノ-5-スルホフェニル 3'、4'-ジアミノ-5'-スルホフェニルスルホン、3、4-ジアミノ-5-スルホフェニル 3'、4'-ジアミノフェニルエーテル及び3、4-ジアミノ-5-スルホフェニル 3'、4'-ジアミノ-5'-スルホフェニルエーテルを含む。

【0060】

さらに、混合物は、スルホン酸基を含まない芳香族及びヘテロ芳香族テトラアミノ化合物をさらに含み得る。これらは、とりわけ、3、3'、4、4'-テトラアミノビフェニル、2、3、5、6-テトラアミノピリジン、1、2、4、5-テトラアミノベンゼン、ビス(3、4-ジアミノフェニル)スルホン、ビス(3、4-ジアミノフェニル)エーテル、3、3'、4、4'-テトラアミノベンゾフェノン、3、3'、4、4'-テトラアミノジフェニルメタン及び3、3'、4、4'-テトラアミノジフェニルジメチルメタン及びこれらの塩、特に、これらのモノヒドロクロリド、ジヒドロクロリド、トリヒドロクロリド及びテトラヒドロクロリド誘導体を含む。これらの中で、特に好ましいものは、3、3'、4、4'-テトラアミノビフェニル、2、3、5、6-テトラアミノピリジン及び1、2、4、5-テトラアミノベンゼンである。

【0061】

工程A)で調製される混合物は、スルホン酸基を含む芳香族及び/またはヘテロ芳香族カルボン酸またはそれらの誘導体を含み得る。これらは、とりわけ、ジカルボン酸及びトリカルボン酸及びテトラカルボン酸またはこれらの誘導体である。好ましい誘導体は、とりわけ、エステル、特にC1~C20アルキルエステルまたはC5~C12アリアルエステル、無水物または酸ハロゲン化物、特に酸クロリド及び/または酸ブロミド、を含む。

【0062】

カルボン酸単量体につき少なくとも二つの酸性基を含む好ましい芳香族及び/またはヘテロ芳香族カルボン酸またはその誘導体は、一般的に式(B)に対応し、

【0063】

【化3】



【0064】

ここで、

Ar は、さらなる置換基を保有し得る芳香族またはヘテロ芳香族基であり、例えば、カルボン酸基またはその誘導体、例えば、エステルまたはそれらのカルボン酸ハロゲン化物であり、

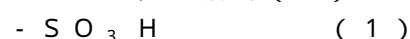
X は、ハロゲン原子、例えば、塩素、ヨウ素または臭素、または式OR²の基、ここで、R²は水素原子または1~20の炭素原子を有する基、であり、

Y は、結合または1~20の炭素原子を有する基であり、

p は、1~4の整数であり、それを介してZ基がAr基に結合する結合またはY基の数であり、

r は、1~4の整数であり、Y基に結合するZ基の数または、仮にYが結合なら、芳香族またはヘテロ芳香族のAr基に結合するZ基の数を表し、そして

Z は、一般式(1)の基、



または一般式(2)の基であり

【0065】

10

20

30

40

50

【化 4】



【0066】

ここで、 R^1 は水素原子または 1 ~ 20 の炭素原子を有する基である。

【0067】

遊離のスルホン酸化合物とは別に、対応する塩、例えばアルカリ金属塩、またはホスホン酸のエステルも、混合物に添加され得る。好ましいエステルは、特に、これらの化合物の C 1 ~ C 6 アルキルエステル、例えばメチル及び/またはエチルエステル、を含む。

【0068】

本発明の好ましい実施形態において、Y は結合、p 及び r はそれぞれ 1 であり、そして Z は式 (1) に対応する。このような化合物は、公知の、一般的に市販されている、アロマトイックスマたはヘテロアロマトイックスのスルホン化により特に容易に得られ得る。

【0069】

好ましい芳香族ジカルボン酸またはその誘導体は、とりわけ、2、5 - ジカルボキシフェニルスルホン酸、2、3 - ジカルボキシフェニルスルホン酸、3、4 - ジカルボキシフェニルスルホン酸及び 3、5 - ジカルボキシフェニルスルホン酸、を含む。

【0070】

さらに、混合物は、スルホン酸基を有さない芳香族カルボン酸をさらに含み得る。これらは、ジカルボン酸及びトリカルボン酸及びテトラカルボン酸及びそれらのエステルまたはそれらの無水物またはそれらの酸ハロゲン化物、特に、酸ハロゲン化物及び/または酸プロマイドである。芳香族ジカルボン酸は好ましくはイソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、5 - ヒドロキシイソフタル酸、4 - ヒドロキシイソフタル酸、2 - ヒドロキシテレフタル酸、5 - アミノイソフタル酸、5 - N、N - ジメチルアミノイソフタル酸、5 - N、N - ジエチルアミノイソフタル酸、2、5 - ジヒドロキシテレフタル酸、2、6 - ジヒドロキシイソフタル酸、4、6 - ジヒドロキシイソフタル酸、2、3 - ジヒドロキシフタル酸、2、4 - ジヒドロキシフタル酸、3、4 - ジヒドロキシフタル酸、3 - フルオロフタル酸、5 - フルオロイソフタル酸、2 - フルオロテレフタル酸、テトラフルオロフタル酸、テトラフルオロイソフタル酸、テトラフルオロテレフタル酸、1、4 - ナフタレンジカルボン酸、1、5 - ナフタレンジカルボン酸、2、6 - ナフタレンジカルボン酸、2、7 - ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、1、8 - ジヒドロキシナフタレン - 3、6 - ジカルボン酸、ビス(4 - カルボキシフェニル)エーテル、ベンゾフェノン - 4、4' - ジカルボン酸、ビス(4 - ジカルボキシフェニル)スルホン、ビフェニル - 4、4' - ジカルボン酸、4 - トリフルオロメチルフタル酸、2、2 - ビス(4 - カルボキシフェニル) - ヘキサフルオロプロパン、4、4' - スチルベンジカルボン酸、4 - カルボキシ桂皮酸、またはそれらの C 1 ~ C 20 アルキルエステルまたは C 5 ~ C 12 アリールエステル、またはそれらの酸無水物または酸塩化物である。

【0071】

芳香族トリカルボン酸またはそれらの C 1 ~ C 20 アルキルエステルまたは C 5 ~ C 12 アリールエステルまたはそれらの酸無水物またはそれらの酸塩化物は、好ましくは 1、3、5 - ベンゼントリカルボン酸(トリメシン酸)、1、2、4 - ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、(2 - カルボキシフェニル)イミノ二酢酸、3、5、3' - ビフェニルトリカルボン酸、3、5、4' - ビフェニル - トリカルボン酸である。

【0072】

スルホン酸基を有しない芳香族テトラカルボン酸またはそれらの C 1 ~ C 20 アルキルエステルまたは C 5 ~ C 12 アリールエステルまたはそれらの酸無水物またはそれらの酸塩化物は、好ましくは、3、5、3'、5' - ビフェニルテトラカルボン酸、1、2、4

、5 - ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3、3'、4、4' - ビフェニルテトラカルボン酸、2、2'、3、3' - ビフェニルテトラカルボン酸、1、2、5、6 - ナフタレンテトラカルボン酸、1、4、5、8 - ナフタレンテトラカルボン酸である。

【0073】

スルホン酸基を有さないヘテロ芳香族カルボン酸は、ヘテロ芳香族ジカルボン酸及びトリカルボン酸及びテトラカルボン酸またはこれらのエステルまたはこれらの無水物である。本発明の目的のために、ヘテロ芳香族カルボン酸は、少なくとも一つの窒素、酸素、硫黄またはリン原子が芳香族に存在する芳香族系である。ピリジン - 2、5 - ジカルボン酸、ピリジン - 3、5 - ジカルボン酸、ピリジン - 2、6 - ジカルボン酸、ピリジン - 2、4 - ジカルボン酸、4 - フェニル - 2、5 - ピリジンジカルボン酸、3、5 - ピラゾールジカルボン酸、2、6 - ピリミジンジカルボン酸、2、5 - ピラジンジカルボン酸、2、4、6 - ピリジントリカルボン酸、ベンゾイミダゾール - 5、6 - ジカルボン酸、並びにこれらのC1 ~ C20アルキルエステルまたはC5 ~ C12アリールエステル、またはこれらの酸無水物またはこれらの酸塩化物が好ましい。

10

【0074】

トリカルボン酸またはテトラカルボン酸の含有量（使用したジカルボン酸に基づく）は、0から30mol%、好ましくは0.1 ~ 20mol%、特に0.5から10mol%である。スルホン酸含有量にかかわらず、これらの値はカルボン酸の合計に基づく。

