



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 13 433 T2** 2007.03.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 430 558 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 13 433.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB02/04250**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 758 632.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/028140**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.09.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **03.04.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.06.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.07.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.03.2007**

(51) Int Cl.⁸: **H01M 8/10** (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

C25B 9/10 (2006.01)

B01D 71/00 (2006.01)

C08G 65/48 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0123135 26.09.2001 GB

(73) Patentinhaber:

**Victrex Mfg. Ltd., Thornton Cleveleys, Lancashire,
GB**

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**LOCKLEY, Edward, John, Lancaster LA1 4SN, GB;
WILSON, Brian, Garstang, Lancashire PR3 1JG,
GB**

(54) Bezeichnung: **IONENLEITENDE POLYMERZUSAMMENSETZUNGEN**

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

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

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft ionenleitende polymere Materialien und insbesondere, aber nicht ausschließlich, betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung solcher Materialien. Bevorzugte Ausführungsformen beziehen sich auf die Herstellung von kristallinen, ionenleitenden, polymeren Materialien für Brennstoffzellen, zum Beispiel Polymerelektrolytmembranen davon.

[0002] Eine Art einer Brennstoffzelle mit Polymerelektrolytmembran (PEMBZ), die schematisch in [Fig. 1](#) der beigefügten Schemazeichnungen gezeigt wird, kann eine dünne Platte 2 aus einer Wasserstoffionen leitenden Polymerelektrolytmembran (PEM) umfassen, die auf beiden Seiten zwischen einer Schicht 4 aus einem Platin-katalysator und einer Elektrode 6 positioniert ist. Die Schichten 2, 4, 6 bilden eine Membranelektrodenanordnung (MEA) mit einer Dicke von weniger als 1 mm.

[0003] In einer PEMBZ wird Wasserstoff an der Anode (Brennstoffelektrode) eingeführt, was in der folgenden elektrochemischen Reaktion resultiert: Pt-Anode (Brennstoffelektrode) $2 \text{H}_2 \rightarrow 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$

[0004] Die Wasserstoffionen wandern durch die leitende PEM zu der Katode. Gleichzeitig wird ein Oxidationsmittel an der Katode (oxidierende Elektrode) eingeführt, wo die folgende elektrochemische Reaktion stattfindet: Pt-Katode (oxidierende Elektrode) $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

[0005] Somit werden Elektronen und Protonen verbraucht, um Wasser und Wärme herzustellen. Das Verbinden der zwei Elektroden miteinander durch einen externen Schaltkreis bewirkt, dass ein elektrischer Strom in der Schaltung fließt und elektrischen Strom aus der Zelle entnimmt.

[0006] Bevorzugte ionenleitende, polymere Materialien zur Verwendung als Komponenten von Polymerelektrolytmembranen in Brennstoffzellen haben eine hohe Leitfähigkeit (niedrige EW oder hohe Ionenaustauschkapazitäten), eine optimale Wasseraufnahme für eine gute Leitfähigkeit und mechanische Eigenschaften sowie eine Löslichkeit in Lösungsmitteln, die verwendet werden kann, um die Membranen zu gießen.

[0007] Beispiele von bekannten ionenleitenden, polymeren Materialien werden in der U. S. 5985477 (Sumitomo) und der U. S. 5906716 (Hoechst) beschrieben. Die Polyaryletherketone und/oder Sulfone, die beschrieben werden, werden in einem Lösungsmittel, üblicher Weise N-Methylpyrrolidon (NMP), aufgelöst und dann gegossen, um Membranen herzustellen. Es wird betont, dass das Polymer, das anfänglich in dem Lösungsmittel aufgelöst wird, sowohl vor wie auch nach dem Gießen in Bezug auf seine physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften das gleiche ist – das Gießen wird nur verwendet, um das Polymer in eine vorbestimmte gewünschte Form, zum Beispiel eine dünne Membran, zu bringen.

[0008] Obwohl NMP ein sehr gutes Lösungsmittel zum Gießen von Membranen aus einer großen Bandbreite von Materialien ist, können Membranen, die aus NMP gegossen werden (insbesondere Polymerelektrolytmembran von Brennstoffzellen), Mängel aufweisen und/oder später Probleme bei weiteren Verarbeitungsschritten aufzeigen. Somit ist es eine erste Aufgabe einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, die Probleme zu adressieren, die mit der Verwendung von NMP als ein Lösungsmittel zum Gießen von Membranen assoziiert sind.

[0009] Eine zweite Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von polymeren Materialien in einer gewünschten Form, insbesondere ionenleitende, polymere Materialien, für zum Beispiel Polymerelektrolytmembranen und/oder Gasdiffusionselektroden bereit zu stellen.

[0010] Gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines ionenleitenden, polymeren Materials bereit gestellt, wie es in Anspruch 1 beschrieben wird.

[0011] Es sei denn, dies wird anderweitig in dieser Beschreibung beschrieben, kann eine Phenylgruppe 1,4- oder 1,3-, insbesondere 1,4-, Bindungen zu Gruppen aufweisen, an die sie gebunden ist.

[0012] Die Lösungsmittelformulierung, in der das erste ionenleitende, polymere Material aufgelöst wird, umfasst vorzugsweise einen zweiten Lösungsmittelanteil. Der zweite Lösungsmittelanteil ist vorzugsweise ein organisches Lösungsmittel. Der zweite Lösungsmittelanteil hat vorzugsweise einen Siedepunkt bei Atmosphärendruck von mehr als -30°C , vorzugsweise mehr als 0°C , mehr bevorzugt mehr als 10°C , insbesondere mehr als 20°C . Der Siedepunkt kann weniger als 200°C , vorzugsweise weniger als 150°C , insbesondere weniger als 120°C sein. Der zweite Lösungsmittelanteil ist vorzugsweise in der Lage, eine Dipol-Dipol-Wechsel-

wirkung mit dem ersten polymeren Material einzugehen. In dieser Hinsicht wirkt das erste polymere Material geeigneter Weise als eine weiche Lewis-Base und der zweite Lösungsmittelanteil kann dann als eine Lewis-Säure wirken. Der zweite Lösungsmittelanteil kann eine Keton-, Ether- oder Halogenalkyl (insbesondere Chlor- oder Fluoralkyl-) Gruppe oder eine ungesättigte Ringstruktur umfassen. Der zweite Lösungsmittelanteil umfasst vorzugsweise weniger als 8, vorzugsweise weniger als 7 Kohlenstoffatome. Wenn der zweite Lösungsmittelanteil eine Keton-, Ether- oder Halogenalkylgruppe umfasst, dann kann der zweite Lösungsmittelanteil weniger als 6 Kohlenstoffatome umfassen. Der zweite Lösungsmittelanteil kann aliphatisch sein. Zum Beispiel kann er ein Alkylhalogenid-, Keton- oder Amidlösungsmittel sein. Alternativ dazu kann der zweite Lösungsmittelanteil ein nicht aromatisches zyklisches Lösungsmittel sein. Zum Beispiel kann er ein zyklisches Ether- oder zyklisches Ketonlösungsmittel sein. Der zweite Lösungsmittelanteil kann aromatisch sein, zum Beispiel kann er ein optional substituiertes, insbesondere ein optional monosubstituiertes, Benzol sein. Der zweite Lösungsmittelanteil ist vorzugsweise aprotisch. Er kann ein polares, aprotisches Lösungsmittel sein. Der zweite Lösungsmittelanteil kann aus Benzol, Toluol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Cyclopentanon, Aceton, 1,3-Dichlorpropan, Chlорbenzol, Tetrafluorethan, Diethylketon, Methylethylketon, Cyclohexanon und Ethylbenzol ausgewählt werden. Bevorzugte solcher Lösungsmittel umfassen Aceton, Tetrahydrofuran (THF) und Dichlormethan. Von den zuvor genannten ist Aceton besonders bevorzugt.

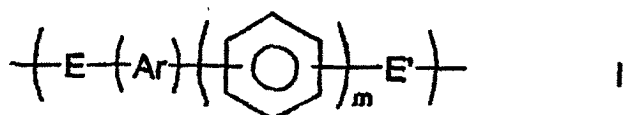
[0013] Das erste polymere Material hat geeigneter Weise eine Löslichkeit von wenigstens 2 % Gew./Gew., vorzugsweise wenigstens 4 % Gew./Gew., mehr bevorzugt wenigstens 7,5 % Gew./Gew., in der Lösungsmittelformulierung am Siedepunkt der Lösungsmittelformulierung.

[0014] Geeigneter Weise werden in dem Verfahren wenigstens 2 % Gew./Gew., vorzugsweise wenigstens 4 % Gew./Gew., mehr bevorzugt wenigstens 7,5 % Gew./Gew. des ersten polymeren Materials in der Lösungsmittelformulierung aufgelöst.

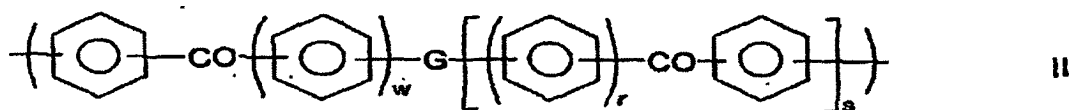
[0015] Geeigneter Weise beträgt in dem Verfahren die Gesamtmenge der polymeren Materialien (einschließlich des ersten polymeren Materials und jeglichen polymeren Materials, das damit vermischt wird), die in der Lösungsmittelformulierung aufgelöst wird, wenigstens 2 % Gew./Gew., vorzugsweise wenigstens 5 % Gew./Gew., mehr bevorzugt wenigstens 7,5 % Gew./Gew.. Die Gesamtmenge kann 30 % Gew./Gew. oder weniger betragen.

[0016] In dem Verfahren kann die Verbundformulierung in eine gewünschte Form (z. B. durch Giessen) bei einer Temperatur des oder unterhalb des Siedepunkts der Lösungsmittelformulierung geformt werden.

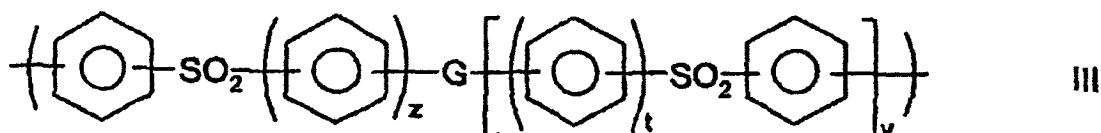
[0017] Ein bevorzugtes erstes ionenleitendes, polymeres Material ist ein solches mit einer Gruppe der Formel



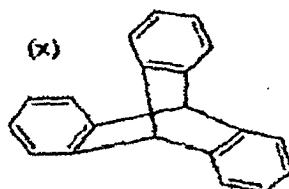
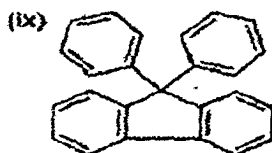
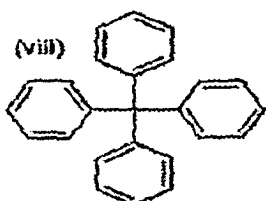
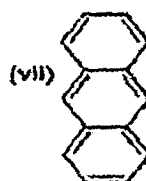
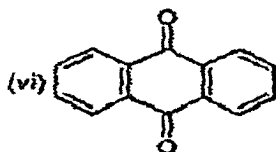
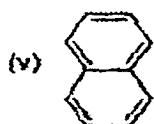
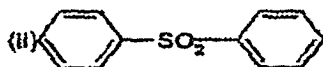
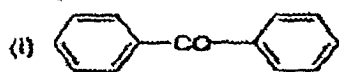
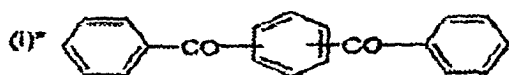
und/oder einer Gruppe der Formel



und/oder einer Gruppe der Formel



wobei wenigstens einige der Einheiten I, II und/oder III funktionalisiert sind, um Ionenaustauschpositionen bereit zu stellen; wobei die Phenylgruppen in den Einheiten I, II und III unabhängig voneinander optional substituiert und optional vernetzt sind; und wobei m, r, s, t, v, w und z unabhängig voneinander 0 oder eine positive ganze Zahl darstellen; E und E' unabhängig voneinander ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom oder eine direkte Bindung darstellen; G ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, eine direkte Bindung oder eine -O-Ph-O-Gruppe darstellt, worin Ph eine Phenylgruppe darstellt, und Ar aus einer der folgenden Gruppen (i)* oder (i) bis (x) ausgewählt ist, die durch eine oder mehrere ihrer Phenylgruppen an benachbarte Gruppen gebunden ist:



[0018] In (i)* kann das mittlere Phenyl 1,4- oder 1,3- substituiert sein.

[0019] Um die Ionenaustauschpositionen bereit zu stellen, ist das polymere Material geeigneter Weise sulfoniert, phosphoryliert, carboxyliert, quarternär aminoalkyliert oder chlormethyliert und optional zusätzlich modifiziert, um $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{H}_2\text{NR}_3^{20+}$, worin R^{20} ein Alkyl ist, oder $-\text{CH}_2\text{NAr}_3^{X+}$, worin Ar^X aromatisch (Aren) ist, zu ergeben, um eine Kationen- oder Anionenaustauschmembran bereit zu stellen. Zudem kann die aromatische Gruppe eine Hydroxylgruppe enthalten, die leicht durch existierende Verfahren verändert werden kann, um kationische $-\text{OSO}_3\text{H}$ und $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ -Austauschpositionen auf dem Polymer zu generieren. Ionenaustauschpositionen der genannten Art können, wie es in der WO 95/08581 beschrieben wird, bereit gestellt werden.

[0020] Vorzugsweise ist das erste Material sulfoniert. Vorzugsweise sind die einzigen Ionenaustauschpositionen auf dem ersten Material Positionen, die sulfoniert sind.

[0021] Die Bezugnahmen auf eine Sulfonierung umfassen einen Bezug auf eine Substitution mit einer $-\text{SO}_3\text{M}$ -Gruppe, wobei M für ein oder mehrere Elemente steht, die unter geeigneter Berücksichtigung ionischer Valenzen aus den folgenden ausgewählt werden: H, NR_4^Y , worin R^Y für H, C_1 - C_4 -Alkyl oder ein Alkali- oder Alkalierdmetall oder ein Metall der Untergruppe 8 steht, vorzugsweise H, NR_4^+ , Na, K, Ca, Mg, Fe und Pt. Vorzugsweise steht M für H. Die Sulfonierung der genannten Art kann so, wie es in der WO 96/29360 beschrieben wird, bereit gestellt werden.

[0022] Das erste polymere Material kann mehr als eine unterschiedliche Art einer sich wiederholenden Einheit der Formel I, mehr als eine unterschiedliche Art der sich wiederholenden Einheit der Formel II und mehr als eine unterschiedliche Art der sich wiederholenden Einheit der Formel III umfassen.