【0075】

本発明に従い使用される少なくとも一つのスルホン酸基を保有する芳香族及びヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸は、好ましくは2、3 - ジアミノ - 5 - カルボキシフェニルスルホン酸、2、3 - ジアミノ - 6 - カルボキシフェニルスルホン酸及び3、4 - ジアミノ - 6 - カルボキシフェニルスルホン酸である。

20

【0076】

遊離のスルホン酸化合物とは別に、対応する塩、例えばアルカリ金属塩、またはホスホン酸のエステルはまた、混合物に添加され得る。好ましいエステルは、特に、これらの化合物のC1 ~ C6アルキルエステル、例えばメチル及び/またはエチルエステルを含む。

【0077】

さらに、混合物は、スルホン酸基を有さない芳香族及びヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸をさらに含み得る。これらは、とりわけ、ジアミノ安息香酸、4 - フェノキシカルボニルフェニル 3'、4' - ジアミノフェニルエーテル及びこれらの一塩酸塩及び二塩酸塩誘導体を含む。

30

【0078】

工程A)において少なくとも2つの異なる芳香族カルボン酸の混合物を使用することが好ましい。芳香族カルボン酸だけでなくヘテロ芳香族カルボン酸を含む混合物を使用することは特に好ましい。芳香族カルボン酸とヘテロ芳香族カルボン酸の混合比は、1 : 99 ~ 99 : 1、好ましくは1 : 50 ~ 50 : 1である。これらの値は、カルボン酸のスルホン酸含有量とは独立している。

【0079】

これらの混合物は、特にN - ヘテロ芳香族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸の混合物である。スルホン酸基を有さないジカルボン酸の限定されない例は、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、2、5 - ジヒドロキシテレフタル酸、2、6 - ジヒドロキシイソフタル酸、4、6 - ジヒドロキシイソフタル酸、2、3 - ジヒドロキシフタル酸、2、4 - ジヒドロキシフタル酸、3、4 - ジヒドロキシフタル酸、1、4 - ナフタレンジカルボン酸、1、5 - ナフタレンジカルボン酸、2、6 - ナフタレンジカルボン酸、2、7 - ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、1、8 - ジヒドロキシナフタレン - 3、6 - ジカルボン酸、ビス(4 - カルボキシフェニル)エーテル、ベンゾフェノン - 4、4' - ジカルボン酸、ビス(4 - ジカルボキシフェニル)スルホン、ビフェニル - 4、4' - ジカルボン酸、4 - トリフルオロメチルフタル酸、ピリジン - 3、5 - ジカルボン酸、ピリジン -

40

50

2、5 - ジカルボン酸、ピリジン - 2、6 - ジカルボン酸、ピリジン - 2、4 - ジカルボン酸、4 - フェニル - 2、5 - ピリジンジカルボン酸、3、5 - ピラゾールジカルボン酸、2、6 - ピリミジンジカルボン酸、2、5 - ピラジンジカルボン酸である。スルホン酸基を有するカルボン酸は、上述した化合物から簡単な手順で誘導され得る。

【0080】

非常に大きい分子量が達成された場合、テトラアミノ化合物と、一つのカルボン酸単量体につき少なくとも2つの酸性基を有する一つ以上の芳香族カルボン酸またはそれらのエステルとの反応におけるカルボン酸基対アミノ基のモル比は、好ましくは1：2付近にある。

【0081】

工程A)で調製される混合物は、好ましくは、ポリアゾールを調製するためのモノマーの少なくとも0.5重量%、特に1～30重量%、そして特に好ましくは2～15重量%を含む。

【0082】

スルホン酸を有するモノマー含有量は、制限を構成することなく、ポリアゾールの調製のために使用される全てのモノマーに基づいて、一般的に、0.5から100重量%、好ましくは2から80重量%、特に好ましくは5から50重量%の範囲である。特に好ましくは、スルホン酸基と少なくとも2つのカルボン酸基を含むカルボン酸とスルホン酸基を有さないテトラアミノ化合物の両方を含む混合物である。

【0083】

本発明の特定の実施形態において、窒素に対する硫黄のモル比(S/N比)は、制限を構成することなく、工程B)に従って得られ得るポリアゾールに基づいて、0.02から2、好ましくは0.05から1及び非常に特に好ましくは0.07～0.25、である。S/N比は、元素分析によって決定され得る。

【0084】

工程A)で使用されるポリリン酸は、例えばRiedel-de Haenから得られ得る商業的なポリリン酸である。ポリリン酸 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n > 1$) は、通常、少なくとも83%の P_2O_5 (酸滴定)として計算されたアッセイを有する。モノマーの溶液の代わりに、ディスパージョン/サスペンション(dispersion/suspension)を製造することも可能である。

【0085】

本発明の好ましい実施形態において、スルホン酸基を含む少なくとも1つの芳香族カルボン酸とスルホン酸基を含まない少なくとも1つのアミノ化合物を含む混合物は、工程A)で形成される。このような混合物が使用される場合、工程B)で形成されるスルホン酸基を含むポリアゾールは、一般式(I)及び/または(II)及び/または(III)及び/または(IV)及び/または(V)及び/または(VI)及び/または(VII)及び/または(VIII)及び/または(IX)及び/または(X)及び/または(XI)及び/または(XII)及び/または(XIII)及び/または(XIV)及び/または(XV)及び/または(XVI)及び/または(XVII)及び/または(XVIII)及び/または(XIX)及び/または(XX)及び/または(XXI)及び/または(XXII)のアゾール単位の繰り返しを含む、

【0086】

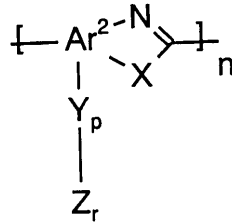
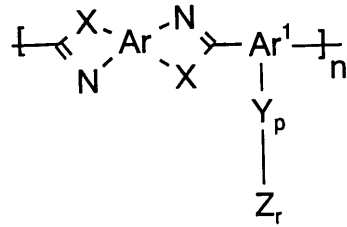
10

20

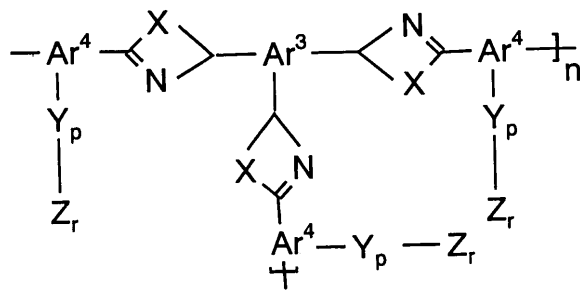
30

40

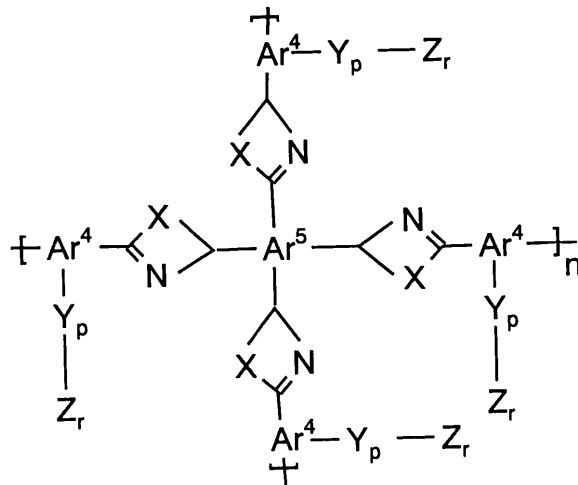
【化 5】



10



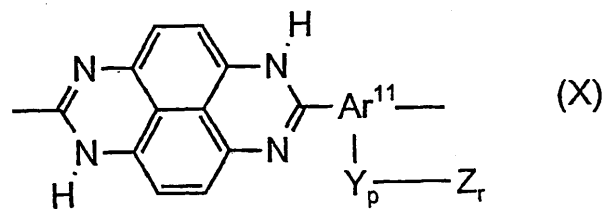
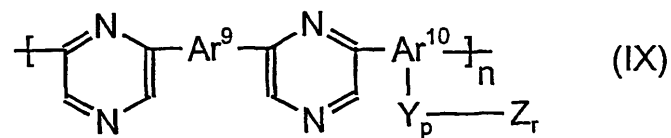
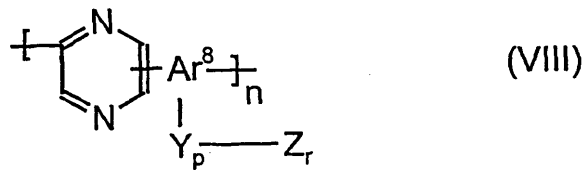
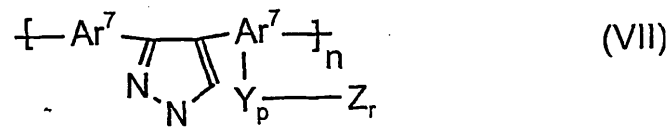
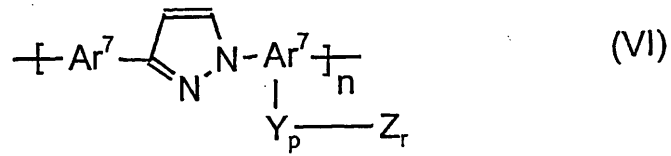
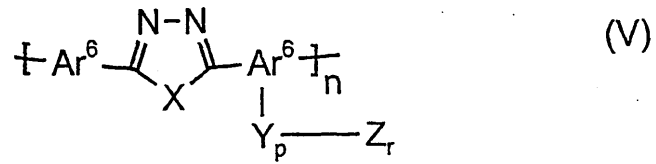
20



30

【 0 0 8 7 】

【化 6】



【 0 0 8 8 】

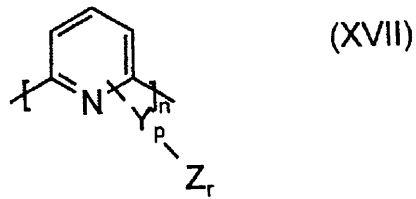
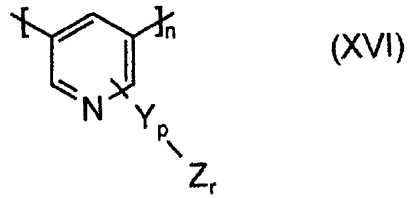
10

20

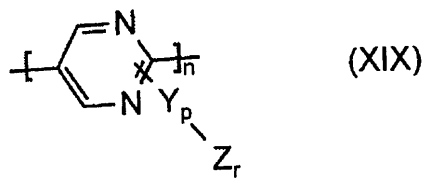
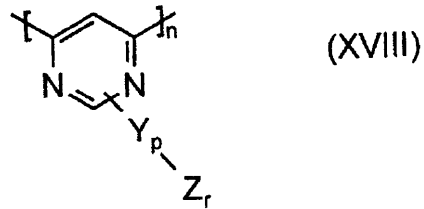
30

40

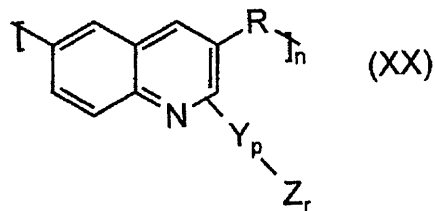
【化7】



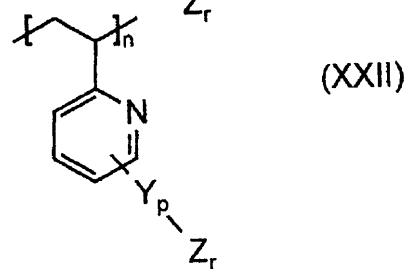
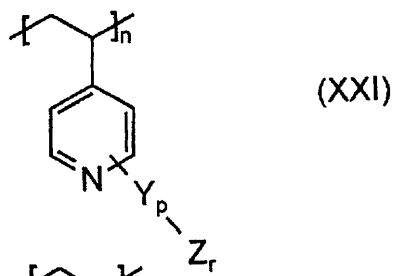
10



20



30



40

【0089】

ここで、

基 Ar は同じでも異なってもよく、それぞれ単環式または多環式であり得る4価の芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

基 Ar¹ は同じでも異なってもよく、それぞれ単環式または多環式であり得る2

50

価の芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

基 $A r^2$ は同じでも異なってもよく、それぞれ単環式または多環式であり得る 2 価または 3 価の芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

基 $A r^3$ は同じでも異なってもよく、それぞれ単環式または多環式であり得る 3 価の芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

基 $A r^4$ は同じでも異なってもよく、それぞれ単環式または多環式であり得る 3 価の芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

基 $A r^5$ は同じでも異なってもよく、それぞれ単環式または多環式であり得る 4 価の芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

基 $A r^6$ は同じでも異なってもよく、それぞれ単環式または多環式であり得る 2 10

価の芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

基 $A r^7$ は同じでも異なってもよく、それぞれ単環式または多環式であり得る 2 価の芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

基 $A r^8$ は同じでも異なってもよく、それぞれ単環式または多環式であり得る 3 価の芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

基 $A r^9$ は同じでも異なってもよく、それぞれ単環式または多環式であり得る 2 価または 3 価または 4 価の芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

基 $A r^{10}$ は同じでも異なってもよく、それぞれ単環式または多環式であり得る 2 10

価の芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

基 $A r^{11}$ は同じでも異なってもよく、それぞれ単環式または多環式であり得る 2 10

の芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

基 X は同じでも異なってもよく、それぞれ酸素、硫黄または水素原子を有するアミノ基、1 ~ 20 の炭素原子を有する基、好ましくは分岐または非分岐のアルキルまたはアルコキシ基、またはさらなる基としてアリール基であり、

基 R は同じでも異なってもよく、それぞれ水素、アルキル基または芳香族基であり、

n、m はそれぞれ 10 より大きいまたは 10 と等しい整数であり、好ましくは 100 10

より大きいまたは 100 と等しく、

Y は、結合、または 1 ~ 20 の炭素原子を有する基であり、

p は、1 ~ 4 の整数であり、結合または Z 基が芳香族またはヘテロ芳香族基に結合す 30

ることを介する Y 基の数を表し、

r は、1 ~ 4 の整数であり、Y 基に結合する Z 基の数または、Y が結合である場合は、芳香族またはヘテロ芳香族基に結合する Z 基の数を表し、そして、

Z は、一般式 (1) の基

- $S O_3 H$ (1)

または一般式 (2) の基であり

【0090】

【化8】



40

【0091】

ここで、 R^1 は水素原子または 1 ~ 20 の炭素原子を有する基である。

【0092】

ここで、繰り返し単位の数を示す添え字 n 及び m は、スルホン酸基を有さない繰り返し単位を含む。

【0093】

用語「芳香族またはヘテロ芳香族基」及び「1 ~ 20 の炭素原子を有する基」は、上記 50

に定義されている。

【0094】

Ar^1 、 Ar^4 、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} 、 Ar^{11} は、任意の置換パターンを有し得；フェニレンの場合、 Ar^1 、 Ar^4 、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} 、 Ar^{11} は、例えば、オルト -、メタ - またはパラ - フェニレンであり得る。特に好ましい基は、ベンゼン及びビフェニレンに由来し、これらはまた、置換され得る。

【0095】

好ましいアルキル基は、1 ~ 4の炭素原子を有する短鎖アルキル基、例えば、メチル、エチル、n - または i - プロピル及び t - ブチル基である。

10

【0096】

好ましい芳香族基は、フェニルまたはナフチル基である。アルキル基及び芳香族基は置換され得る。

【0097】

好ましい置換基は、フッ素のようなハロゲン原子、アミノ基、水酸基もしくは、メチルまたはエチル基のような短鎖アルキル基である。

【0098】

好ましくは、1つの繰り返し単位内の基 X が同一である式 (I) の繰り返し単位を有するポリアゾールである。

【0099】

ポリアゾールはまた、原則として、例えば、これらの基 X におけるのとは異なる別の繰り返し単位を有し得る。しかし、同一の基 X のみが、繰り返し単位内に存在するのが好ましい。

20

【0100】

さらに、好ましいポリアゾールポリマーは、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ(ピリジン)、ポリ(ピリミジン)及びポリ(テトラアザピレン)である。

【0101】

本発明のさらなる実施形態において、繰り返しアゾール単位を含むポリマーは、お互いに異なる式 (I) から (X X I I) の少なくとも2単位を含む共重合体、またはブレンドである。ポリマーは、ブロック共重合体(2ブロック、3ブロック)、ランダム共重合体、周期的な共重合体及び/または交互ポリマーの形で存在し得る。

30

【0102】

本発明の特に好ましい実施形態において、繰り返しアゾール単位を含むポリマーは、式 (I) 及び/または (I I) の単位のみを含むポリアゾールである。

【0103】

ポリマーにおける繰り返しアゾール単位数は、好ましくは10より大きいまたは10に等しい。特に好ましいポリマーは、少なくとも100の繰り返しアゾール単位を含む。

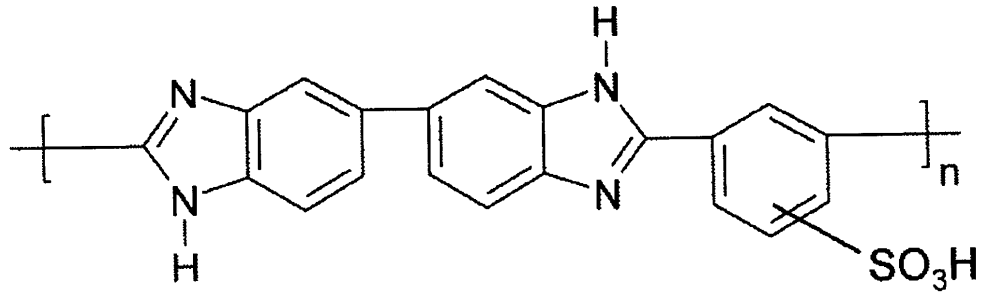
【0104】

本発明の目的のために、繰り返しベンゾイミダゾール単位を含むポリマーが好ましい。繰り返しベンゾイミダゾール単位を含む非常に有利なポリマーのいくつかの例は、次の式で示される：