[0023] Die Gruppen I, II und III sind geeigneter Weise sich wiederholende Einheiten. In dem ersten polymeren Material sind die Einheiten I, II und III in geeigneter Weise aneinander gebunden – d. h. ohne dass andere Atome oder Gruppen zwischen den Einheiten I, II und III gebunden sind.

[0024] Wenn die Phenylgruppen in den Einheiten I, II oder III optional substituiert sind, können sie optional durch ein oder mehrere Halogene, insbesondere Fluor und Chlor, Atome oder Alkyl- Cycloalkyl- oder Phenylgruppen substituiert sein. Bevorzugte Alkylgruppen sind C_{1-10} -, insbesondere C_{1-4} -Alkylgruppen. Bevorzugte Cycloalkylgruppen umfassen Cyclohexyl- und multizyklische Gruppen, zum Beispiel Adamantyl. In einigen Fäl-

len können die optionalen Substituenten zur Vernetzung des Polymers verwendet werden. Zum Beispiel können optionale Kohlenwasserstoffsubstituenten funktionalisiert werden, zum Beispiel sulfoniert werden, um die Durchführung einer Vernetzungsreaktion zu ermöglichen. Vorzugsweise sind die Phenylgruppen nicht substituiert.

[0025] Eine andere Gruppe von optionalen Substituenten der Phenylgruppen in den Einheiten I, II und III umfasst Alkyle, Halogene, C_yF_{2y+1} , worin y eine ganze Zahl von mehr als 0 ist, O-R^q (worin R^q aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Alkylen, Perfluoralkylen und Arylen besteht), CF=CF₂, CN, MO₂ und OA. Trifluormethylierte Phenylgruppen sind unter einigen Umständen bevorzugt.

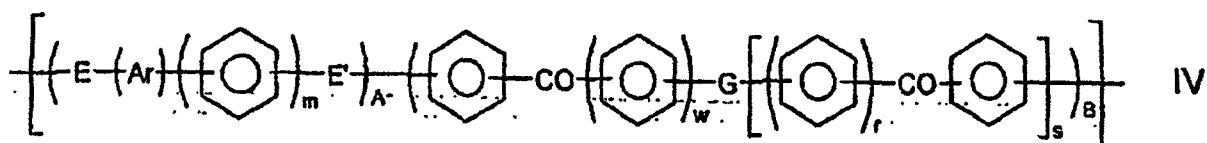
[0026] Wenn das erste polymere Material vernetzt ist, ist es vorzugsweise derart vernetzt, um dessen Eigenschaften als eine Polymerelektrolytmembran zu verbessern, zum Beispiel zur Verringerung von deren Quellbarkeit in Wasser. Es kann jegliches geeignetes Mittel verwendet werden, um das Vernetzen zu bewirken. Zum Beispiel kann, wenn E ein Schwefelatom darstellt, die Vernetzung zwischen Polymerketten über Schwefelatome an den jeweiligen Ketten durchgeführt werden. Alternativ dazu kann das Polymer über Sulfonamidbrücken vernetzt werden, wie es in der U.S. 5 561 202 beschrieben wird. Eine weitere Alternative ist es, die Vernetzung so durchzuführen, wie es in der EP 0 008 895 A beschrieben wird.

[0027] Wenn w und/oder z größer als Null ist/sind, dann können die jeweiligen Phenyleneinheiten unabhängig voneinander 1,4- oder 1,3-Bindungen zu den anderen Gruppen in den sich wiederholenden Einheiten der Formeln II und/oder III aufweisen. Vorzugsweise haben die Phenylengruppen 1,4-Bindungen.

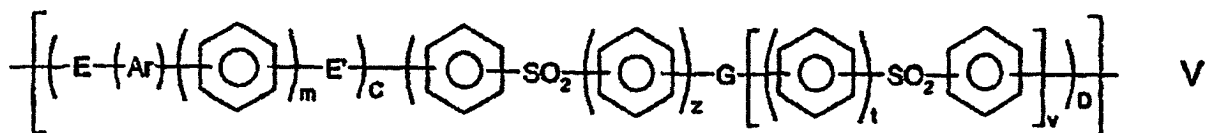
[0028] Vorzugsweise umfasst die polymere Kette des ersten Materials keine -S-Gruppe. Vorzugsweise stellt G eine direkte Bindung dar.

[0029] Geeigneter Weise stellt „a“ die Molprozent der Einheiten der Formel I in dem ersten polymeren Material dar, wobei geeigneter Weise jede Einheit I gleich ist; „b“ stellt die Molprozent der Einheiten der Formel II in dem Material dar, wobei geeigneter Weise jede Einheit II die gleiche ist; und „c“ stellt die Molprozent der Einheiten der Formel III in dem Material dar, wobei geeigneter Weise jede Einheit III die gleiche ist. Vorzugsweise liegt a in dem Bereich von 45-100, mehr bevorzugt in dem Bereich von 45-55, insbesondere in dem Bereich von 48-52. Vorzugsweise liegt die Summe von b und c in dem Bereich von 0-55, mehr bevorzugt in dem Bereich von 45-55, insbesondere in dem Bereich von 48-52. Vorzugsweise liegt das Verhältnis von a zu der Summe von b und c in dem Bereich von 0,9 bis 1,1 und mehr bevorzugt ist es ungefähr 1. Geeigneter Weise beträgt die Summe aus a, b und c wenigstens 90, vorzugsweise wenigstens 95, mehr bevorzugt wenigstens 99, insbesondere ungefähr 100. Vorzugsweise besteht das erste polymere Material im Wesentlichen aus den Gruppen I, II und/oder III.

[0030] Das erste polymere Material kann ein Homopolymer mit einer sich wiederholenden Einheit der allgemeinen Formel:

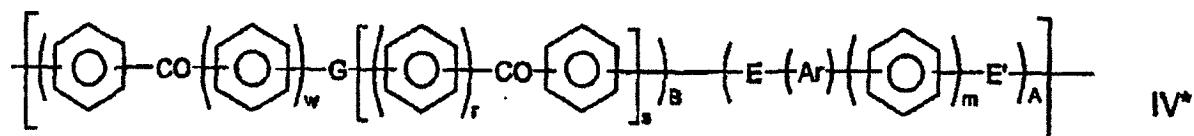


oder ein Homopolymer mit einer sich wiederholenden Einheit der allgemeinen Formel V:

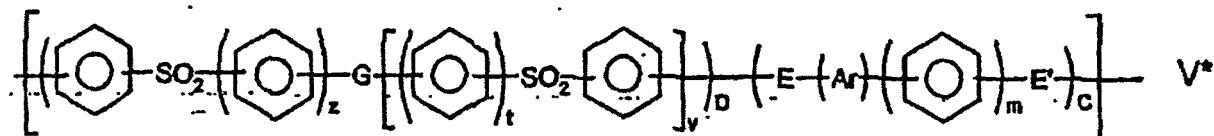


oder ein Zufalls- oder Blockcopolymer aus wenigstens zwei unterschiedlichen Einheiten von IV und/oder V sein, unter der Voraussetzung, dass die sich wiederholenden Einheiten (oder Teile der sich wiederholenden Einheiten) funktionalisiert sind, um Ionenaustauschpositionen bereit zu stellen; wobei A, B, C und D unabhängig voneinander 0 oder 1 darstellen und E, E', G, Ar, m, r, s, t, v, w und z so sind, wie es in jeglicher Aussage hierin beschrieben wird.

[0031] Als eine Alternative zu einem Polymer, das die oben diskutierten Einheiten IV und/oder V umfasst, kann das erste polymere Material ein Homopolymer mit einer sich wiederholenden Einheit der allgemeinen Formel:



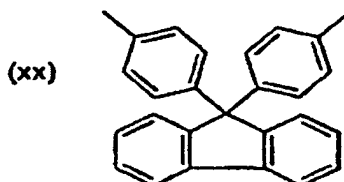
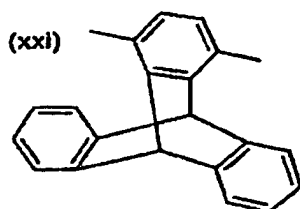
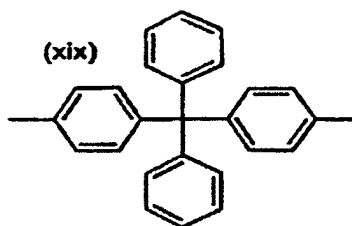
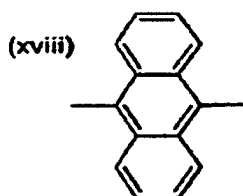
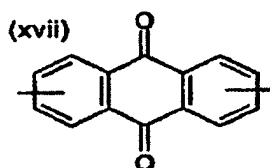
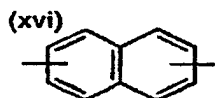
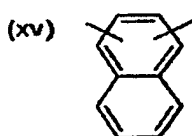
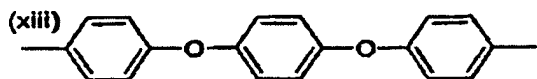
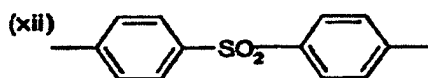
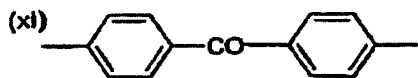
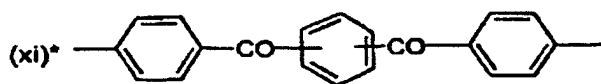
oder ein Homopolymer mit einer sich wiederholenden Einheit der allgemeinen Formel:



oder ein Zufalls- oder Blockcopolymer aus wenigstens zwei unterschiedlichen Einheiten von IV* und/oder V* sein, unter der Voraussetzung, dass die sich wiederholenden Einheiten (oder Teile der sich wiederholenden Einheiten) funktionalisiert sind, um Ionenaustauschpositionen bereit zu stellen, wobei A, B, C und D unabhängig 0 oder 1 darstellen und E, E' G, Ar, m, r, s, t, v, w und z so sind, wie es in jeglicher Aussage hierin beschrieben wird.

[0032] Vorzugsweise liegt m in dem Bereich von 0-3, mehr bevorzugt 0-2, insbesondere 0-1. Vorzugsweise liegt r in dem Bereich von 0-3, mehr bevorzugt 0-2, insbesondere 0-1. Vorzugsweise liegt t in dem Bereich von 0-3, mehr bevorzugt 0-2, insbesondere 0-1. Vorzugsweise ist s gleich 0 oder 1. Vorzugsweise ist v gleich 0 oder 1. Vorzugsweise ist w gleich 0 oder 1. Vorzugsweise ist z gleich 0 oder 1.

[0033] Vorzugsweise wird Ar aus den folgenden Gruppen (xi)* und (xi)-(xxi) ausgewählt:



[0034] In (xi)* kann das mittlere Phenyl 1,4- oder 1,3-substituiert sein.

[0035] Vorzugsweise wird (xv) aus einer 1,2-, 1,3- oder einer 1,5-Gruppe ausgewählt, (xvi) wird aus einer 1,6-, 2,3-, 2,6- oder einer 2,7-Gruppe ausgewählt; und (xvii) wird aus einer 1,2-, 1,4-, 1,5-, 1,8- oder einer 2,6-Gruppe ausgewählt.

[0036] So wie es oben beschrieben wird, ist das erste ionenleitende, polymere Material kristallin oder kristallisierbar.

[0037] Es sei denn, es wird anderweitig in dieser Beschreibung genannt, erstreckt sich ein Bezugnahme auf ein kristallines Material auf jegliches Material mit wenigstens etwas Kristallinität.

[0038] Die Existenz und/oder das Ausmaß einer Kristallinität (Kristallstruktur) in einem Polymer wird vorzugsweise durch eine Weitwinkel-Röntgenstreuung gemessen, wie es zum Beispiel von Blundell und Osborn (Polymer 24, 953, 1983) beschrieben wird. Alternativ dazu könnte eine differenziell abtastende Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) verwendet werden, um die Kristallinität zu untersuchen. Der Grad der Kristallinität in dem ersten polymeren Material kann bei 0 % (z. B. wenn das Material amorph oder kristallisierbar ist) liegen oder der Grad der Kristallinität kann wenigstens 0,5 % betragen, geeigneter Weise wenigstens 1 %, vorzugsweise wenigstens 5 Gewichtsprozentanteile, wenn er geeigneter Weise wie durch Blundell und Osborn beschrieben gemessen wird. Der Grad der Kristallinität in dem ersten polymeren Material kann weniger

als 20 % betragen.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erste ionenleitende, polymere Material kristallin oder kristallisierbar und es wird in Schritt (ii) eine Lösungsmittelformulierung ausgewählt, die das erste polymere Material auflösen kann und dessen Kristallinität erhöhen kann. In diesem Fall ist es möglich, vorteilhaft die Eigenschaften der polymeren Materialien für ionenleitende Membranen durch die Auswahl geeigneter Lösungsmittel zum Giessen anzupassen, um dadurch Membranen mit verbesserten Eigenschaften im Vergleich zu Materialien herzustellen, die unter Verwendung von Verfahren, die im Stand der Technik beschrieben werden, gegossen werden. Zudem kann im Vergleich zu bekannten Prozessen die Verbesserung der Eigenschaften ohne jeglichen zusätzlichen Behandlungsschritt erreicht werden.

[0040] Der Unterschied zwischen dem Grad der Kristallinität (%), der geeigneter Weise wie oben beschrieben gemessen wird, in dem gebildeten polymeren Material und dem Grad der Kristallinität (%) in dem ersten ionenleitenden, polymeren Material vor dem Auflösen in der Lösungsmittelformulierung beträgt geeigneter Weise wenigstens 0,1 %, vorzugsweise wenigstens 0,3 %, mehr bevorzugt wenigstens 0,4 %, insbesondere wenigstens 0,5 %. In einigen Fällen kann der Unterschied 1 %, 2 % oder sogar 5 % betragen.

[0041] Der Unterschied zwischen dem Grad der Kristallinität (%) in dem gebildeten polymeren Material und dem Grad der Kristallinität (%) eines Materials, das in identischer Weise wie das gebildete Material hergestellt wurde, außer dass eine Lösungsmittelformulierung, die zum Beispiel NMP umfasst, verwendet wird, die während sie in der Lage ist, das erste polymere Material aufzulösen, nicht in der Lage ist, dessen Kristallinität zu erhöhen, kann wenigstens 0,1 %, vorzugsweise wenigstens 0,4 %, mehr bevorzugt wenigstens 1 %, insbesondere wenigstens 3 % betragen.