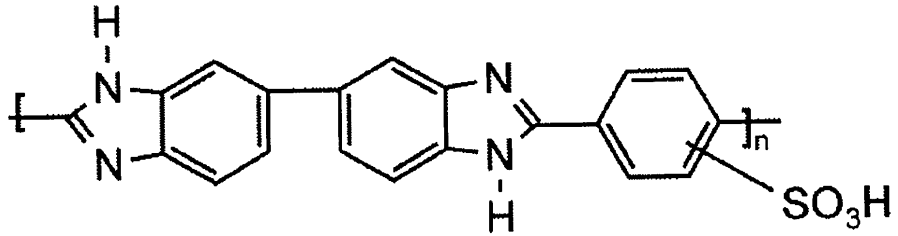
40

【0105】

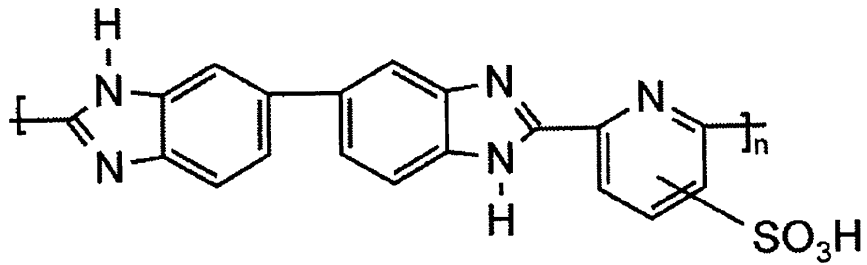
【化 9】



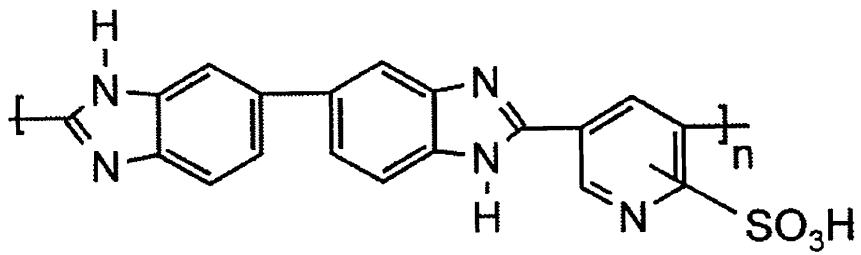
10



20



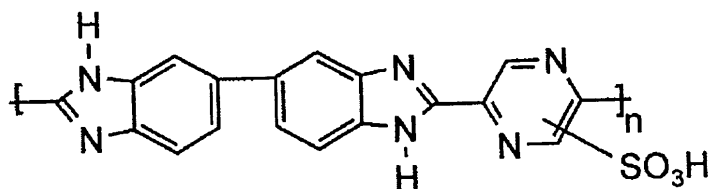
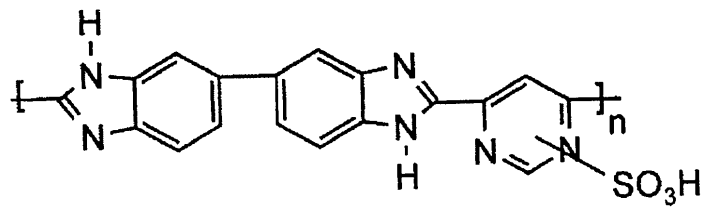
30



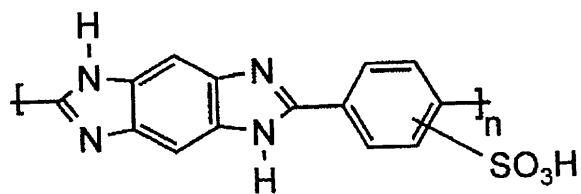
40

【 0 1 0 6 】

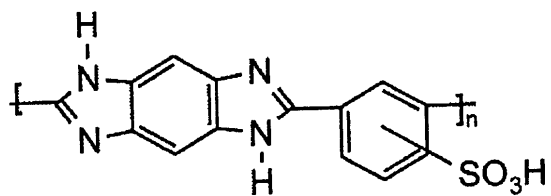
【化 1 0】



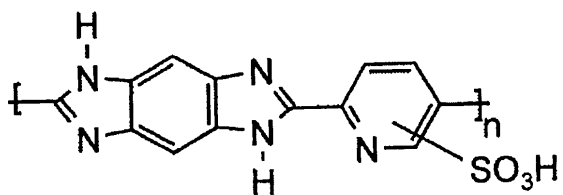
10



20



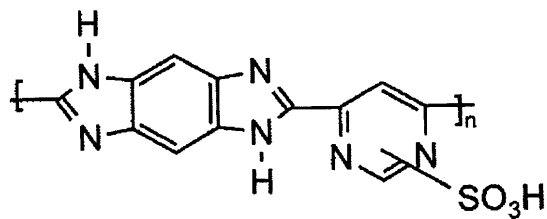
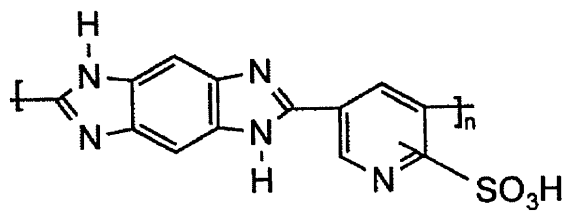
30



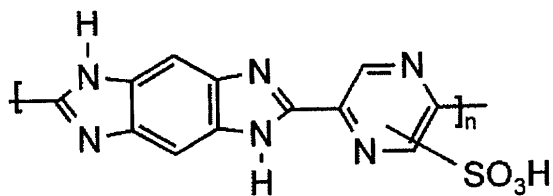
40

【 0 1 0 7 】

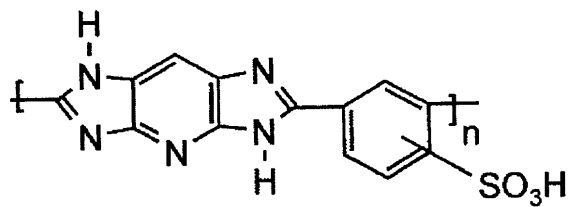
【化 1 1】



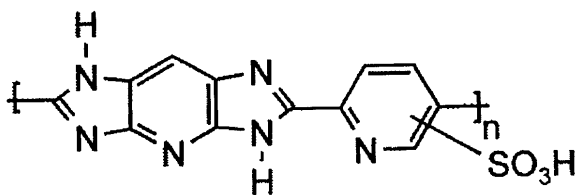
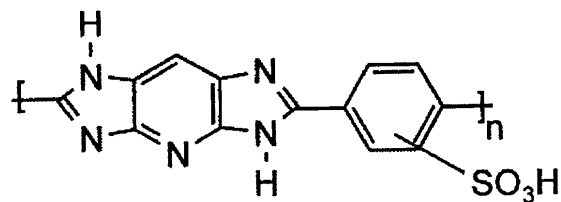
10



20



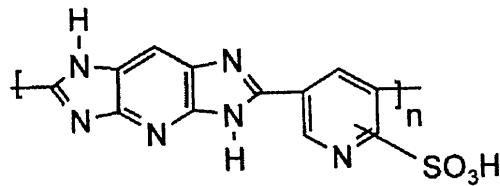
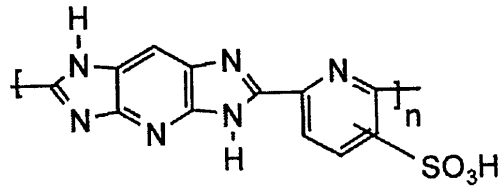
30