[0042] Der Unterschied zwischen der Empfindlichkeit (oder Wasseraufnahme) (%) des geformten polymeren Materials im Vergleich zu einem Material, das in einer zu dem geformten polymeren Material identischen Weise hergestellt wird, außer dass eine Lösungsmittelformulierung (zum Beispiel NMP) verwendet wird, die, während sie in der Lage ist, das erste polymere Material aufzulösen, nicht in der Lage ist, dessen Kristallinität zu erhöhen, kann wenigstens 20 %, vorzugsweise wenigstens 40 %, mehr bevorzugt wenigstens 60 %, insbesondere wenigstens 80 % betragen.

[0043] Ein erstes polymeres Material mit wenigstens etwas Kristallinität oder das kristallisierbar ist, kann aus einer Anzahl sich wiederholender Einheiten hergestellt werden, von denen einige kristallisierbar sind oder eine gewisse Kristallinität aufweisen und von denen einige amorph sein können. Zum Beispiel werden sich wiederholende Einheiten, die mit Ionenaustauschpositionen, zum Beispiel Sulfonatgruppen, bereit gestellt werden, dahingehend tendieren, amorph zu sein, wie auch sich wiederholende Einheiten, die sperrige Gruppen oder $-SO_2-$ umfassen. Sich wiederholende Einheiten, die kristallin oder kristallisierbar sind, umfassen geeigneter Weise Gruppen, die durch Ethereinheiten in einem Polyetherketonkristallgitter ausgetauscht werden können. Ketoneinheiten und/oder -S-Einheiten können ausgetauscht werden und können daher Komponenten von kristallinen oder kristallisierbaren Einheiten sein.

[0044] Das erste ionenleitende, polymere Material umfasst vorzugsweise eine erste kristalline oder kristallisierbare sich wiederholende Einheit, die geeigneter Weise Phenylgruppen umfasst, die durch $-CO-$ und/oder $-Q-$ Gruppen verbunden sind, wobei Q- gleich $-O-$ oder $-S-$ darstellt, nicht aber $-SO_2-$ und/oder irgendwelche Gruppen umfasst, deren Form und/oder Konformation mit der kristallinen Konformation inkompatibel ist, die durch die Polyetherketoneinheiten angenommen wird. Das erste polymere Material kann zusätzlich eine zweite ionenleitende sich wiederholende Einheit mit Phenylgruppen, Carbonyl- oder Sulfongruppen und Ether- oder Thioethergruppen in dem Polymergrundgerüst umfassen. Solch eine Einheit kann funktionalisiert sein, um Ionenaustauschpositionen bereit zu stellen und wird daher geeigneter Weise amorph sein. Optional kann das erste polymere Material eine dritte amorphe sich wiederholende Einheit umfassen, die nicht funktionalisiert ist, um Ionenaustauschpositionen bereit zu stellen, die aber amorph ist. Die dritte sich wiederholende Einheit kann $-SO_2-$ und/oder jegliche Gruppen umfassen, deren Form und/oder Konformation mit der kristallinen Konformation inkompatibel ist, die durch die Polyetherketoneinheiten angenommen wird.

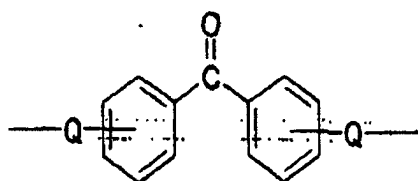
[0045] Ein erstes kristallines oder kristallisierbares, ionenleitendes, polymere Material kann die oben beschriebenen Gruppen I, II und/oder III unter der Voraussetzung umfassen, dass das Material kristalline oder kristallisierbare Einheiten umfasst. Das erste polymere Material kann ein Homopolymer oder Copolymer sein, das die oben beschriebenen Einheiten IV, V, IV*, V* umfasst, unter der Voraussetzung, dass die jeweiligen sich wiederholenden Einheiten (oder Teile der sich wiederholenden Einheiten) des Materials kristallin oder kristallisierbar sind und andere sich wiederholende Einheiten (oder Teile von sich wiederholenden Einheiten) funktio-

nalisiert sind, um Ionenaustauschpositionen bereit zu stellen.

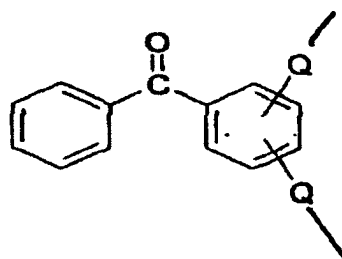
[0046] Das erste ionenleitende, polymere Material kann das Folgende umfassen:

- Eine erste genannte kristalline oder kristallisierbare Einheit, die die allgemeine Formel IV, IV*, V oder V* aufweist, so wie sie oben beschrieben wird, unter der Voraussetzung, dass die Einheit kristallin oder kristallisierbar ist. Um kristallin oder kristallisierbar zu sein, umfasst die erste Einheit keine Ar-Gruppen der Formeln (ii), (viii), (ix) oder (x). Mehr bevorzugt kann sie auch keine Ar-Gruppe der Formeln (v), (iv) oder (vii) umfassen. Bevorzugte Ar-Gruppen bestehen aus einer oder mehreren Phenylgruppen optional in Kombination mit einer oder mehreren Carbonyl- und/oder Ethergruppen.
- Eine zweite genannte Ionenaustauscheinheit der Formel IV, V, IV* oder V*, so wie sie oben beschrieben wird, wobei die Ionenaustauscheinheit Ionenaustauschpositionen umfasst.
- Eine dritte genannte amorphe Einheit, die die allgemeine Formel IV, IV*, V oder V* aufweist, jedoch unter der Voraussetzung, dass die Einheit wenigstens einige Gruppen umfasst, deren Form und/oder Konformation mit der kristallinen Konformation der ersten kristallinen Einheit inkompatibel ist, so dass die dritte Einheit amorph ist. Vorzugsweise umfasst die dritte Einheit eine $-SO_2$ -Gruppe, eine sperrige Gruppe und/oder eine Gruppe der Formel $-Q-Z-Q-$, worin Z eine aromatische Gruppe enthaltende Gruppe darstellt und Q so wie es oben beschrieben wird ist, worin die Einheit der Formel $-Q-Z-Q-$ entlang einer gedachten Linie, die durch die 2-Q-Gruppen geht, nicht symmetrisch ist, jedoch unter der Voraussetzung, dass die Einheit nicht aus Dihydroxybenzophenon abgeleitet ist, das mit zwei Gruppen Q an den 4- und 4'-Positionen substituiert ist (da solch ein Benzophenon in der Weise einer symmetrischen Gruppe durch die Carbonylgruppe wirkt, die im Wesentlichen zu einer Ethergruppe ähnlich ist, was es der Carbonylgruppe erlaubt, gegen eine Ethergruppe in einer Polyaryletherketonkristallstruktur ausgetauscht zu werden).

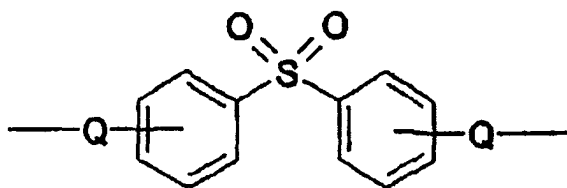
[0047] Beispiele der Einheiten der Formel $-Q-Z-Q-$ (insbesondere, wenn Q gleich $-O-$ ist) sind die Folgenden:



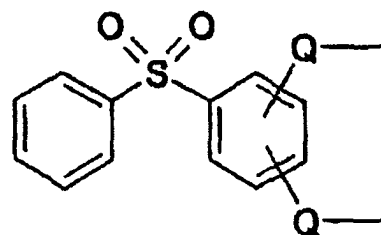
alle Isomere, nicht aber das 4,4'-Isomer



alle Isomere



alle Isomere einschließlich dem 4,4'-Isomer



alle Isomere

[0048] Eine bevorzugte Klasse der ersten polymeren Materialien kann wenigstens einige Ketongruppen in der polymeren Kette umfassen. In solch einer bevorzugten Klasse umfasst das Polymer vorzugsweise nicht nur $-O-$ und $-SO_2$ -Gruppen zwischen Aryl (oder anderen ungesättigten) Gruppen in der polymeren Kette. Somit besteht in diesem Fall geeigneter Weise ein Polymer des ersten Aspekts nicht nur aus Gruppen der Formel III, sondern umfasst auch Gruppen der Formeln I und/oder II.

[0049] Eine bevorzugte Klasse der ersten polymeren Materialien umfasst keine Gruppen der Formel III, sondern umfasst geeigneter Weise nur Gruppen der Formeln I und/oder II. Wenn das erste polymere Material ein Homopolymer oder Zufalls- oder Blockcopolymer ist, wie es beschrieben wurde, dann umfasst das Homopolymer oder Copolymer geeigneter Weise eine sich wiederholende Einheit der allgemeinen Formel IV. Solch ein Polymer kann in einigen Ausführungsformen keine sich wiederholenden Einheit der allgemeinen Formel V umfassen.

[0050] Geeignete Ar-Gruppen sind die Gruppen (i)*, (i), (ii), (iv) und (v) und von diesen sind die Gruppen (i)*,

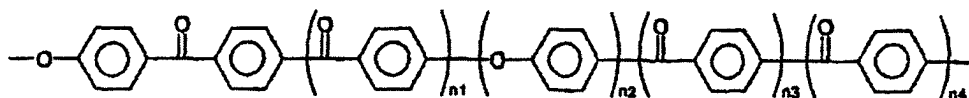
(i), (ii) und (iv) bevorzugt. Bevorzugte Ar-Gruppen sind die Gruppen (xi)*, (xi), (xii), (xiv), (xv) und (xvi), und von diesen Gruppen sind insbesondere die Gruppen (xi)*, (xi), (xii), (xii) und (xiv) bevorzugt. Eine andere bevorzugte Gruppe ist die Gruppe (v), insbesondere die Gruppe (xvi). Insbesondere in Bezug auf die alternativen ersten polymeren Materialien, die die Einheiten IV* und/oder V* umfassen; sind bevorzugte Ar-Gruppen (v) und insbesondere (xvi).

[0051] Die erste kristalline oder kristallisierbare Einheit umfasst vorzugsweise nur Phenylgruppen, die durch -CO- und -O- verbunden sind.

[0052] Die zweite Ionenaustauscheinheit umfasst vorzugsweise eine Einheit, die vor der Funktionalisierung mit Ionenaustauschpositionen (z. B. vor der Sulfonierung) reich an Elektronen und nicht relativ deaktiviert ist. Beispiele umfassen -Q-Phenyl-Q-, -Q-Biphenyl-Q- und -Q-Naphtalen-Q-, worin Q ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, insbesondere ein Sauerstoffatom, darstellt. Solche Einheiten können mit Ionenaustauschpositionen unter relativ milden Bedingungen bereit gestellt werden (z. B. sulfoniert werden), wie es in den Beispielen hier nach beschrieben wird. Unter den gleichen Bedingungen werden die ersten Einheiten nicht mit Ionenaustauschpositionen ausgestattet (z. B. sulfoniert). Somit sind geeigneter Weise bis zu 100 Molprozent der Phenylgruppen in der zweiten Ionenaustauscheinheit sulfoniert.

[0053] Die optionale dritte Einheit umfasst vorzugsweise Phenylgruppen, die durch -CO-, -SO₂-, -O- und/oder -S- verbunden sind, aber unter der Voraussetzung, dass die dritte Einheit nicht mit Ionenaustauschpositionen unter den relativ milden Bedingungen ausgestattet wird (z. B. sulfoniert wird), bei denen die zweite Einheit funktionalisiert wird (d. h., die dritte Einheit ist im Vergleich zur zweiten Einheit vor deren Funktionalisierung, so wie sie beschrieben wird, weniger leicht mit Ionenaustauschpositionen auszustatten) und unter der Voraussetzung, dass die dritte Einheit amorph ist.

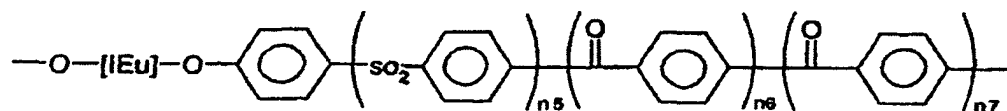
[0054] Die erste kristalline oder kristallisierbare Einheit, die oben beschrieben wird, kann Phenylgruppen umfassen, die durch Ether- und Ketongruppen verbunden sind. Die Einheit kann eine sich wiederholende Einheit der Formel:



XVI

sein, worin n₁, n₂, n₃ und n₄ unabhängig voneinander 0 oder 1 unter der Voraussetzung darstellen, dass die Summe aus n₁, n₂, n₃ und n₄ wenigstens 2 beträgt, und dass, wenn n₂ gleich 1 ist, wenigstens einer aus n₃ und n₄ gleich 1 ist. Bevorzugte erste Einheiten sind: Ether – Phenyl – Keton – Phenyl – Ether – Phenyl – Keton – Phenyl (d. h. n₁ = 0, n₂ = 1, n₃ = 1, n₄ = 0), Ether – Phenyl – Keton – Phenyl – Keton – Phenyl – Ether – Phenyl – Keton – Phenyl – Keton – Phenyl (d. h., n₁ = n₂ = n₃ = n₄ = 1) und Ether – Phenyl – Keton – Phenyl – Ether – Phenyl – Keton – Phenyl – Keton – Phenyl – Keton – Phenyl (d. h., n₁ = 0, n₂ = n₃ = n₄ = 1).

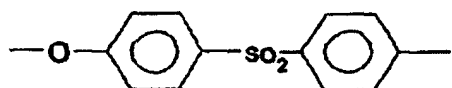
[0055] Die zweite ionenaustauschende Einheit kann die folgende Formel aufweisen:



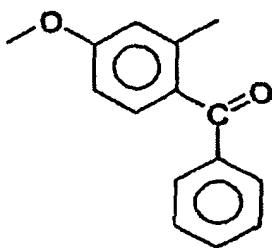
XVII

worin IEu sich auf eine Einheit bezieht, die Ionenaustauschpositionen umfasst (die z. B. sulfoniert ist) und n⁵, n⁶ und n⁷ stellen unter der Voraussetzung, dass die Summe aus n⁵, n⁶ und n⁷ wenigstens 1 ist, 0 oder 1 dar. Vorzugsweise ist IEu eine Phenyl-, eine Biphenyl oder eine disubstituierte Naphtalingruppe, die mit Ionenaustauschpositionen ausgestattet ist. Bevorzugte zweite Einheiten sind: – Ether – IEu – Ether – Phenyl – Sulfon – Phenyl – (d. h. n⁵ ist 1, n⁶ = n⁷ = 0), – Ether – IEu – Ether – Phenyl – Keton – Phenyl – (d. h. n⁵ = 0, n⁶ = 1, n⁷ = 0) und – Ether – IEu – Ether – Phenyl – Keton – Phenyl – Keton (d. h. n⁵ = 0, n⁶ = n⁷ = 1), worin IEu jegliche der oben beschriebenen Gruppen darstellt.

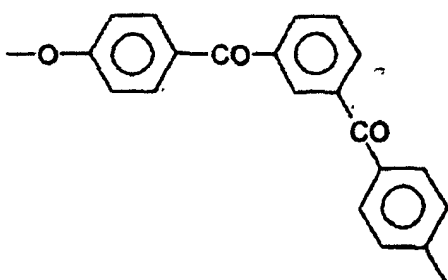
[0056] Bevorzugte optionale dritte Einheiten haben die allgemeine Formel -O-Ph-(SO₂-PH)_{n⁸}-(CO-Ph)_{n⁹}-[AMOR]- XVIII worin n⁸ gleich 0 oder 1 ist, n⁹ gleich 0, 1 oder 2 ist und AMOR eine amorphe Einheit darstellt, zum Beispiel mit der folgenden Formel:



IXX



XX



XXI

[0057] Die Phenylgruppen der dritten Einheit der Formel XVIII können durch die gezeigten Gruppen 1,3- oder 1,4-substituiert sein. Vorzugsweise sind sie 1,4-substituiert.

[0058] Bevorzugte dritte Einheiten sind: Ether – Phenyl – Sulfon – Phenyl – AMOR – (d. h. n^8 gleich 1, n^9 gleich 0 in der Formel XVIII), – Ether – Phenyl – Keton – Phenyl – Keton – AMOR – (d. h. n^8 gleich 0, n^9 gleich 2), – Ether – Phenyl – Keton – Phenyl – AMOR – (d. h. n^8 gleich 0, n^9 gleich 1), worin AMOR die Gruppen IXX, XX oder XXI, insbesondere IXX oder XX darstellt.

[0059] Copolymere können mit einer oder mehreren ersten sich wiederholenden Einheiten und einer oder mehreren sich wiederholenden zweiten Einheiten hergestellt werden.

[0060] Wenn das erste polymere Material ein Copolymer ist, so wie es beschrieben wird, dann können die Molprozent der Komonomereinheiten, zum Beispiel der ersten und zweiten sich wiederholenden, oben beschriebenen Einheiten, variiert werden, um die Löslichkeit des Materials in den Lösungsmittelformulierungen zu variieren, die bei der Herstellung des geformten polymeren Materials verwendet werden können und/oder in anderen Lösungsmitteln, insbesondere Wasser. Auch die Molprozent der Komonomereinheiten können variiert werden, um den Grad der Kristallinität und/oder Kristallisierbarkeit zu variieren. Für Homopolymere kann der Grad der Kristallinität und/oder der Kristallisierbarkeit durch den Grad der Funktionalisierung mit Ionenaustauschpositiven bestimmt werden.

[0061] Wenn eine Phenylgruppe sulfoniert ist, kann sie nur monosulfoniert sein und dies ist bevorzugt. Jedoch ist es in einigen Situationen möglich, eine Bi- oder Mehrfachsulfonierung durchzuführen.

[0062] Geeigneter Weise stellt „A^{***}“ die Molprozent der ersten kristallinen oder kristallisierbaren Einheiten in dem ersten ionenleitenden, polymeren Material dar; „B^{***}“ stellt die Molprozent der zweiten Ionenaustauscheinheiten dar; und „C^{***}“ stellt die Molprozent der dritten amorphen Einheiten dar.

[0063] A^{*} ist vorzugsweise wenigstens 5 und kann wenigstens 10 sein. Es ist vorzugsweise weniger als 70, mehr bevorzugt weniger als 60, insbesondere bevorzugt weniger als 40. B^{*} ist geeigneter Weise wenigstens 10, vorzugsweise wenigstens 20, mehr bevorzugt wenigstens 30. Es ist vorzugsweise weniger als 70, mehr bevorzugt weniger als 60, insbesondere weniger als 50. C^{*} ist geeigneter Weise wenigstens 50, vorzugsweise wenigstens 10, mehr bevorzugt wenigstens 20, insbesondere wenigstens 30. Es kann weniger als 80, vorzugs-

weise weniger als 70 sein.

[0064] Die Glasübergangstemperatur (T_g) des ersten ionenleitenden, polymeren Materials kann wenigstens 144 °C betragen, geeigneter Weise wenigstens 150 °C, vorzugsweise wenigstens 154 °C, mehr bevorzugt wenigstens 160 °C, insbesondere wenigstens 164 °C. In einigen Fällen kann die T_g wenigstens 170 °C oder wenigstens 190 °C oder mehr als 250 °C oder sogar 300 °C betragen.

[0065] Das erste polymere Material kann eine inhärente Viskosität (IV) von wenigstens 0,1, geeigneter Weise wenigstens 0,3, vorzugsweise wenigstens 0,4, mehr bevorzugt wenigstens 0,6, insbesondere wenigstens 0,7 (was mit einer reduzierten Viskosität (RV) von wenigstens 0,8 korrespondiert) aufweisen, wobei die RV bei 25 °C mit einer Lösung des Polymers in konzentrierter Schwefelsäure mit einer Dichte von 1,84 gcm⁻³ gemessen wird, wobei die Lösung 1 g des Polymers pro 100 cm⁻³ der Lösung enthält. IV wird bei 25 °C in einer Lösung des Polymers in konzentrierter Schwefelsäure mit einer Dichte von 1,84 gcm⁻³ gemessen wird, wobei die Lösung 0,1 g des Polymers pro 100 cm⁻³ der Lösung enthält. Beide Messungen von sowohl RV wie auch IV setzen geeigneter Weise ein Viskosimeter mit einer Lösungsmittelflusszeit von ungefähr 2 Minuten ein.

[0066] Das Equivalentgewicht (EG) des ionenleitenden, polymeren Materials beträgt vorzugsweise weniger als 850 g/Mol, mehr bevorzugt vorzugsweise weniger als 800 g/Mol, insbesondere weniger als 750 g/Mol. Das EG kann größer als 300, 400 oder 500 g/Mol sein.

[0067] Die Aufnahme von kochendem Wassers durch das ionenleitende, polymere Material, die wie es hier nach beschrieben wird gemessen wird, beträgt geeigneter Weise weniger als 350 %, vorzugsweise weniger als 300 %, mehr bevorzugt weniger als 250 %.

[0068] Der Hauptspitzenwert der Schmelzendothe (Tm) für das erste polymere Material kann wenigstens 300 °C betragen.

[0069] Wenn das erste polymere Material wenigstens etwas Kristallinität aufweist oder kristallisierbar ist, umfasst die Lösungsmittelformulierung, die in Schritt (II) des Verfahrens ausgewählt wird, geeigneter Weise einen genannten zweiten Lösungsmittelanteil, der dahingehend angepasst ist, die Kristallinität des ersten polymeren Materials zu erhöhen und geeigneter Weise in der Lage ist, dieses unabhängig von der Gegenwart des ersten Lösungsmittelanteils zu tun. Zum Beispiel kann das erste polymere Material in fester Form in den zweiten Lösungsmittelanteil eingetaucht werden, worauf hin sich dessen Kristallinität nach einer Weile erhöhen kann. Wasser in der Lösungsmittelformulierung wird in geeigneter Weise angepasst, um die Fähigkeit der Lösungsmittelformulierung zu verbessern, das erste polymere Material im Vergleich zu einem Fall zu lösen, bei dem die Lösungsmittelformulierung nur den zweiten Lösungsmittelanteil umfasst. Wasser ist jedoch nicht dahingehend angepasst, die Kristallinität des ersten polymeren Materials in der Weise anzupassen, wie es für den zweiten Lösungsmittelanteil beschrieben wird.

[0070] Die Lösungsmittelformulierung kann zudem weitere Lösungsmittelanteile umfassen. Zum Beispiel kann sie einen dritten (und möglicherweise andere) Lösungsmittelanteil(e) umfassen, der jegliches Merkmal des zweiten Lösungsmittelanteils haben kann. Vorzugsweise umfasst die Lösungsmittelformulierung jedoch nur ein einzelnes Lösungsmittel, das dahingehend angepasst ist, um die Kristallinität, so wie es beschrieben wird, zu erhöhen.

[0071] Die Verbundformulierung kann einen vierten Lösungsmittelanteil umfassen. Ein genannter vierter Lösungsmittelanteil kann ein Teil der Verbundformulierung sein, in der das erste ionenleitende, polymere Material aufgelöst ist, oder er kann zu der Verbundformulierung hinzu gegeben werden, nachdem das erste ionenleitende, polymere Material darin aufgelöst worden ist. Der vierte Lösungsmittelanteil wird geeigneter Weise so ausgewählt, die Bildung und/oder die Eigenschaften des geformten polymeren Materials zu optimieren. Zum Beispiel kann er, wenn das geformte polymere Material ein Film ist, die Bildung eines einheitlichen glatten Films optimieren. Das vierte Lösungsmittel kann eine weichmachende Wirkung aufweisen. Beispiele von geeigneten vierten Anteilen sind NMP und Dimehtylacetamid (DMAC).

[0072] Die Identität der Lösungsmittelformulierung, die der Identität und/oder relativen Mengen der ersten und zweiten Lösungsmittelanteile, die Temperatur und/oder der Druck, bei dem das erste polymere Material in der Lösungsmittelformulierung aufgelöst wird und/oder die Menge des ersten aufzulösenden polymeren Materials kann gemäß der Identität des ersten polymeren Materials und/oder (für kristalline oder kristallisierbare Materialien) dem Grad von dessen inhärenter Kristallinität vor dem Auflösen und/oder nach dem Ausmaß, in dem es erwünscht ist, dessen Grad an Kristallinität zu erhöhen, ausgewählt werden.

[0073] Wenn zum Beispiel ein ausgewähltes erstes polymeres Material eine relativ geringe inhärente Löslichkeit in dem zweiten Lösungsmittelanteil aufweist, dann kann mehr von dem ersten Lösungsmittelanteil in der Lösungsmittelformulierung mit umfasst sein, um eine zufrieden stellende Konzentration des ersten polymeren Materials bereit zu stellen, das in der Lösungsmittelformulierung aufgelöst ist. Wenn zum Beispiel das erste polymere Material ein amorphes (optional kristallisierbar ist) Polymer ist, dann kann die Löslichkeit in dem zweiten Lösungsmittelanteil höher sein (im Vergleich zu einem ähnlichen polymeren Material mit einem höheren Grad an Kristallinität), und dem entsprechend kann es möglich sein, eine größere Menge des zweiten Lösungsmittelanteils in die Formulierung aufzunehmen, und das Vorhandensein einer solchen größeren Menge kann es erleichtern, einen relativ großen Unterschied in der Kristallinität des geformten polymeren Materials im Vergleich zu der des ersten polymeren Materials zu erhalten, wenn das erste polymere Material kristallin/kristallisierbar ist. Auch in allgemeinen Begriffen kann das Verhältnis der Mengen der ersten und der zweiten Lösungsmittelanteile variiert werden, um es den ersten polymeren Materialien mit einem Bereich an Kristallinitäten zu ermöglichen, in der Lösungsmittelformulierung aufgelöst zu werden.

[0074] Das Verhältnis des Volumens des ersten Lösungsmittelanteils zu dem Volumen des zweiten Lösungsmittelanteils in der Lösungsmittelformulierung liegt geeigneter Weise in dem Bereich von 0,2-5, vorzugsweise in dem Bereich von 0,4-2,0, insbesondere in dem Bereich von 0,5-1,5.

[0075] Die % V/V (Volumenprozent) des ersten Lösungsmittelanteils in der Lösungsmittelformulierung betragen vorzugsweise wenigstens 10 % V/V, mehr bevorzugt wenigstens 20 % V/V. In einigen Ausführungsformen können die % V/V wenigstens 30 % V/V betragen. Geeigneter Weise betragen die % V/V weniger als 90 % V/V, vorzugsweise weniger als 80 % V/V, mehr bevorzugt weniger als 70 % V/V, insbesondere weniger als 65 % V/V. In einigen Fällen können die % V/V weniger als 60 % V/V betragen.

[0076] Die % V/V des zweiten Lösungsmittelanteils liegen geeigneter Weise bei wenigstens 10 % V/V, vorzugsweise wenigstens 25 % V/V, mehr bevorzugt wenigstens 35 % V/V, insbesondere wenigstens 40 % V/V.

[0077] Die Lösungsmittelformulierung kann 0 bis 30 % V/V, vorzugsweise 0 bis 25 % V/V eines dritten Lösungsmittelanteils umfassen.

[0078] Wenn die Verbundformulierung einen vierten Lösungsmittelanteil umfasst, können die % V/V des vierten Lösungsmittelanteils in der Verbundformulierung in dem Bereich von 0 bis 10 % V/V, vorzugsweise 0 bis 7,5 % V/V, insbesondere 0 bis 5 % V/V liegen.

[0079] Vorzugsweise umfasst die Verbundformulierung 10 % V/V oder weniger, mehr bevorzugt 7,5 % oder weniger, insbesondere 5 % oder weniger MMP.

[0080] In dem Verfahren kann die Verbundformulierung andere aufgelöste oder dispergierte Komponenten umfassen. Zum Beispiel kann das erste polymere Material zusammen mit einem oder mehreren anderen polymeren Materialien in der Lösungsmittelformulierung aufgelöst werden, um die Verbundformulierung herzustellen. Das eine oder die mehreren anderen polymeren Materialien können aus ionenleitenden, polymeren Materialien ausgewählt werden, die amorph oder kristallin/kristallisierbar sein können und jegliches Merkmal des ersten ionenleitenden, polymeren Materials aufweisen können, das beschrieben wird, oder sie können nicht leitende, polymere Materialien und/oder amorphe polymere Materialien sein. Geeigneter Weise bestehen wenigstens 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise wenigstens 70 Gewichtsprozent, mehr bevorzugt wenigstens 85 Gewichtsprozent, insbesondere wenigstens 95 Gewichtsprozent der Gesamtmenge der polymeren Materialien, die in der Lösungsmittelformulierung aufgelöst werden, um die Verbundformulierung herzustellen, aus dem ersten ionenleitenden, polymeren Material besteht. Vorzugsweise ist das einzige ionenleitende, polymere Material (vorzugsweise das einzige polymere Material), das in der Lösungsmittelformulierung aufgelöst wird, das erste polymere Material.

[0081] Die gewünschte Form des geformten polymeren Materials ist vorzugsweise eine vorbestimmte Form, geeigneter Weise mit einer vorbestimmten Gestalt. Die gewünschte Form umfasst vorzugsweise einen Teil einer ionenleitenden Komponente, zum Beispiel eine ionenleitende Membran oder Elektrode, zum Beispiel eine Gasdiffusionselektrode einer Brennstoffzelle. Das erste polymere Material wird vorzugsweise in die gewünschte Form in einem Verfahren geformt, das den Schritt des Gießens des ersten polymeren Materials in der Lösungsmittelformulierung umfasst.