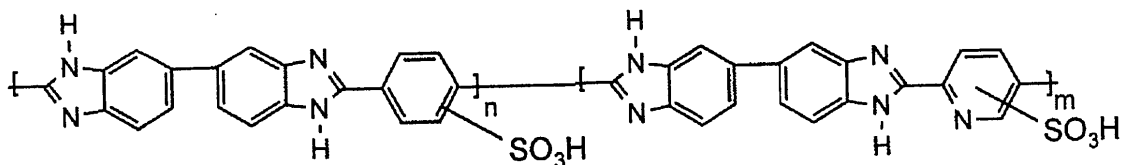
40

【 0 1 0 8】

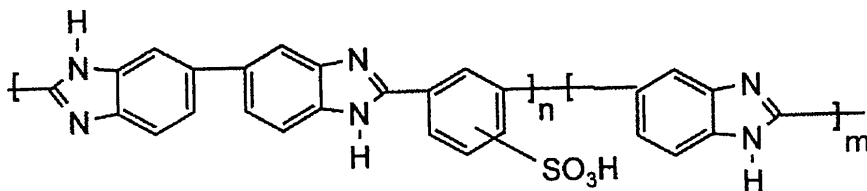
【化 1 2】



10



20



【0109】

ここで、 n 及び m はそれぞれ 10 より大きいまたは 10 と等しい整数であり、好ましくは 100 より大きいまたは 100 と等しい整数である。ここで、繰り返し単位の数を示す添え字 n 及び m はまた、スルホン酸基を有さない繰り返し単位を含む。これらの単位は、単量体の重合反応により形成され、特に、少なくとも 2 つの酸性基を有する芳香族カルボン酸であり、ここでスルホン酸基は存在しない。

30

【0110】

記載したプロセスにより得られ得るポリアゾール、しかし特にポリベンゾイミダゾールは、高分子量を有する。固有粘度として測定すると、 $0.3 \sim 10 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $1 \sim 5 \text{ dl/g}$ の範囲にある。

【0111】

トリカルボン酸またはテトラカルボン酸が工程 A) で得られる混合物に存在する場合、それらは、形成されるポリマーの枝分かれ / 架橋に影響を及ぼす。これは、機械的特性における改良に寄与する。

40

【0112】

工程 B) において、工程 A) において得られる混合物は、 350 まで、好ましくは 280 まで、特に $100 \sim 250$ 及び特に好ましくは 200 から 250 の範囲の温度で加熱される。不活性ガス、例えば窒素もしくはネオンまたはアルゴンのような希ガスがこの処理において使用される。

【0113】

さらに、イソフタル酸、テレフタル酸、2、5 - ジヒドロキシテレフタル酸、4、6 - ジヒドロキシイソフタル酸、2、6 - ジヒドロキシイソフタル酸、ジフェン酸、1、8 - ジヒドロキシナフタレン - 3、6 - ジカルボン酸、ビス(4 - カルボキシフェニル)エーテル、ベンゾフェノン - 4、4' - ジカルボン酸、ビス(4 - カルボキシフェニル)スル

50

ホン、ピフェニル - 4、4' - ジカルボン酸、4 - トリフルオロメチルフタル酸、ピリジン - 2、5 - ジカルボン酸、ピリジン - 3、5 - ジカルボン酸、ピリジン - 2、6 - ジカルボン酸、ピリジン - 2、4 - ジカルボン酸、4 - フェニル - 2、5 - ピリジンジカルボン酸、3、5 - ピラゾールジカルボン酸、2、6 - ピリミジンジカルボン酸、2、5 - ピラジンジカルボン酸のような芳香族ジカルボン酸（またはヘテロ芳香族ジカルボン酸）を使用する場合に、工程 B）における温度は、有利には 300 までの範囲、好ましくは 100 から 250 の範囲であることが見出された。これらの温度範囲はまた、スルホン酸基を有する対応するカルボン酸基の場合にも適用される。

【0114】

プロセスの一つの変形において、工程 B）に従う加熱は、工程 C）に従うシート様構造（sheet-like structure）の形成の後に行われ得る。 10

【0115】

工程 A）及び / または工程 B）において調製された混合物は、有機溶媒をさらに含む得る。これらは、加工性（processability）においてポジティブな影響を有し得る。従って、例えば、ドクターブレード（doctor blade）によってより容易にそれが押し出されまたは拡げられ得るように、溶液の流動性は改良され得る。

【0116】

工程 A）及び / または B）で生成する混合物はまた、溶解した、分散したまたは懸濁したポリマーを含み得る。このようなポリマーはまた、工程 B）の後に混合物に添加され得る。 20

【0117】

好ましいポリマーは、とりわけ、ポリ（クロロプレン）、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリ（p - キシリレン）、ポリアリールメチレン、ポリアルメチレン（polyarylmethylene）、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリビニルエーテル、ポリビニルアミン、ポリ（N - ビニルアセトアミド）、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレンのようなポリオレフィン、PTFEとヘキサフルオロプロピレンとの、ペルフルオロプロピルビニルエーテルとの、トリフルオロニトロソメタンとの、スルホンフルオロビニルエーテルとの、カルバアルコキシペルフルオロアルコキシビニルエーテルとの共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクロレイン、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリシアノアクリレート（polycyanoacrylates）、ポリメタクリルイミド、シクロオレフィン共重合体、（特に、ノルボルネン由来のもの）； 30

主鎖に C - O 結合を有するポリマー、例えば、ポリアセタール、ポリオキシメチレン、ポリエーテル、ポリプロピレンオキシド、ポリエピクロロヒドリン、ポリテトラヒドロフラン、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルケトン、ポリエステル、特に、ポリヒドロキシ酢酸、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヒドロキシベンゾエート、ポリヒドロキシプロピオン酸、ポリピバロラクトン、ポリカプロラクトン、ポリマロン酸、ポリカーボネート； 40

主鎖に C - S 結合を有するポリマー、例えば、ポリスルフィドエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン；

主鎖に C - N 結合を有するポリマー、例えば、ポリイミン、ポリイソシアニド、ポリエーテルイミン、ポリアニリン、ポリアミド、ポリヒドラジド、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアゾール、ポリアジン；

液晶ポリマー、特に、Vectra、及び

無機ポリマー、例えば、ポリシラン、ポリカルボシラン、ポリシロキサン、ポリケイ酸、ポリシリケート（polysilicate）、シリコン、ポリフォスファゼン及びポリチアジルを含む。

【0118】

さらに、工程 A) 及び / または工程 B) において製造される混合物は、共有結合した酸性基を有するポリマーをさらに含み得る。これらのポリマーはまた、工程 B) の後に混合物に添加され得る。このような酸性基は、特にスルホン酸基を含む。スルホン酸基で改変されたポリマーは、好ましくは $0.5 \sim 3 \text{ meq / g}$ の範囲のスルホン酸基の含有量を有する。この値は、イオン交換能 (I E C) によって測定される。

【 0 1 1 9 】

I E C を測定するために、スルホン酸基は遊離酸に変えられる。この目的のために、ポリマーは公知の方法を用いて酸で処理し、そして、過剰な酸は洗浄により除去する。例えば、スルホン化されたポリマーは、最初に沸騰水で 2 時間処理する。続いて、過剰の水を除去し、そして、試料を $p < 1 \text{ m b a r}$ の減圧乾燥機内で 160°C で 15 時間乾燥する。次いで、膜の乾重量を測定する。そして、このように乾燥させたポリマーは、D M S O 中、 80°C 、1 時間にわたり溶解する。続いて、溶液を 0.1 M NaOH で滴定する。次いで、当量点までの酸の消費と乾重量からイオン交換能 (I E C) を算出する。

10

【 0 1 2 0 】

このようなポリマーは、当業者に公知である。従って、スルホン酸基を含むポリマーは、例えば、ポリマーをスルホン化することにより、調製され得る。ポリマーをスルホン化するプロセスは、F. Kucera et al. *Polymer Engineering and Science* 1988, Vol. 38, No. 5, 783-792 に記載されている。これにおけるスルホン化の条件は、スルホン化が低い割合で生じるように選択できる (D E - A - 1 9 9 5 9 2 8 9) 。

【 0 1 2 1 】

フッ素化されていないポリマーのさらなるクラスは、高温安定熱可塑性プラスチックのスルホン化により生じる。このように、スルホン化されたポリエーテルケトン (D E - A - 4 2 1 9 0 7 7 、 W O 9 6 / 0 1 1 7 7) 、スルホン化されたポリスルホン (J. Membr. Sci. 83 (1993) p. 211) またはスルホン化されたポリフェニレンスルフィド (D E - A - 1 9 5 2 7 4 3 5) が公知である。

20

【 0 1 2 2 】

U S - A - 6 1 1 0 6 1 6 号には、ブタジエン及びスチレンの共重合体そして燃料電池に使用するためのこれらの引き続くスルホン化を記載している。

【 0 1 2 3 】

さらに、このような重合体はまた、酸性基を含む単量体の重合反応により得られ得る。このように、ペルフルオロ化された重合体は、U S - A - 5 4 2 2 4 1 1 に記載されるように、トリフルオロスチレンとスルホニル - 改変トリフルオロスチレンの共重合により調製され得る。