[0082] Es kann in dem Verfahren eine Membran, die das geformte polymere Material umfasst, vorzugsweise im Wesentlichen daraus besteht, hergestellt werden. In diesem Fall umfasst die Membran daher ein einheitli-

ches Material, das zum Beispiel eine PEM, eine Brennstoffzelle oder eine Elektrolysevorrichtung definieren kann. In einem anschließenden Schritt kann ein katalytisches Material mit der Membran auf beiden Seiten davon in Kontakt gebracht werden. Alternativ dazu kann das geformte polymere Material ein Teil einer Verbundmembran, zum Beispiel einer ionenleitenden Verbundmembran, sein.

[0083] In dem Verfahren kann das geformte polymere Material mit einem Verbundmembranmaterial assoziiert sein, um eine Verbundmembran durch eine Vielzahl von Möglichkeiten zu formen. Zum Beispiel kann das geformte polymere Material in der Form eines nicht gestützten, leitenden Polymerfilms mit dem Verbundmembranmaterial in Kontakt gebracht werden, zum Beispiel laminiert werden. Alternativ dazu (vorzugsweise) kann entweder das Verbundmembranmaterial oder das geformte polymere Material mit dem anderen aus entweder dem Verbundmembranmaterial oder dem geformten polymeren Material imprägniert werden.

[0084] Das Verbundmembranmaterial kann ein Stützmaterial zum Unterstützen des geformten polymeren Materials sein. In diesem Fall ist das Verbundmembranmaterial vorzugsweise stärker und/oder hat eine geringere Wasserabsorption im Vergleich zu dem geformten polymeren Material.

[0085] Alternativ dazu kann das geformte polymere Material ein Stützmaterial für das verbundene Membranmaterial sein.

[0086] Beispiele von Verbundmembranmaterialien umfassen:

(A) Materialien, die Polytetrafluorethylen umfassen oder vorzugsweise im Wesentlichen daraus bestehen, die geeigneter Weise als ein poröser Film bereit gestellt werden. Solch ein Stützmaterial kann so sein, wie es entsprechend der WO 97/25369 und der WO 86/28242 beschrieben wird, und die Inhalte der zuvor genannten Dokumente werden in Bezug auf das Polytetrafluorethylen hiermit durch Referenzieren aufgenommen; und an der Oberfläche modifiziertes Polytetrafluorethylen.

(B) Optional substituierte Polyolefine, insbesondere optional substituiertes Polypropylen- oder Polyethylen und Copolymere aus einem der zuvor genannten.

(C) Lyotrope flüssige, kristalline Polymere wie ein Polybenzazol (PBZ)- oder ein Polyamid (PAR oder Kevlar®)- Polymer. Bevorzugte Polybenzazopolymere umfassen Polybenzoxazol (PBO)-, Polybenzothiazol (PBT)- und Polybenzimidazol (PBI)-Polymere. Bevorzugte Polyamidpolymere umfassen Polyparaphenylenterephthalamid (PPTA)-Polymere. Strukturen der oben genannten Polymere werden in der Tabelle 4 der WO 99/10165 aufgelistet, deren Inhalte hiermit durch Bezugnahme aufgenommen werden.

(D) Polysulfon (PSU)-, Polyimid (PI)-, Polyphenylenoxid (PPO)-, Polyphenylensulphoxid (PPSO)-, Polyphenylensulphid (PPS)-, Polyphenylensulfidsulphon (PPS/SO₂)-, Polyparaphenylene (PPP)-, Polyphenylchinolalin (PPQ)-, Polyarylketon-, Polyethersulphon (PES)- und Polyetherketon- und Polyetheretherketonpolymere, zum Beispiel jeweils die PEK®-Polymere und PEEK®-Polymere von Victrex Plc.

(E) Polymere mit den Gruppen I, II und/oder III und/oder den bevorzugten sich wiederholende Einheiten IV, IV*, V und V*, wie sie oben für das erste polymere Material beschrieben werden, außer dass solche Polymere kristallisierbar, kristallin oder amorph sein können und nicht funktionalisiert sein müssen, um Ionenaustauschpositionen bereit zu stellen.

(F) Polymere, die in (E) beschrieben werden, wobei wenigstens einige Einheiten I, II und/oder III funktionalisiert sind, um Ionenaustauschpositionen bereit zu stellen, geeigneter Weise von einer solchen Art, die hierin unter Bezugnahme auf das erste polymere Material beschrieben wird.

(G) Polymere, die in (D) beschrieben werden, die funktionalisiert sind, insbesondere sulfoniert sind, um Ionenaustauschpositionen bereit zu stellen, wie es in der WO 99/10165 beschrieben wird.

(H) Perfluorierte Ionomere, zum Beispiel Carboxyl-, Phosphonyl- oder Sulphonyl-substituierte, perfluorierte Vinyl ether, wie sie in der WO 99/10165 beschrieben werden. Ein besonders bevorzugtes Beispiel ist NAFION (Markenname) – ein Perfluorsulphonationomer, das im Journal of Electrochemical Society, Bd. 132, S. 514- 515 (1985) beschrieben wird.

(I) Ionenleitende Polymere, die α,β,β -Trifluorstyrolmonomereinheiten umfassen, wie sie in der WO 97/25369 beschrieben werden.

(J) Ionenleitende Polymere, die Polystyrolsulphonsäure (PSSA)-, Polytrifluorstyrolsulphonsäure-, Polyvinylphosphonsäure (PVPA)-, Polyvinylcarbonsäure (PVCA)- und Polyvinylsulphonsäure (PVSA)-Polymere umfassen sowie Metallsalze davon.

[0087] Wenn das Verbundmembranmaterial kein ionenleitendes Material ist, fungiert es vorzugsweise als ein Träger für das geformte polymere Material.

[0088] Wenn das Verbundmembranmaterial mit dem geformten polymeren Material imprägniert wird, kann das Verbundmembranmaterial eine Fasergewebe- oder eine mikroporöse Membran sein. Wenn das Verbund-

membranmaterial ein Fasergewebe ist, dann kann das Verfahren einen Schritt des in Kontaktbringens des Fasergewebes mit der Verbundformulierung umfassen, um dieses Fasergewebe zu imprägnieren. Danach umfasst das Verfahren die Bereitstellung von Bedingungen zum Entfernen der Lösungsmittelformulierung, was das geformte polymere Material in den Poren der Faser zurücklässt.

[0089] Wenn das Verbundmembranmaterial ein kristallines oder kristallisierbares polymeres Material, zum Beispiel mit den Gruppen I, II und/oder III und/oder den bevorzugten sich wiederholenden Einheiten IV, IV*, V und V* ist, dann kann beim Kontakt mit der Verbundformulierung das Verbundmembranmaterial weicher werden und in einigen Fällen kann die Kristallinität des Materials erhöht werden.

[0090] Wenn das Verbundmembranmaterial eine mikroporöse Membran ist, kann das Verfahren den Schritt des in Kontaktbringens der mikroporösen Membran mit der Verbundformulierung umfassen, um die mikroporöse Membran zu imprägnieren. Danach umfasst das Verfahren die Bereitstellung von Bedingungen zum Entfernen der Lösungsmittelformulierung, was das geformte polymere Material in den Poren der mikroporösen Membran zurücklässt.

[0091] Wenn das Verbundmembranmaterial eine mikroporöse Membran ist, dann kann die Herstellung der Membran einen Schritt des in Kontaktbringens eines Verbundmembranmaterials mit einer Lösungsmittelformulierung umfassen, die ein solubilisierendes Lösungsmittel umfasst, das in einem Umfang das Verbundmembranmaterial solubilisiert. Anschließend umfasst das Verfahren vorzugsweise den Schritt des in Kontaktbringens des Verbundmembranmaterials mit einem zweiten, geeigneter Weise, wässrigen Phasenumkehrlösungsmittel, das so angeordnet ist, um eine Phasenumkehr zu bewirken, was dadurch dann resultiert, dass das Verbundmaterial porös gemacht wird.

[0092] Ein Beispiel einer Verbundmembran kann eine mikroporöse Membran aus Polyetherketon umfassen, die durch das Gießen einer Lösung aus Polyetherketon in Schwefelsäure gefolgt durch Phasenumkehr unter Verwendung eines wässrigen Lösungsmittels, insbesondere Wasser, hergestellt wird. Dann kann die mikroporöse Membran mit einer Verbundformulierung imprägniert werden, die zum Beispiel ein erstes ionenleitendes, polymeres Material in der Lösungsmittelformulierung umfasst, die zum Beispiel eine Mischung aus Aceton/Wasser umfasst. Vorteilhafter Weise kann die Lösungsmittelformulierung die Kristallinität des Polyetherketons erhöhen.

[0093] Nach dem Imprägnieren einer mikroporösen Membran wie es oben beschrieben wird, kann die Anordnung nachbehandelt werden, geeigneter Weise, um einen im Wesentlichen kontinuierlichen Film aus dem ersten ionenleitenden polymeren Material auf dem Verbundmembranmaterial herzustellen.

[0094] Wenn das Verbundmembranmaterial ein ionenleitendes Material ist, kann entweder das Verbundmembranmaterial oder das geformte polymere Material als ein Stützmaterial für das andere aus entweder dem gebildeten polymeren Material oder dem Membranmaterial fungieren.

[0095] Wenn das Verbundmembranmaterial oder das erste ionenleitende polymere Material als ein Träger für das andere dient, dann kann das Material, das das Stützmaterial bereit stellen soll, so mikroporös gemacht werden, wie es oben beschrieben wird, und das andere Material kann darin imprägniert werden.

[0096] Es können jegliche geeigneten Bedingungen zum Entfernen der Lösungsmittelformulierung in Schritt (v) des Verfahrens bereit gestellt werden. Einfacher Weise wird die Formulierung durch Verdampfen in einer Umgebung entfernt, die auf eine Temperatur von mehr als Umgebungstemperatur eingestellt wird, zum Beispiel auf eine Temperatur von wenigstens 50 °C und vorzugsweise wenigstens 150 °C.

[0097] Ein genanntes geformtes polymeres Material, wie es hierin beschrieben wird, kann in Brennstoffzellen verwendet werden (z. B. Wasserstoff-Brennstoffzellen oder direkte Methanol-Brennstoffzellen) oder Elektrolysevorrichtungen. Das geformte polymere Material kann auch bei der Filtration (als Teile der Filtrationsmembran), zum Beispiel bei der Ultrafiltration, Mikrofiltration oder in der Umkehrosmose verwendet werden.

[0098] Auch die folgenden zusätzlichen Anwendungen des geformten polymeren Materials werden vorgeschlagen:

1. die auf Protonenaustauschmembranen basierende Wasserelektrolyse, die eine chemische Reaktion involviert, die umgekehrt zu derjenigen ist, die in elektrochemischen Wasserstoff-/Sauerstoff-Brennstoffzellen eingesetzt wird.
2. die Chloralkalielektrolyse, die typischer Weise die Elektrolyse in einer Natriumchloridlösung involviert, um

Chlor und Natriumhydroxid herzustellen, wobei Wasserstoff ein Nebenprodukt ist.

3. Elektrodenseparatoren in konventionellen Batterien bedingt durch die chemische Inertheit und die hohe elektrische Leitfähigkeit der Verbundmembranen.

4. Ionenselektive Elektroden, insbesondere solche, die für die potentiometrische Bestimmung eines spezifischen Ions wie Ca^{2+} , Na^+ , K^+ und ähnliche Ionen verwendet werden. Das geformte polymere Material könnte auch in einem Sensormaterial für Feuchtigkeitssensoren eingesetzt werden, da die elektrische Leitfähigkeit einer Ionenaustauschmembran mit der Feuchtigkeit variiert.

5. ein Ionenaustauschmaterial für Abtrennungen durch Ionenaustauschchromatographie. Solche typischen Anwendungen sind die Deionisierung und Entsalzung von Wasser (zum Beispiel die Aufreinigung von mit Schwermetall kontaminiertem Wasser), Ionentrennungen (zum Beispiel seltene Erdmetallionen, Trans-Uranelemente) und das Entfernen von störenden ionischen Spezies.

6. Ionenaustauschmembranen, die in analytischen Vorkonzentrierungstechniken (Donnan-Dialysis) eingesetzt werden. Diese Technik wird typischer Weise in analytischen chemischen Prozessen eingesetzt, um zu analysierende verdünnte ionische Spezies zu konzentrieren.

7. Ionenaustauschmembranen in der Elektrodialyse, bei der Membranen eingesetzt werden, um die Komponenten einer ionischen Lösung unter der treibenden Kraft eines elektronischen Stroms zu trennen. Die Anwendungen der Elektrolyse umfassen die Entsalzung von Brackwasser im industriellen Maßstab, die Herstellung Kesselspeisewasser und chemischem Prozesswasser, das Entaschen von Zuckerlösungen, das Entsäuern von Zitrusfrüchten, die Abtrennung von Aminosäuren und Ähnliches.

8. Membranen in Dialyseanwendungen, bei denen die gelösten Anteile von einer Seite der Membran (der Zufuhrseite) zu der anderen Seite gemäß deren Konzentrationsgradienten diffundieren. Die Trennung der gelösten Stoffe wird als ein Ergebnis der Unterschiede in den Diffusionsgeschwindigkeiten über die Membran erhalten, die sich aus dem Unterschied in der Molekülgröße ergibt. Solche Anwendungen umfassen die Hämodialyse (künstliche Nieren) und das Entfernen von Alkohol aus Bier.

9. Membranen zur Gasabtrennung (Gaspermeation) und die Pervaporations (Flüssigkeitspermeations)-Techniken.

10. Bipolare Membranen, die bei der Wasserspaltung und anschließend bei der Rückgewinnung von Säuren und Basen aus Abwasserlösungen eingesetzt werden.

[0099] Die am meisten bevorzugte Verwendung des geformten polymeren Materials ist als ein Teil von oder im Wesentlichen als die ganze Polymerelektrolytmembran in einer Brennstoffzelle.

[0100] Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer Membranelektrodenanordnung bereit gestellt, wobei das Verfahren das Assoziieren eines katalytischen Materials mit einem polymeren Material umfasst, das in einem Verfahren gemäß dem ersten Aspekt hergestellt wird. Das polymere Material kann eine Komponente einer Verbundmembran sein, wie sie gemäß dem ersten Aspekt beschrieben wird.

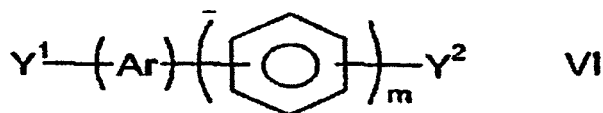
[0101] Gemäß einem dritten Aspekt der Erfindung wird eine Membranelektrodenanordnung bereit gestellt, die so hergestellt wird, wie es gemäß dem zweiten Aspekt beschrieben wird.

[0102] Gemäß einem vierten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer Brennstoffzelle bereit gestellt, wobei das Verfahren das Assoziieren eines polymeren Materials und/oder einer Membranelektrodenanordnung, wie es gemäß dem ersten, zweiten oder dritten Aspekt beschrieben wird, mit anderen Komponenten der Brennstoffzelle umfasst.

[0103] Gemäß einem fünften Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine Brennstoffzelle bereit gestellt, (z. B. eine Wasserstoff-Brennstoffzelle oder eine direkte Methanol-Brennstoffzelle), die ein polymeres Material und/oder eine Membranelektrodenanordnung umfasst, wie es/sie gemäß dem ersten, zweiten, dritten und vierten Aspekt in der vorliegenden Erfindung beschrieben wird.

[0104] Polymere mit den Einheiten I, II, III, IV, IV*, V und/oder V*, die hierin beschrieben werden, werden hergestellt durch:

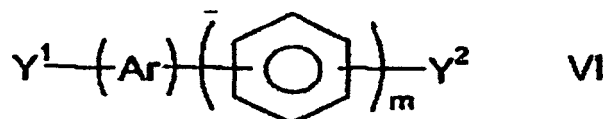
(a) das Polykondensieren einer Verbindung der allgemeinen Formel



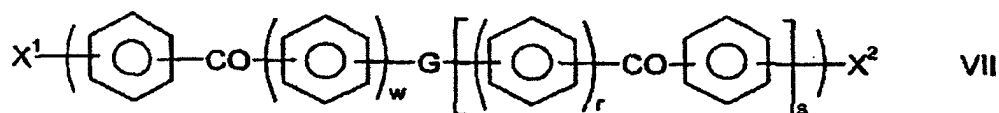
mit sich selbst, wobei Y^1 ein Halogenatom oder eine Gruppe $-\text{EH}$ darstellt und Y^2 ein Halogenatom darstellt,

oder, wenn Y¹ ein Halogenatom darstellt, Y² eine Gruppe E'H darstellt; oder

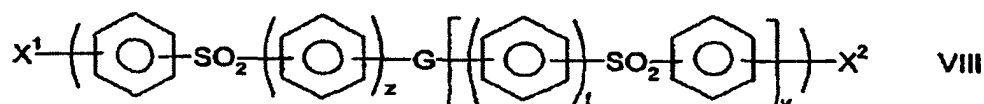
(b) das Polykondensieren einer Verbindung der allgemeinen Formel



mit einer Verbindung der Formel



und/oder mit einer Verbindung der Formel



worin Y¹ ein Halogenatom oder eine Gruppe -EH darstellt (oder E'H, wenn angemessen) und X¹ das andere eines Halogenatoms oder einer Gruppe -EH (oder -E'H, falls das angemessen ist) darstellt und Y² ein Halogenatom oder eine Gruppe -E'H darstellt und X² das andere eines Halogenatoms oder einer Gruppe -E'H darstellt (oder -EH, falls das angemessen ist).

(c) optional das Kopolymerisieren eines Produkts aus einem Verfahren, wie es in a) beschrieben wird, mit einem Produkt aus einem Verfahrens, wie es in dem (b) beschrieben wird;

wobei die Phenylgruppen der Einheiten VI, VII und/oder VIII optional substituiert sind, die Verbindungen VI, VII und/oder VIII optional sulfoniert sind; und Ar, m, w, r, s, z, t, v, G, E und E' wie oben beschrieben sind, außer dass E und E' keine direkte Bindung darstellen;

wobei das Verfahren optional auch das Sulfonieren und/oder Vernetzen eines Produkts aus der in den Abschnitten (a), (b) und/oder (c) beschriebenen Reaktion umfasst, um das Polymer herzustellen.

[0105] In einigen Situationen kann das hergestellte Polymer, insbesondere die Phenylgruppen davon, optional nach der Bildung des Polymers mit den Gruppen substituiert werden, die hierin oben beschrieben werden.

[0106] Vorzugsweise ist, wenn Y¹, Y², X¹ und/oder X² ein Halogen, insbesondere ein Fluoratom darstellen, eine aktivierende Gruppe, insbesondere eine Carbonyl- oder Sulfongruppe, in der Ortho- oder Parastellung zu dem Halogenatom angeordnet.

[0107] Bevorzugte Halogenatome sind Fluor- und Chloratome, wobei Fluoratome besonders bevorzugt sind. Vorzugsweise sind die Halogenatome meta oder para zu den aktivierenden Gruppen, insbesondere zu Carbonylgruppen, angeordnet.

[0108] Wenn das in dem Abschnitt (a) beschriebene Verfahren durchgeführt wird, stellt vorzugsweise einer der Y¹- und Y²-Substituenten ein Fluoratom dar und der andere eine Hydroxygruppe. Mehr bevorzugt stellt in diesem Fall Y¹ ein Fluoratom dar und Y² eine Hydroxygruppe dar. Vorteilhafter Weise kann das in dem Abschnitt (a) beschriebene Verfahren verwendet werden, wenn Ar eine Gruppe der Struktur (i) darstellt und m gleich 1 ist.

[0109] Wenn ein in Abschnitt (b) beschriebenes Verfahren durchgeführt wird, stellen Y¹ und Y² jeweils eine Hydroxygruppe dar, vorzugsweise stellen X¹ und X² jeweils ein Halogenatom, vorzugsweise das gleiche Halogenatom, dar.

[0110] Die beschriebene Polykondensationsreaktion wird geeigneter Weise in der Gegenwart einer Base, insbesondere eines Alkalimetallcarbonats oder Bicarbonats oder einer Mischung aus solchen Basen durchgeführt. Bevorzugte Basen zur Verwendung in der Reaktion umfassen Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat und Mischungen von diesen.

[0111] Die Identität und/oder Eigenschaften der in einer beschriebenen Polykondensationsreaktion hergestellten Polymere können gemäß dem Reaktionsprofil, der Identität der verwendeten Base, der Temperatur der

Polymerisation, dem verwendeten Lösungsmittel(n) und der Zeit der Polymerisation variiert werden. Auch das Molekulargewicht eines hergestellten Polymers kann durch die Verwendung eines Überschusses an Halogen- oder Hydroxyreaktanden gesteuert werden, wobei der Überschuss zum Beispiel in dem Bereich von 0,1 bis 5,0 Molprozent liegt.

[0112] In einem Polymer, das in einer genannten Polykondensationsreaktion hergestellt wird, die Verbindungen der allgemeinen Formeln VI, VII und VIII involviert, können Gruppen der allgemeinen Formeln VI, VII und VIII (außer den Endgruppen Y^1 , Y^2 , X^1 und X^2) in regulärer Abfolge (d. h. mit einzelnen Einheiten der Gruppe, getrennt durch einzelne Einheiten einer anderen Gruppe oder Gruppen) oder in halbregulärer Abfolge (d. h. mit einzelnen Einheiten der einen Gruppe, getrennt durch Aneinanderreihungen einer anderen Gruppe oder Gruppen, die nicht alle gleich sind) oder in einer unregelmäßigen Abfolge (d. h. mit wenigstens einigen mehreren Einheiten aus einer Gruppe, die durch Reihen von anderen Gruppen getrennt sind, die von gleicher oder nicht gleicher Länge sein können) vorhanden sein. Die beschriebenen Gruppen sind geeigneter Weise durch Ether- oder Thioethergruppen miteinander verbunden.

[0113] Auch die Gruppen in den Verbindungen VI, VII und VIII, die zwischen einem Paar räumlich voneinander getrennter -O-Atome angeordnet sind, und die ein -Phenyl-SO₂ oder -Phenyl-CO- umfassen, das an eines der -O-Atome gebunden ist, können in dem in der Polykondensationsreaktion gebildeten Polymer in regulärer Abfolge, halbregulärer Abfolge oder in unregelmäßiger Abfolge, so wie es oben beschrieben wird, vorhanden sein.

[0114] In einem Probenpolymer können die Ketten, die das Polymer ausmachen, gleich sein oder sich in ihrer Regelmäßigkeit voneinander unterscheiden, entweder als ein Ergebnis chemischer Synthesebedingungen oder bedingt durch das vorsätzliche Vermischen von unterschiedlich hergestellten Chargen des Polymers.

[0115] Verbindungen der allgemeinen Formeln VI, VII und VIII sind kommerziell verfügbar (z. B. von Aldrich U.K.) und/oder können durch Standardtechniken hergestellt werden, die im Allgemeinen Friedel-Crafts-Reaktionen involvieren, gefolgt durch eine geeignete Derivatisierung der funktionellen Gruppen. Die Herstellungen von einigen der Monomere, die hierin beschrieben werden, werden in P. M. Hergenrother, B. J. Jensen und S. J. Havens, Polymer 29, 358 (1988), H. R. Kricheldorf und U. Delius, Macromolecules 22, 517, (1989) und P. A. Staniland, Bull. Soc. Chem. Belg., 98 (9-10), 667 (1989) beschrieben.

[0116] Wenn die Verbindungen VI, VII und/oder VIII sulfoniert sind, können Verbindungen der Formeln VI, VII und/oder VIII, die nicht sulfoniert sind, hergestellt werden, und solche Verbindungen können vor der Polykondensationsreaktion sulfoniert werden.

[0117] Die Sulfonierung, so wie sie hierin beschrieben wird, kann in konzentrierter Schwefelsäure (geeigneter Weise wenigstens 96 Gewichtsprozent, vorzugsweise wenigstens 97 Gewichtsprozent, mehr bevorzugt wenigstens 98 Gewichtsprozent und vorzugsweise weniger als 98,5 Gewichtsprozent) bei einer erhöhten Temperatur durchgeführt werden. Zum Beispiel kann getrocknetes Polymer mit Schwefelsäure in Kontakt gebracht werden und unter Rühren auf eine Temperatur von mehr als 40 °C erwärmt werden, vorzugsweise mehr als 55 °C, für wenigstens 1 Stunde, vorzugsweise wenigstens 2 Stunden und mehr bevorzugt ungefähr 3 Stunden. Das gewünschte Produkt kann gefällt werden, geeigneter Weise durch Kontakt mit gekühltem Wasser, und durch Standardtechniken isoliert werden. Die Sulfonierung kann auch so durchgeführt werden, wie sie in U.S. 5362836 und/oder EP 0 041 780 beschrieben wird.

[0118] Wenn das erste polymere Material eine erste kristalline oder kristallisierbare Einheit, eine zweite Ionenaustauscheinheit und eine dritte amorphe Einheit, wie es oben beschrieben wird, umfasst, kann das Verfahren das Folgende umfassen:

Das Polykondensieren einer Verbindung der Formel

$X^1\text{-BM-X}^2$ IXXX

mit einer Verbindung der Formel

$Y^1\text{-SU-Y}^2$ XXX

und mit einer Verbindung der Formel

$Y^1\text{-XT-Y}^2$ XXXI

und mit einer Verbindung der Formel

Z^1 -AM- Z^2

XXXII

um dadurch ein Copolymer herzustellen, worin Y^1 ein Halogenatom oder eine Gruppe -EH darstellt (oder -E'H, falls angemessen) und X^1 das andere aus einem Halogenatom oder einer Gruppe -EH darstellt (oder -E'H, wenn angemessen), Y^2 ein Halogenatom oder eine Gruppe -E'H darstellt und X^2 das andere aus einem Halogenatom oder einer Gruppe -E'H darstellt (oder -EH, falls angemessen), und Z^1 und Z^2 ein Halogenatom oder eine Gruppe -EH (oder E'H, falls angemessen) darstellen;

und worin BM einen Teil eines Basismonomers darstellt, SU einen Teil einer Gruppe darstellt, die funktionalisiert ist oder funktionalisiert werden kann (geeigneter Weise unabhängig von den anderen Gruppen in dem Copolymer), um Ionenaustauschpositionen bereit zu stellen, XT einen Teil einer kristallinen oder kristallisierbaren Gruppe darstellt und AM einen Teil einer amorphen Gruppe darstellt.

[0119] Die Polykondensationsreaktion kann so wie oben beschrieben wird durchgeführt werden.

[0120] Erste kristalline/kristallisierbare Einheiten der Formel XVI, die oben beschrieben wird, werden vorzugsweise durch die Reaktion eines Dihydroxy-haltigen Monomers mit einem Dihalogen-haltigen Monomer unter der Voraussetzung hergestellt, dass die Monomere nur einzelne Phenylgruppen umfassen (d. h. keine Mehrfachphenylengruppen), die durch -CO- oder -O-Gruppen zwischen den Halogen- oder Hydroxyendgruppen davon getrennt werden. Zweite ionenleitende Einheiten der Formel XVII, die oben beschrieben werden, werden vorzugsweise durch die Umsetzung von Dihydroxybiphenyl, Dihydroxybenzol oder Dihydroxynaphthalin mit einem halogenhaltigen Monomer hergestellt, gefolgt durch die nachträgliche Sulfonierung der Einheiten. Optionale dritte Einheiten der Formel XVIII können durch die Umsetzung von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon oder 2,4-Dihydroxybenzolphenon mit einem halogenhaltigen Monomer hergestellt werden.

[0121] Bevorzugte Kombinationen von Monomeren zur Herstellung von Polymeren, die nach einer Sulfonierung kristallin/kristallisierbar sind, werden in den Tabellen 1 und 2 unten im Detail beschrieben, worin das * in jeder Reihe anzeigt, dass die Monomere zur Herstellung bevorzugter Polymere verwendet werden können. In den Tabellen werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

BP	4,4'-Dihydroxybiphenyl
HQ	Hydrochinon
DHN	Dihydroxynaphthalin (Beispiele enthalten 1,5-; 1,6-; 2,3-; und 2,7-)
BDF	4,4'-Difluorbenzophenon
DCDPS	4,4'-Dichlordiphenylsulfon.
DKDH	1,4-Bis-(4-hydroxybenzoyl)benzol.
DKDF	1,4-Bis-(4-fluorbenzoyl)benzol.
DHB	4,4'-Dihydroxybenzolphenon.
2,4-DHB	2,4-Dihydroxybenzophenon.
Bis-S	4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon.