30

【 0 1 2 4 】

これらのペルフルオロ化されたスルホン酸ポリマーは、とりわけ、N a f i o n (登録商標) (U S - A - 3 6 9 2 5 6 9) を含む。このポリマーは、U S - A - 4 4 5 3 9 9 1 に記載されるように、溶液中にされ得、そして、アイオノマーとして使用され得る。

【 0 1 2 5 】

酸性基を有する好ましいポリマーは、とりわけ、U S - A - 3 6 9 2 5 6 9 、 U S - A - 5 4 2 2 4 1 1 及び U S - A - 6 1 1 0 6 1 6 に記載されるように、スルホン化されたポリエーテルケトン、スルホン化されたポリスルホン、スルホン化されたポリフェニレンスルフィド、スルホン酸基を含むペルフルオロ化されたポリマーを含む。

40

【 0 1 2 6 】

使用特性においてさらなる改良を達成するために、充填剤、特にプロトン - 伝導性充填剤、及び追加の酸はまた、膜に添加され得る。添加は、例えば、工程 A) 、工程 B) 及び / または工程 C) において、行われ得る。さらに、これらの添加剤はまた、それらが液状形態の場合、工程 D) における重合の後に添加され得る。

【 0 1 2 7 】

プロトン - 伝導性充填剤の制限されない例は、

C s H S O_4 、 $\text{F e (S O}_4)_2$ 、 $(\text{N H}_4)_3 \text{H (S O}_4)_2$ 、 L i H S O_4 、 N a

50

H_2SO_4 、

KHSO_4 、 RbSO_4 、 $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 のような硫酸塩 (sulfates)、

$\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 KH_2PO_4 、 NaH_2PO_4 、 LiH_2PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 CsH_2PO_4 、 CaHPO_4 、 MgHPO_4 、 HSbP_2O_8 、 $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ 、 $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$ のようなリン酸塩 (phosphates)、

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 21 - 29$)、 $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 21 - 29$)、 H_xWO_3 、 HSbWO_6 、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$ 、 HTaWO_6 、 HNbO_3 、 HTiNbO_5 、 HTiTao_5 、 HSbTeO_6 、 $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$ 、 HSbO_3 、 H_2MoO_4 のようなポリ酸 (polyacids)、

$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 、 UO_2AsO_4 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 、 KH_2AsO_4 、 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 、 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ のようなセレナイト及びヒ化物、

ZrP 、 TiP 、 HfP のようなリン化物、

Al_2O_3 、 Sb_2O_5 、 ThO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 MoO_3 のような酸化物、ゼオライト、ゼオライト (NH_4^+)、シートシリケート (sheet silicates)、フレームワークシリケート (framework silicates)、 H -ソーダ沸石 (natrolites)、 H -モルデン沸石 (mordenites)、 NH_4 -アナルシン (analcine)、 NH_4 -ソーダライト (sodalites)、 NH_4 -ガレート (gallate)、 H -モンモリロナイト (montmorillonites) のようなシリケート、

HClO_4 、 SbF_5 のような酸、

カーバイド、特に、 SiC 、 Si_3N_4 、ファイバー、特に、ガラスファイバー、ガラスパウダー及び/またはポリマーファイバー、好ましくはポリアゾールに基づくもののような充填剤である。

【0128】

これらの添加剤は、プロトン-伝導性高分子膜に通常量で存在し得るが、膜の高い伝導性、長寿命及び高い機械的安定性のようなポジティブな性質は、過剰量の添加剤を添加することにより極端に損なわれるべきではない。一般に、工程D)に従って処理した後の膜は、80重量%より多くない、好ましくは50重量%より多くない及び特に好ましくは20重量%より多くない添加剤を含む。

【0129】

さらに、この膜は、ペルフルオロ化されたスルホン酸添加剤をさらに含み得る(0.1 - 20重量%、好ましくは0.2 - 15重量%、非常に特に好ましくは0.2 - 10重量%)。このような添加剤は、電力の増加、カソード付近における酸素溶解度及び酸素拡散度の増加及び白金上でリン酸やリン酸塩 (phosphate) の吸着の減少を導く。(リン酸燃料電池のための電解質添加剤。Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bejerrum, N. J. Chem. Dep. A., Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902及びリン酸燃料電池の添加剤としてのペルフルオロスルホンイミド、Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl, D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West, Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90.)

ペルフルオロ化された添加剤の制限されない例は：

トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸アンモニウム、ペルフルオロヘキサンスルホン酸カリウム、ペルフルオロヘキサンスルホン酸ナトリウム、ペルフルオロヘキサンスルホン酸リチウム、ペルフルオロヘキサンスルホン酸アンモニウム、ペルフルオロヘキサンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸カリウム、ノナフルオロブタンスルホン酸ナトリウム、ノナフルオロブタ

ンスルホン酸リチウム、ノナフルオロブタンズルホン酸アンモニウム、ノナフルオロブタンズルホン酸セシウム、ペルフルオロヘキサンスルホン酸トリエチルアンモニウム、ペルフルオロスルホンイミド及びNafion
である。

【0130】

工程C)に従うシート様構造の形成は、高分子膜を製造する(キャストイング、噴霧、ドクターブレード(doctor blade)によるスプレッディング、押し出し)ための先行技術由来の、それ自体公知の方法により行われる。適する支持体は、該条件下で不活性な全ての支持体である。これらの支持体は、特に、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリヘキサフルオロプロピレンの膜、PTFEとヘキサフルオロプロピレン、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド(PPS)及びポリプロピレン(PP)の共重合体を含む。

10

【0131】

粘度を調節するために、溶液は、適切である場合、揮発性有機溶媒と混合され得る。このようにして粘度は望ましい値に設定され得、そして膜の形成はより容易になり得る。

【0132】

工程C)で得られるシート様構造の厚みは、好ましくは10~4000 μm 、より好ましくは15~3500 μm 、特に20~3000 μm 、特に好ましくは30~1500 μm そして非常に特に好ましくは50~1200 μm である。

【0133】

工程D)における膜の処理は、特に、湿気または水及び/または水蒸気存在下で、0~150の範囲の温度、好ましくは10~120、特に室温(20)~90で行われる。この処理は、好ましくは大気圧下で行われるが、過圧(superatmospheric)下でも行われ得る。十分な湿気存在下で処理が行われることは重要であり、その結果、存在しているリン酸は部分的に加水分解されて、低分子量のポリリン酸及び/またはリン酸を形成し、そして、膜の補強に寄与する。

20

【0134】

工程D)におけるポリリン酸の部分的な加水分解は、膜の補強及び層の厚みの減少、そして膜の形成を導く。補強された膜は、一般的に、15~3000 μm 、好ましくは20~2000 μm 、特に20~1500 μm の厚さを有し、膜は自己支持化している。

30

【0135】

工程D)における膜の補強はまた、その硬さの増加にもなり、これは、DIN50539に従う微小硬度測定により測定され得る。この目的のために、膜に、ピッカーズダイヤモンドを用いて、20秒にわたり3mNまでの漸増力で負荷をかけ、そして侵入深さ(penetration depth)を測定する。これに従うと、制限を構成することなく、室温での硬さは少なくとも5mN/mm²及び好ましくは少なくとも20mN/mm²である。これらの硬さの値で、膜は、一般的に自己支持化する。この力は、引き続き5秒間に3mNで維持され、そして、クリープは、侵入深さから算定される。好ましい膜の場合、このような条件下におけるクリープC_{HU} 0.003/20/5は、30%より低く、好ましくは15%より低く、そして非常に特に好ましくは5%より低い。微小硬度測定YHUにより測定される弾性率(modulus)は、制限を構成することなく、少なくとも0.1MPa、特に少なくとも2MPa及び非常に特に好ましくは少なくとも5MPaである。

40

【0136】

工程D)に従う処理の温度の上限は、一般的に150である。非常に短時間の湿気的作用がある場合、例えば過熱した蒸気の場合、この蒸気はまた、150より熱くなり得る。処理の持続時間は、上限の温度を決定する上で重要な要因である。

【0137】

部分的な加水分解(工程D)はまた、規定量の湿気存在下、標的化様式(targeted manner)で加水分解が制御され得る制御された温度/湿度チャンバー内で行われ得る。温度により、または膜が接触する環境、例えば、空気、窒素、二酸化炭素のようなガスまたは

50

他の好適なガスを水蒸気で飽和することにより、湿気は標的化様式 (targeted manner) で設定され得る。処置時間は上記のパラメーターの選択に依存する。

【0138】

さらに、処理時間は膜の厚みに依存する。

【0139】

一般的に、処理時間は、例えば過熱蒸気の作用下では数秒から数分、例えば室温で低い相対的な大気湿度の空気中では丸一日の範囲である。処理時間は、好ましくは10秒～300時間、特に1分～200時間の範囲である。