Tabelle 1

BP	HQ	DHN	BDF	DKDF	DHB	2,4-DHB	Bis-S
*			*		*		
*			*		*		*
*			*		*	*	
*			*				*
*			*			*	
*				*	*		
*				*	*		*
*				*	*	*	
*				*			*
*				*		*	
	*		*		*		
	*		*		*		*
	*		*		*	*	
	*		*				*
	*		*			*	
	*			*	*		
	*			*	*		*
	*			*	*	*	
	*			*			*
	*			*		*	
		*	*		*		
		*	*		*		*
		*	*		*	*	
		*	*				*
		*	*			*	

		*		*	*		
		*		*	*		
		*		*	*	*	
		*		*			*
		*		*		*	

Tabelle 2

BP	HQ	DHN	BDF	DKDF	DKDH	2,4-DHB	Bis-S
*			*		*		
*			*		*		*
*			*		*	*	
*			*				*
*			*			*	
*				*	*		
*				*	*		*
*				*	*	*	
*				*			*
*				*		*	
	*		*		*		
	*		*		*		*
	*		*		*	*	
	*		*				*
	*		*			*	
	*			*	*		
	*			*	*		*
	*			*	*	*	
	*			*			*
	*			*		*	
		*	*		*		
		*	*		*		*
		*	*		*	*	
		*	*				*
		*	*			*	
		*		*	*		
		*		*	*		*

		*		*	*	*	
		*		*			*
		*		*		*	

[0122] Komplexere Kombinationen, die die Kombinationen in Tabelle 1 zusammen mit einem oder mehreren zusätzlichen Monomeren umfassen, können zum Beispiel aus BP + BDF + Bis – S + DCDPS + DHB ausgewählt werden.

[0123] Die Erfindung erstreckt sich auf jegliches neues Polymer, egal ob es mit Ionenaustauschpositionen oder anderweitig bereit gestellt wird, das hierin beschrieben wird. Die Erfindung erstreckt sich auf jegliches vor- oder nachsulfoniertes neues Polymer, das aus den Monomeren hergestellt wird, die in den Tabellen 1 und 2 beschrieben werden.

[0124] Die Details der Herstellung von Polymeren und Verfahren zur Herstellung von Membranen daraus werden in der WO 90/15691 und der WO 01/19896 bereit gestellt.

[0125] Es wurden alle Chemikalien, die hiernach genannt werden, so verwendet, wie sie von der Sigma-Aldrich Chemical Company, Dorset, U.K. erhalten wurden, es sei denn, dieses wird anders festgestellt,

[0126] Spezifische Ausführungsformen der Erfindung werden nun im Wege eines Beispiels beschrieben werden.

Beispiel 1a

[0127] Ein 700 ml geflansches Gefäß, ausgestattet mit einem Quickfit-Deckel aus gemahlenem Glas, einem Rührer/einer Rührerführung, einem Stickstoffeinlass und -ausgang, wurde mit 4,4'-Difluorbenzophenon (89,03 g, 0,408 Mol), 4,4'-Dihydroxybiphenyl (24,83 g, 0,133 Mol), 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (66,73 g, 0,267 Mol) und Diphenylsulfon (332 g) beladen und mit Stickstoff für eine Stunde gespült. Die Inhaltsstoffe wurden dann unter einer Stickstoffdecke auf zwischen 140 und 150 °C erwärmt, um eine fast farblose Lösung zu ergeben. Unter Aufrechterhaltung einer Stickstoffdecke wurden getrocknetes Natriumcarbonat (42,44 g, 0,4 Mol) und Kaliumcarbonat (1,11 g, 0,008 Mol) hinzu gegeben. Die Temperatur wurde langsam auf 315 °C über 3 Stunden erhöht und für 0,5 Stunden aufrecht gehalten.

[0128] Die Reaktionsmischung wurde abkühlen gelassen, zermahlen und mit Aceton und Wasser gewaschen. Das resultierende Polymer wurde in einem Luftofen bei 120 °C getrocknet. Das Polymer hatte eine Schmelzviskosität bei 400 °C, 1.000 Sek⁻¹ von 0,62 kNsm⁻².

Beispiel 1b

[0129] Ein 700 ml geflansches Gefäß, ausgestattet mit einem Quickfit-Deckel aus gemahlenem Glas, einem Rührer/einer Rührerführung, einem Stickstoffeinlass und -ausgang, wurde mit 4,4'-Difluorbenzophenon (89,03 g, 0,408 Mol), 4,4'-Dihydroxybiphenyl (24,83 g, 0,133 Mol), 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (53,65 g, 0,213 Mol), 4,4'-Dihydroxybenzophenon (11,37 g, 0,053 Mol) und Diphenylsulphon (332 g) beladen und mit Stickstoff für eine Stunde gespült. Die Inhaltsstoffe wurden dann unter einer Stickstoffdecke auf zwischen 140 und 150 °C erwärmt, um eine fast farblose Lösung zu bilden. Unter Aufrechterhaltung einer Stickstoffdecke wurde getrocknetes Natriumcarbonat (43,24 g, 0,408 Mol) hinzu gegeben. Die Temperatur wurde langsam auf 320 °C über 3 Stunden erhöht und dann für 1,5 Stunden aufrecht gehalten.

[0130] Die Reaktionsmischung wurde abkühlen gelassen, zermahlen und mit Aceton und Wasser gewaschen. Das resultierende Polymer wurde in einem Luftofen bei 120 °C getrocknet. Das Polymer hatte eine Schmelzviskosität bei 400 °C, 1.000 Sek⁻¹ von 0,53 kNsm⁻².

Beispiel 1c

[0131] Das Polymerisationsverfahren von Beispiel 1b wurde für 1c durchgeführt, außer dass das Copolymer durch das Variieren der Molverhältnisse der Hydroxy-haltigen Reaktanden hergestellt wurde.

[0132] Eine Zusammenfassung der Molverhältnisse und der MVs wird im Detail unten in Tabelle A wiedergegeben.

Beispiele 1d und 1e

[0133] Die Polymerisationsverfahren von Beispiel 1a und 1b wurden jeweils für 1d und 1e durchgeführt, außer dass Copolymere durch das Variieren der Molverhältnisse der Hydroxy-haltigen Reaktanden hergestellt wurden.

[0134] Eine Zusammenfassung der Molverhältnisse und der MVs für die zuvor genannten Beispiele wird unten in Tabelle A im Detail wiedergegeben. BDF, BP, DHB und Bis-S haben die gleichen wie die oben beschrie-

benen Bedeutungen.

Tabelle A

Beispiele	Polymerzusammensetzung (Molverhältnis)				MV (kNsm ⁻²)
	BDF	BP	DHB	Bis-S	
1a	1,02	0,33	-	0,67	0,62
1b	1,02	0,33	0,133	0,536	0,53
1c	1,02	0,33	0,268	0,402	0,38
1d	1,02	0,40	-	0,6	0,26
1e	1,02	0,40	0,24	0,36	0,60

Beispiel 2 (Allgemeine Sulfonierungsprozedur)

[0135] Die Polymere der Beispiele 1a-1e wurden durch das Rühren von jedem Polymer in 98 %iger Schwefelsäure (3,84 g Polymer/100 g Schwefelsäure) für 21 Stunden bei 50 °C sulfoniert. Danach wurde die Reaktionslösung in gerührtes, deionisiertes Wasser tropfen gelassen. Das sulfonierte Polymer präzipitierte als schwimmende Perlen. Die Rückgewinnung fand durch Filtration, gefolgt durch Waschen mit deionisiertem Wasser, bis der pH-Wert neutral war, und anschließendes Trocknen statt. Im Allgemeinen bestätigte die Titrierung, dass 100 Molprozent der Biphenyleinheiten sulfoniert worden waren, was eine Sulfonsäuregruppe in Orthoposition zu der Etherbindung auf jedem der zwei aromatischen Ringe, die die Biphenyleinheit umfasst, ergibt.

Beispiel 3a (Membranherstellung)

[0136] Membranen wurden aus den Polymeren der Beispiele 1a bis 1e nach der Sulfonierung, wie sie in Beispiel 2 beschrieben wird, durch das Auflösen der Polymere in den Lösungsmittelsystemen bei den Konzentrationen und der Temperatur, wie sie in Tabelle B unten beschrieben werden, hergestellt. Die verwendeten Konzentrationen entsprachen ungefähr der maximalen Konzentration, bei der ein bestimmtes Polymer in einem genannten Lösungsmittelsystem aufgelöst werden konnte. Die Tabelle B zeigt im Detail die Ergebnisse unter Verwendung von NMP allein für die Zwecke des Vergleichs mit anderen beschriebenen Lösungsmittelsystemen. In dem Fall der Lösungsmittelsysteme, die a"" umfassen, wurde das jeweilige Polymer in dem Lösungsmittelsystem aufgelöst, das gezeigt wird, und danach wurden 5 % V/V NMP zu der Lösung vor dem Gießen hinzu gegeben.

[0137] Die homogenen Lösungen wurden auf saubere Glasplatten gegossen und dann ausgezogen, um 400 Mikron dicke Filme unter Verwendung eines Gardner-Messers zu ergeben. Das Lösungsmittel wurde dann bei der in Tabelle B beschriebenen Temperatur verdampft.

Beispiel 3b (Aufnahme von kochendem Wasser)

[0138] Die folgende allgemeine Prozedur wurde durchgeführt, um die Aufnahme kochenden Wassers durch die hergestellten Membranen zu bestimmen.

[0139] 5 cm × 5 cm Proben der Membranen wurden ausgewählt. Die Dicke der Proben stand in Bezug zu der Konzentration der Polymere in den verwendeten Lösungsmittelsystemen zum Gießen der Membranen. Die Membranen wurden getrennt in kochendes, deionisiertes Wasser (500 ml) für 60 Minuten getaucht, entfernt und schnell mit staubfreiem Papier getrocknet, um Wasser an der Oberfläche zu entfernen, gewogen, in einem Ofen bei 50 °C für 1 Tag getrocknet, auf Umgebungstemperatur in einem Exsikkator abkühlen gelassen und dann schnell gewogen. Die prozentuale Wasseraufnahme wurde, wie unten beschrieben, berechnet:

$$\% \text{ Wasseraufnahme} = \frac{\text{Nassgewicht} - \text{Trockengewicht}}{\text{Trockengewicht}} \times 100$$

[0140] Die Ergebnisse für die untersuchten Membranen werden in der Tabelle B bereit gestellt.

[0141] Die folgenden Abkürzungen werden in der Tabelle verwendet:

NMP	– N-Methylpyrrolidon
DCM	– Dichlormethan
MeOH	– Methanol
DMAc	– Dimethylacetamid
THF	– Tetrahydrofuran
MEK	– Methylethylketon
EA	– Ethylacetat
CHX	– Cyclohexanon

Tabelle B

Polymer aus dem genannten Beispiel nach der Sulfonierung, wie sie in Beispiel 2 beschrieben wird	Theoretisches EW	Durch Titrieren gemes- senes EW	Lösungs- mittel- system	Lösungs- mittel- verhältnis (V/V)	Konz. % Gew. /Gew.	Lösungs- temperatur (° C)	Verdampfungs- temperatur (° C)	Aufnahme von kochendem Wasser (%)
1a	690	660	NMP	1	15	RT	100	165
1a	-	-	Wasser/ Ace*	0,5 : 0,5	15	RT	80	170
1b	683	663	NMP	1	15	RT	100	160
1b	-	-	Wasser/DCM/ MeOH*	0,4 : 0,5 : 0,1	10	40 – 50	70	60
1b	-	-	Wasser/THF*	0,5 : 0,5	10	70 – 80	80	71
1b	-	-	Wasser/THF*	0,7 : 0,3	16	70 – 80	80	140
1b	-	-	Wasser/MEK/ MeOH*	0,4 : 0,5 : 0,1	10	80 – 90	80	75
1b	-	-	Wasser/Ace/ EA*	0,4 : 0,4 : 0,2	7,5	60 – 70	80	74
1b	-	-	Wasser/Ace*	0,35 : 0,65	10	60 – 70	80	88
1b	-	-	Wasser/Ace*	0,50 : 0,50	10	60 – 70	80	102
1b	-	-	Wasser/Ace/ NMP*	0,475:0,475:0,05	10	60 – 70	80	105
1b	-	-	Wasser/Ace/ DMAc*	0,475:0,475:0,05	10	60 – 70	80	99
1b	-	-	Wasser/Ace/ MEK*	0,4 : 0,1 : 0,5	7,5	50 – 60	80	88
1b	-	-	Wasser/CHX/ MeOH*	0,4 : 0,5 : 0,1	7,5	60 – 70	80	86
1b	-	-	Wasser/EA/ MeOH*	0,25:0,5:0,25	6	RT	80	89
1c	676	685	NMP	1	15	80	100	100
1c	-	-	Wasser/ Aceton*	0,5 : 0,5	10	60 – 70	80	77

1c	-	-	Wasser/Ace/ NMP	0,475:0,475:0,05	10	60 – 70	80	74
1c	-	-	Wasser/Ace/ DMAc	0,575:0,375:0,05	10	60 – 70	80	85
1c	-	-	Wasser/Ace/ MEK*	0,65:0,25:0,1	12	70 – 80	80	79
1c	-	-	Wasser/THF*	80 : 20	15	70 – 70	80	79
1d	583	602	NMP	1	15	RT	100	520
1d	-	-	Aceton / Wasser*	0,5 : 0,5	10	RT	80	560
1e	564	564	NMP	1	15	RT	100	550
1e	-	-	Ace/Wasser*	0,5 : 0,5	10	60 – 70	80	154
1e	-	-	THF/Wasser*	0,5 : 0,5	10	70 – 80	80	143

Beispiel 4 Bestimmung der Kristallinitätsindexwerte der Polymere durch Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS, Wide Angle X-Ray Scattering)

[0142] Die Kristallinität kann in einem Verfahren durch das Definieren eines „Kristallinitätsindex“ für Messungen quantifiziert werden, die durch Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) durchgeführt wurden. Dieser Ansatz definiert die Messung in Bezug auf das WAXS-Muster. Die gemessene Fläche der kristallinen Spitzenwerte in dem WAXS-Muster wird als ein Prozentanteil der gesamten kristallinen und amorphen Streuung über einen gewählten Winkelbereich des Musters genommen. Der Kristallinitätsindex sollte in einer ersten Annäherung zur Kristallinität für weitestgehend ähnliche Polymermaterialien proportional sein. Er wird als 0 angenommen, wenn die Kristallinität 0 ist und als 100 %, wenn die Kristallinität 100 % beträgt.

[0143] Die Membranen aus den sulfonierten Polymeren der Beispiele 1a, 1b und 1c wurden nach der Sulfonierung, wie sie in Beispiel 2 beschrieben wird, aus NMP und Aceton Wasser (0,5 : 0,5) wie es in Beispiel 3a beschrieben wird gegossen und dann durch WAXS, wie es unten beschrieben wird, untersucht.