【0140】

部分的な加水分解が、40～80%の相対的な大気湿度を有する周囲の大気を使用して 10 室温(20)で行われる場合、処理時間は1～200時間の範囲である。

【0141】

工程D)に従い得られる膜は、自己支持化をなし得、例えば、それは損傷なく支持体から離され得、そして、引き続き、適切である場合には、直接さらに処理され得る。

【0142】

リン酸濃度及びこのような本発明の高分子膜の伝導性は、加水分解の程度、即ち、時間、温度及び周囲の湿度、により設定され得る。本発明に従うと、リン酸濃度は、ポリマーの繰り返し単位1モルあたりの酸のモルとして報告される。本発明の目的のために、10～80、特に12～60の濃度(式(III)の繰り返し単位、すなわちポリベンゾイミダゾール、1モルあたりのリン酸のモル)が好ましい。このような高度ドーピング(濃度 20)は、ポリアゾールを市販のオルト-リン酸でドーピングすることによる多大な困難性を伴ってのみ得られ得る。

【0143】

工程D)に従う処理に引き続き、酸素存在下で熱を作用させることにより膜はさらに架橋され得る。この膜の硬化は、膜の特性のさらなる改良を達成する。この目的のために、膜は少なくとも150、好ましくは少なくとも200、そして特に好ましくは少なくとも250の温度に熱せられ得る。このプロセス工程における酸素濃度は、制限を構成することなく、通常、5～50体積%の範囲、好ましくは10～40体積%である。

【0144】

架橋はまた、IRまたはNIR(IR=赤外線、すなわち700nmより高い波長を有する光; NIR=近赤外線、すなわち約700～2000nmの範囲の波長を有する光または約0.6～1.75eVの範囲のエネルギー)の作用により行われ得る。さらなる方法は、線の照射である。線量は5～200kGyの範囲である。 30

【0145】

架橋の望ましい割合に依存して、架橋反応の持続時間は非常に広範囲に変化し得る。制限を構成することなく、一般的に、この反応時間は1秒～10時間、好ましくは1分～1時間の範囲である。

【0146】

本発明の高分子膜は、これまでに公知のドーブされた高分子膜と比較して、改良された材料特性を示す。特に、それは、公知のドーブされた高分子膜と比較して、改良された電力を示す。これは、特に、改良されたプロトン伝導性のためである。120の温度において、これは少なくとも0.1S/cm、好ましくは少なくとも0.11S/cm、特に少なくとも0.12S/cmである。さらに、本発明の膜はまた、70の温度で高い伝導性を示す。伝導性は、とりわけ、ポリアゾールのスルホン酸基含有量に依存する。この含有量が高いほど、低温での伝導度が良くなる。本発明に従う膜は、低温で加湿され得る。この目的に関して、例えば、エネルギー源として使用する化合物、例えば水素は、水の一部を提供することができる。しかし、反応により生成される水は、多くの場合に、加湿を達成する上で十分である。 40

【0147】

特定の伝導性は、白金電極(ワイヤー、直径0.25mm)を使用したポテンシオスタ 50

ット (potentiostatic) モードで 4 極配置においてインピーダンス分光法により測定される。集電 (current-collecting) 電極間の距離は 2 cm である。得られたスペクトルは、オーム抵抗及びキャパシタの平行配置を含むシングルモデルを用いて評価される。リン酸でドーブされた膜の試料断面積 (specimen cross section) は試料を載せる直前に測定する。温度依存性を測定するために、測定セルはオープン中の所望の温度にもたらされ、そして、温度は、試料の直前に設置した Pt - 100 抵抗サーモメーターにより制御される。該温度に達した後、試料は、測定開始前の 10 分間この温度に維持される。

【0148】

本発明の高分子膜を使用できる分野には、とりわけ、燃料電池、電解、キャパシタ及びバッテリーシステムにおける使用が含まれる。

10

【0149】

本発明はまた、本発明に従う少なくとも一つの高分子膜を含む膜 - 電極ユニットを提供する。膜 - 電極ユニットについての更なる情報について、専門的な文献を参照され得、特に、米国特許 4、191、618 号、米国特許 4、212、714 号及び米国特許 4、333、805 号である。膜 - 電極ユニットの構造と製造そしてまた選択される電極、ガス拡散層及び触媒に関する上述の参考文献 [米国特許 4、191、618 号、米国特許 4、212、714 号及び米国特許 4、333、805 号] の開示は、参考として本明細書中に援用される。

【0150】

本発明の一つの変形において、膜の形成は支持体よりむしろ電極上で直接行われ得る。工程 D) に従う処理は、このように、対応して短縮され得、これは、膜はもはや自己支持化する必要はないためである。このような膜はまた、本発明により提供される。

20

【0151】

本発明は、スルホン酸基含有ポリアゾールを含み、以下の工程を含むプロセスにより得られ得る電極をさらに提供できる、

- A) 一つ以上の芳香族及び/またはヘテロ芳香族テトラアミノ化合物と、カルボン酸単量体につき少なくとも二つの酸性基を含む一つ以上の芳香族及び/またはヘテロ芳香族カルボン酸もしくはそれらの誘導体を混合し (ここで、テトラアミノ化合物及び/またはカルボン酸の少なくとも一部は、少なくとも一つのスルホン酸基を含む)、あるいは、少なくとも一部がスルホン酸基を含む一つ以上の芳香族及び/またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸をポリリン酸中に混合し、溶液及び/またはディスパージョンを形成する工程、
- B) 不活性ガス下、350 までの温度、好ましくは 280 までの温度で、工程 A) に従い得られ得る混合物を加熱し、ポリアゾールポリマーを形成する工程、
- C) 工程 A) 及び/または B) 由来の混合物を使用して層を電極に適用する工程、
- D) 工程 C) で形成された膜を処理する工程。

30

【0152】

完全にするために、自己支持化膜の全ての好ましい実施形態はまた、直接電極に適用される膜に類似して適用されることが述べられるべきである。

【0153】

本発明の特定の実施形態について、制限を構成することなく、コーティングは 2 ~ 3000 μm 、好ましくは 2 ~ 2000 μm 、特に 3 ~ 1500 μm 、特に好ましくは 5 ~ 500 μm そして非常に特に好ましくは 10 ~ 200 μm の厚みを有する。

40

【0154】

工程 D) に従う処理は、コーティングの硬化を導く。コーティングは、プレスされてそれが膜 - 電極ユニットを形成するのに十分な硬度を有するまで処理が行われる。十分な硬度は、このように処理された膜が自己支持化する時に确实となる。しかし、多くの場合には、より低い硬度でも十分である。制限を構成することなく、DIN 50539 (微小硬度測定) に従い測定された硬度は、一般的に、少なくとも 1 mN / mm²、好ましくは少なくとも 5 mN / mm² そして非常に特に好ましくは少なくとも 15 mN / mm² である。

50

【0155】

このようにコーティングされた電極は、適切な場合には、本発明に従う少なくとも一つの高分子膜を有する膜 - 電極ユニットに装備され得る。

【0156】

さらなる変形において、触媒活性層は本発明に従って膜に応用され得、そしてこの層は、ガス拡散層につなが合わせることができる。この目的のために、膜は工程 A) ~ D) に従い形成され、そして触媒が適用される。このような構造はまた、本発明により提供される。

【0157】

さらに、工程 A) ~ D) に従う膜の形成はまた、触媒が存在する支持体上または支持体膜上で行われる。支持体もしくは支持体膜を取り除いた後、触媒は本発明に従う膜上に存在する。このような構造はまた、本発明により提供される。

【0158】

本発明は同様に、ポリアゾールに基づくさらなる高分子膜またはポリアゾールに基づく少なくとも一つのポリマーを含むポリマーブレンド膜を組み合わせて、本発明に従う少なくとも一つのコートされた電極及び/または少なくとも一つの高分子膜を含む膜 - 電極ユニットを提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0159】

実施例 1

窒素雰囲気下、攪拌しながら、フラスコ内の 1.73387 g のイソフタル酸、2.81524 g (0.010445 mol) の 5 - スルホイソフタル酸のナトリウム塩及び 4.47 g の 3, 3', 4, 4' - テトラアミノピフェニルの混合物に 90.98 g のポリリン酸を添加した。混合物は 180 で 20 時間、重合した。続いて、この溶液を、11.09 g の 85% リン酸で希釈した。次いで、この溶液を、ドクターブレード (doctor blade) により上昇した温度でガラスプレートに塗布し、そして加水分解した。

【0160】

このように製造された膜の伝導性は、さまざまな温度で測定され、そして、得られたデータは図 1 に示した。

【図面の簡単な説明】

【0161】

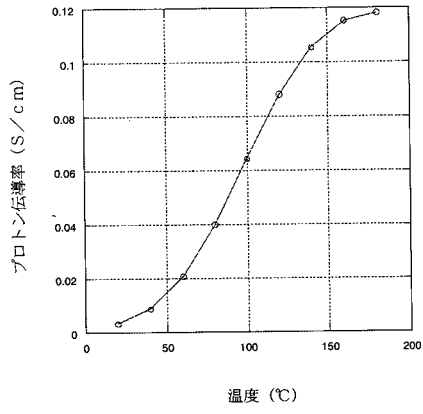
【図 1】製造された膜の伝導性は、さまざまな温度で測定され、そして、得られたデータは図 1 に示した。

10

20

30

【 図 1 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 03/10904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	H01M8/10	B01D67/00 C08G73/18 C08J5/22 B01D71/00
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)		
IPC 7 H01M C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/38650 A (TOYO BOSEKI KABUSIKI KAISHA; SAKAGUCHI, YOSHIMITSU; KITAMURA, KOTA; TA) 16 May 2002 (2002-05-16) abstract	1,3-25
E	-& EP 1 354 907 A (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 22 October 2003 (2003-10-22) paragraphs '0075!', '0077!'; examples 1-10,12-16	1,3-25
X	US 5 492 996 A (DANG ET AL) 20 February 1996 (1996-02-20) examples 1,2	1,3-20
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
25 February 2005		23/03/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3010		Authorized officer Koessler, J-L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.
 PCT/EP 03/10904

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SPRY R J ET AL: "ANISOTROPIC IONIC CONDUCTIVITY OF LITHIUM-DOPED SULFONATED PBI" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER PHYSICS EDITION, JOHN WILEY AND SONS. NEW YORK, US, vol. 35, 1997, pages 2925-2933, XP002908288 ISSN: 0887-6266 table 1	1,3, 21-25
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 09, 4 September 2002 (2002-09-04) & JP 2002 146014 A (TOYOBO CO LTD), 22 May 2002 (2002-05-22) abstract	1,3-25
X	US 5 312 895 A (DANG ET AL) 17 May 1994 (1994-05-17) examples	1,3
X	US 4 634 530 A (KUDER ET AL) 6 January 1987 (1987-01-06) cited in the application column 7 - column 8	1,2
A	WO 02/071518 A (CELANESE VENTURES GMBH; UENSAL, OEMER; KIEFER, JOACHIM; BAURMEISTER, J) 12 September 2002 (2002-09-12) the whole document	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 03/10904

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 0238650	A	16-05-2002	JP 2002146012 A	22-05-2002
			JP 2002146017 A	22-05-2002
			JP 2002201270 A	19-07-2002
			JP 2002206025 A	26-07-2002
			JP 2002212291 A	31-07-2002
			JP 2002208416 A	26-07-2002
			EP 1354907 A1	22-10-2003
			WO 0238650 A1	16-05-2002
			US 2004062969 A1	01-04-2004
EP 1354907	A	22-10-2003	JP 2002146012 A	22-05-2002
			JP 2002146017 A	22-05-2002
			JP 2002201270 A	19-07-2002
			JP 2002206025 A	26-07-2002
			JP 2002212291 A	31-07-2002
			JP 2002208416 A	26-07-2002
			EP 1354907 A1	22-10-2003
			US 2004062969 A1	01-04-2004
			WO 0238650 A1	16-05-2002
US 5492996	A	20-02-1996	NONE	
JP 2002146014	A	22-05-2002	NONE	
US 5312895	A	17-05-1994	NONE	
US 4634530	A	06-01-1987	NONE	
WO 02071518	A	12-09-2002	DE 10109829 A1	05-09-2002
			CA 2439541 A1	12-09-2002
			WO 02071518 A1	12-09-2002
			EP 1368845 A1	10-12-2003
			US 2004247974 A1	09-12-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10904

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 H01M8/10 B01D67/00 C08G73/18 C08J5/22 B01D71/00		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 H01M C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/38650 A (TOYO BOSEKI KABUSIKI KAIISHA; SAKAGUCHI, YOSHIMITSU; KITAMURA, KOTA; TA) 16. Mai 2002 (2002-05-16) Zusammenfassung	1,3-25
E	-& EP 1 354 907 A (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAIISHA) 22. Oktober 2003 (2003-10-22) Absätze '0075!', '0077!; Beispiele 1-10,12-16	1,3-25
X	US 5 492 996 A (DANG ET AL) 20. Februar 1996 (1996-02-20) Beispiele 1,2	1,3-20
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *I* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen in Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 25. Februar 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 23/03/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Koessler, J-L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10904

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>SPRY R J ET AL: "ANISOTROPIC IONIC CONDUCTIVITY OF LITHIUM-DOPED SULFONATED PBI" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER PHYSICS EDITION, JOHN WILEY AND SONS. NEW YORK, US, Bd. 35, 1997, Seiten 2925-2933, XP002908288 ISSN: 0887-6266 Tabelle 1</p>	1,3, 21-25
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2002, Nr. 09, 4. September 2002 (2002-09-04) & JP 2002 146014 A (TOYOBO CO LTD), 22. Mai 2002 (2002-05-22) Zusammenfassung</p>	1,3-25
X	<p>US 5 312 895 A (DANG ET AL) 17. Mai 1994 (1994-05-17) Beispiele</p>	1,3
X	<p>US 4 634 530 A (KUDER ET AL) 6. Januar 1987 (1987-01-06) in der Anmeldung erwähnt Spalte 7 - Spalte 8</p>	1,2
A	<p>WO 02/071518 A (CELANESE VENTURES GMBH; UENSAL, DEMER; KIEFER, JOACHIM; BAURMEISTER, J) 12. September 2002 (2002-09-12) das ganze Dokument</p>	1-25

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT				Internationales Aktenzeichen	
Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören				PCT/EP 03/10904	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung		
WO 0238650	A	16-05-2002	JP 2002146012	A	22-05-2002
			JP 2002146017	A	22-05-2002
			JP 2002201270	A	19-07-2002
			JP 2002206025	A	26-07-2002
			JP 2002212291	A	31-07-2002
			JP 2002208416	A	26-07-2002
			EP 1354907	A1	22-10-2003
			WO 0238650	A1	16-05-2002
			US 2004062969	A1	01-04-2004
EP 1354907	A	22-10-2003	JP 2002146012	A	22-05-2002
			JP 2002146017	A	22-05-2002
			JP 2002201270	A	19-07-2002
			JP 2002206025	A	26-07-2002
			JP 2002212291	A	31-07-2002
			JP 2002208416	A	26-07-2002
			EP 1354907	A1	22-10-2003
			US 2004062969	A1	01-04-2004
			WO 0238650	A1	16-05-2002
US 5492996	A	20-02-1996	KEINE		
JP 2002146014	A	22-05-2002	KEINE		
US 5312895	A	17-05-1994	KEINE		
US 4634530	A	06-01-1987	KEINE		
WO 02071518	A	12-09-2002	DE 10109829	A1	05-09-2002
			CA 2439541	A1	12-09-2002
			WO 02071518	A1	12-09-2002
			EP 1368845	A1	10-12-2003
			US 2004247974	A1	09-12-2004

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H 0 1 M	8/10	(2006.01)	H 0 1 M 8/02	P
C 0 8 L	79/04	(2006.01)	H 0 1 M 8/10	
			C 0 8 L 79:04	Z

(72)発明者 キーファー ジョーチム

ドイツ国 6 6 6 7 9 ローズハイム アム シー シュエイドナー ストラッセ 2

(72)発明者 カルンダン ゴードン

アメリカ合衆国 0 7 0 6 0 ニュージャージー州 ノース プレーンフィールド ロック アベ
ニュー 1 2 7 5

(72)発明者 サンソン マイケル

アメリカ合衆国 0 7 9 2 7 ニュージャージー州 バークレー ハイツ コーネル アベニュー
7 3

(72)発明者 ベニスウィッツ ブライアン

アメリカ合衆国 1 2 2 1 1 ニューヨーク州 ラウドンビル ラウドン ハイツ ノース 1 9

(72)発明者 チェ ウィー ウォン

アメリカ合衆国 0 7 8 6 9 ニュージャージー州 ランドルフ ラドック ロード 1 3 0

F ターム(参考) 4F071 AA60 AG28 AH15 FA05 FB01 FC01 FD02 FE06

4J043 PA02 PA08 PB08 PB14 PC186 QB15 QB41 RA33 RA41 RA42
 RA52 RA53 RA56 RA57 SA08 SA31 SA47 SA82 SB01 SB02
 TA12 TA61 TA71 TA75 TB01 TB02 UA121 UA122 UA131 UA331
 UA332 UB401 VA061 VA062 XA11 XB33 YA06 ZA44 ZB14

5G301 CA30 CD01 CE01

5H018 AA06 AS02 AS03 BB01 BB08 BB12 EE17 HH03 HH08

5H026 AA06 BB00 BB01 BB04 CX05 EE18 HH03 HH08