[0144] Die Membranen wurden unter Verwendung eines Siemens D5000 Röntgendiffraktometers (Beugungsmessers) mit Cu K-alpha-Strahlung und einem energiedispersiven Kevex-Detektor analysiert. Die Messungen wurden mit einer einzelnen Membranplatte durchgeführt, die in symmetrischer Reflektionsgeometrie aufgesetzt war. Ein programmierbarer Divergenzschlitz wurde verwendet, um eine konstant bestrahlte Region der Probenoberfläche von 6 mm Länge über einen 2-Theta-Messbereich von 10-49 ° aufrecht zu erhalten.

[0145] Das WAXS-Muster der Membranen, die aus dem sulfonierten Polymer von Beispiel 1a hergestellt wurden, die jeweils aus NMP und Aceton/Wasser gegossen wurden, und einer Membran, die aus dem sulfonierten Polymer von Beispiel 1b hergestellt wurde, die aus NMP gegossen wurde, zeigten nur eine breite amorphe Streuung, wohingegen die Muster für die Membranen aus dem Material von Beispiel 1c, das aus NMP gegossen wurde und aus dem Material der Beispiele 1b und 1c, die aus Aceton/Wasser gegossen wurden, kristalline Spitzenwerte zusätzlich zu amorphen Banden aufzeigten.

[0146] Die gemessenen WAXS-Muster wurden durch zuerst das Durchführen einer Hintergrundkorrektur, das Abziehen des korrespondierenden WAXS-Musters von einem Halter mit Leerprobe analysiert. Die resultierenden Muster wurden durch eine Kombination aus einem Muster, das mit einem ähnlichen aber amorphen Membranfilm gemessen wurde, sowie einem Satz an Spitzenwerten (bei ungefähr 18,8, 20,8, 22,9, 29,1 und 40,0 ° 2-Theta), der mit denen korrespondiert, die in kristallinen Membranen beobachtet wurden, angepasst. Der Kristallinitätsindex wurde berechnet als die Gesamtfläche, die an diese Spitzen angepasst wurde, genommen als ein Prozentanteil der kombinierten Fläche der angepassten Spitzen und des angepassten amorphen Musters.

[0147] Die Ergebnisse werden unten in der Tabelle im Detail gezeigt.

Sulfoniertes Polymer von Beispiel:	Kristallinitätsindex (%)
1a, aus NMP gegossen	0
1a, aus Aceton/Wasser gegossen (0,5 : 0,5)	0
1b, aus NMP gegossen	0
1b, aus Aceton/Wasser gegossen (0,5 : 0,5)	0,5
1c, aus NMP gegossen	2
1c, aus Aceton/Wasser gegossen (0,5 : 0,5)	7,6

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung eines ionenleitenden polymeren Materials in einer gewünschten Form (hiernach „das geformte polymere Material“), wobei das Verfahren folgendes umfasst:

- (i) das Auswählen eines ersten ionenleitenden polymeren Materials, das kristallin oder kristallisierbar ist;
- (ii) das Auswählen einer Lösungsmittelformulierung, die das erste ionenleitende polymere Material auflösen und dessen Kristallinität erhöhen kann, wobei die Formulierung einen ersten Lösungsmittelanteil umfasst, der Wasser ist;

- (iii) das Herstellen einer Verbundformulierung in einem Verfahren, dass das Auflösen des ersten ionenleitenden polymeren Materials in der Lösungsmittelformulierung umfasst;
 (iv) das Formen der Verbundformulierung in eine gewünschte Form;
 (v) das Bereitstellen von Bedingungen zur Entfernung der Lösungsmittelformulierung aus der Form, die in (iv) beschrieben wird, wodurch das geformte polymere Material hergestellt wird.

2. Ein Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Lösungsmittelformulierung, in der das erste ionenleitende polymere Material aufgelöst wird, einen zweiten Lösungsmittelanteil umfasst.

3. Ein Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei der zweite Lösungsmittelanteil ein organisches Lösungsmittel ist.

4. Ein Verfahren gemäß Anspruch 2 oder Anspruch 3, wobei der zweite Lösungsmittelanteil einen Siedepunkt bei Atmosphärendruck von mehr als $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und weniger als $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufweist.

5. Ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei der zweite Lösungsmittelanteil in der Lage ist, eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit dem ersten polymeren Material einzugehen.

6. Ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5, wobei der zweite Lösungsmittelanteil eine Keton-, Ether- oder Halogenalkylgruppe oder eine ungesättigte Ringstruktur umfasst.

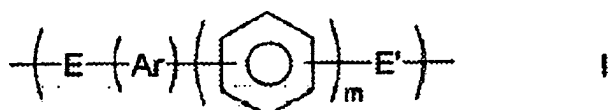
7. Ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 6, wobei der zweite Lösungsmittelanteil ein polares, aprotisches Lösungsmittel ist.

8. Ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 7, wobei der zweite Lösungsmittelanteil aus Benzol, Toluol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Cyclopentanone, Aceton, 1,3-Dichlorpropan, Chlorbenzol, Tetrafluorethan, Diethylketon, Methyläthylketon, Cyclohexanon und Ethylbenzol ausgewählt ist.

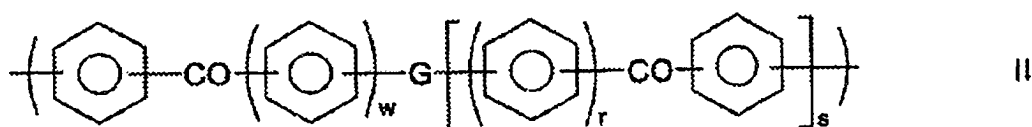
9. Ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 8, wobei der zweite Lösungsmittelanteil aus Aceton, Tetrahydrofuran und Dichlormethan ausgewählt ist.

10. Ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 9, wobei der zweite Lösungsmittelanteil Aceton ist.

11. Ein Verfahren gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das erste ionenleitende polymere Material eines mit einer Gruppe der Formel



ist, und/oder einer Gruppe der Formel



ist, und/oder einer Gruppe der Formel



ist, wobei wenigstens einige der Einheiten I, II und/oder III funktionalisiert sind, um Ionenaustauschpositionen bereit zu stellen;

wobei die Phenylgruppen in den Einheiten I, II und III unabhängig voneinander optional substituiert und optional vernetzt sind; und

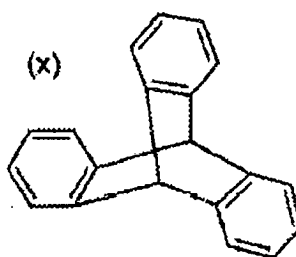
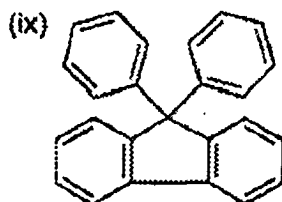
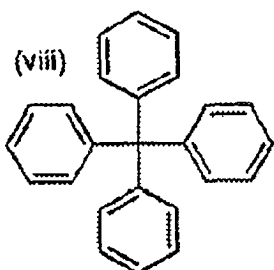
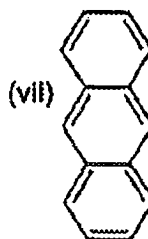
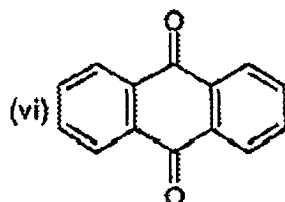
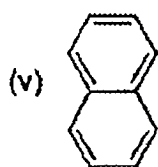
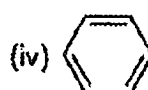
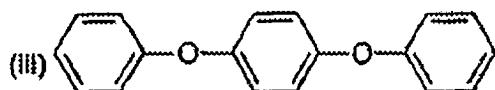
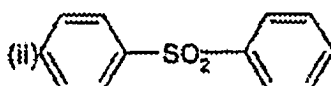
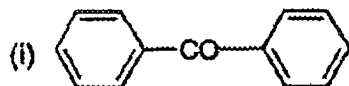
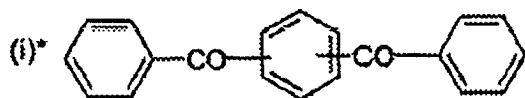
wobei m, r, s, t, v, w und z unabhängig voneinander 0 oder eine positive ganze Zahl darstellen;

E und E' unabhängig voneinander ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom oder eine direkte Bindung darstellen;

G ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, eine direkte Bindung oder eine -O-Ph-O-Gruppe darstellt, worin Ph eine

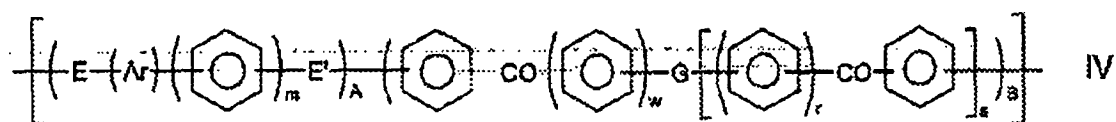
Phenylgruppe darstellt,

und Ar aus einer der folgenden Gruppen (i)* oder (i) bis (x) ausgewählt ist, die durch eine oder mehrere ihrer Phenylgruppen an benachbarte Gruppen gebunden ist:

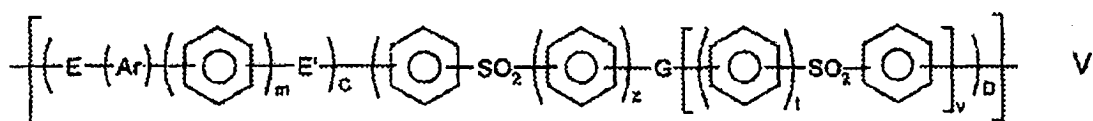


12. Ein Verfahren gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das erste polymere Material sulfoniert ist.

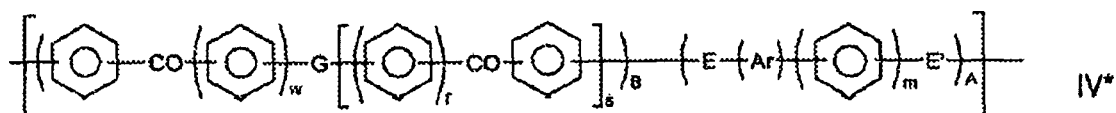
13. Ein Verfahren gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das erste polymere Material ein Homopolymer mit einer sich wiederholenden Einheit der allgemeinen Formel



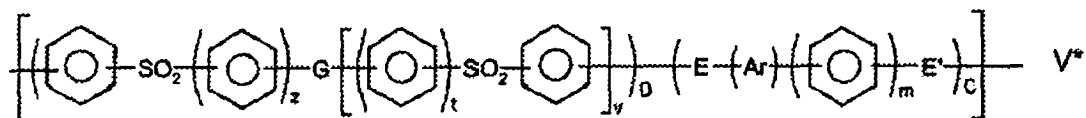
ist, oder ein Homopolymer mit einer sich wiederholenden Einheit der allgemeinen Formel



ist, oder ein Homopolymer mit einer sich wiederholenden Einheit der allgemeinen Formel



ist, oder Homopolymer mit einer sich wiederholenden Einheit der allgemeinen Formel

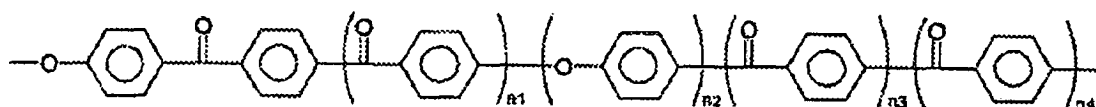


ist, oder ein Zufalls- oder Blockcopolymer aus wenigstens zwei unterschiedlichen Einheiten von IV, IV*, V und/oder V* unter der Voraussetzung ist, dass die sich wiederholenden Einheiten (oder Teile der sich wiederholenden Einheit) funktionalisiert sind, um Ionenaustauschpositionen bereit zu stellen;

wobei A, B, C und D unabhängig voneinander 0 oder 1 darstellen und E, E', G, Ar, m, r, s, t, v, w und z wie in Anspruch 11 beschrieben sind.

14. Ein Verfahren gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das erste ionenleitende polymere Material eine erste kristalline oder kristallisierbare Einheit umfasst, die die allgemeine Formel IV, IV*, V oder V* aufweist, wie sie in Anspruch 13 beschrieben wird, unter der Voraussetzung, dass die Einheit kristallin oder kristallisierbar ist; und eine zweite Ionenaustauscheinheit der Formel IV, IV*, V oder V* umfasst, wie sie in Anspruch 13 beschrieben wird, die Ionenaustauschpositionen umfasst.

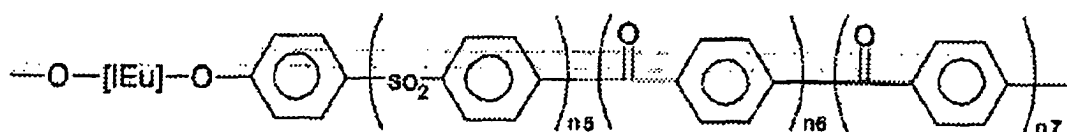
15. Ein Verfahren gemäß Anspruch 14, wobei die erste kristalline oder kristallisierbare Einheit eine sich wiederholenden Einheit der Formel



XVI

ist, worin n1, n2, n3 und n4 unabhängig voneinander 0 oder 1 unter der Voraussetzung darstellen, dass die Summe aus n1, n2, n3 und n4 wenigstens 2 beträgt und, dass, wenn n2 gleich 1 ist, wenigstens einer aus n3 und n4 gleich 1 ist.

16. Ein Verfahren gemäß Anspruch 14 oder Anspruch 15, wobei die zweite ionenleitende Einheit die Formel



XVII

aufweisen kann, worin IEu sich auf eine Einheit bezieht, die Ionenaustauschpositionen umfasst, und n⁵, n⁶ und n⁷ unter der Voraussetzung, dass die Summe aus n⁵, n⁶ und n⁷ wenigstens 1 ist, 0 oder 1 darstellen.

17. Ein Verfahren gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das erste polymere Material wenigstens einige Ketongruppen in der polymeren Kette umfasst.

18. Ein Verfahren gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das Äquivalentgewicht (EG) des ionenleitenden polymeren Materials weniger als 850 g/Mol beträgt und größer als 300 g/Mol ist.

19. Ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 18, wobei das Verhältnis des Volumens des ersten Lösungsmittelanteils zu dem Volumen des zweiten Lösungsmittelanteils in der Lösungsmittelformulierung in dem Bereich von 0.2 bis 5 liegt.

20. Ein Verfahren zur Herstellung einer Membranelektrodenanordnung, wobei das Verfahren das in Ver-

bindung bringen eines Katalysatormaterials mit einem polymeren Material umfasst, das in einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19 hergestellt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

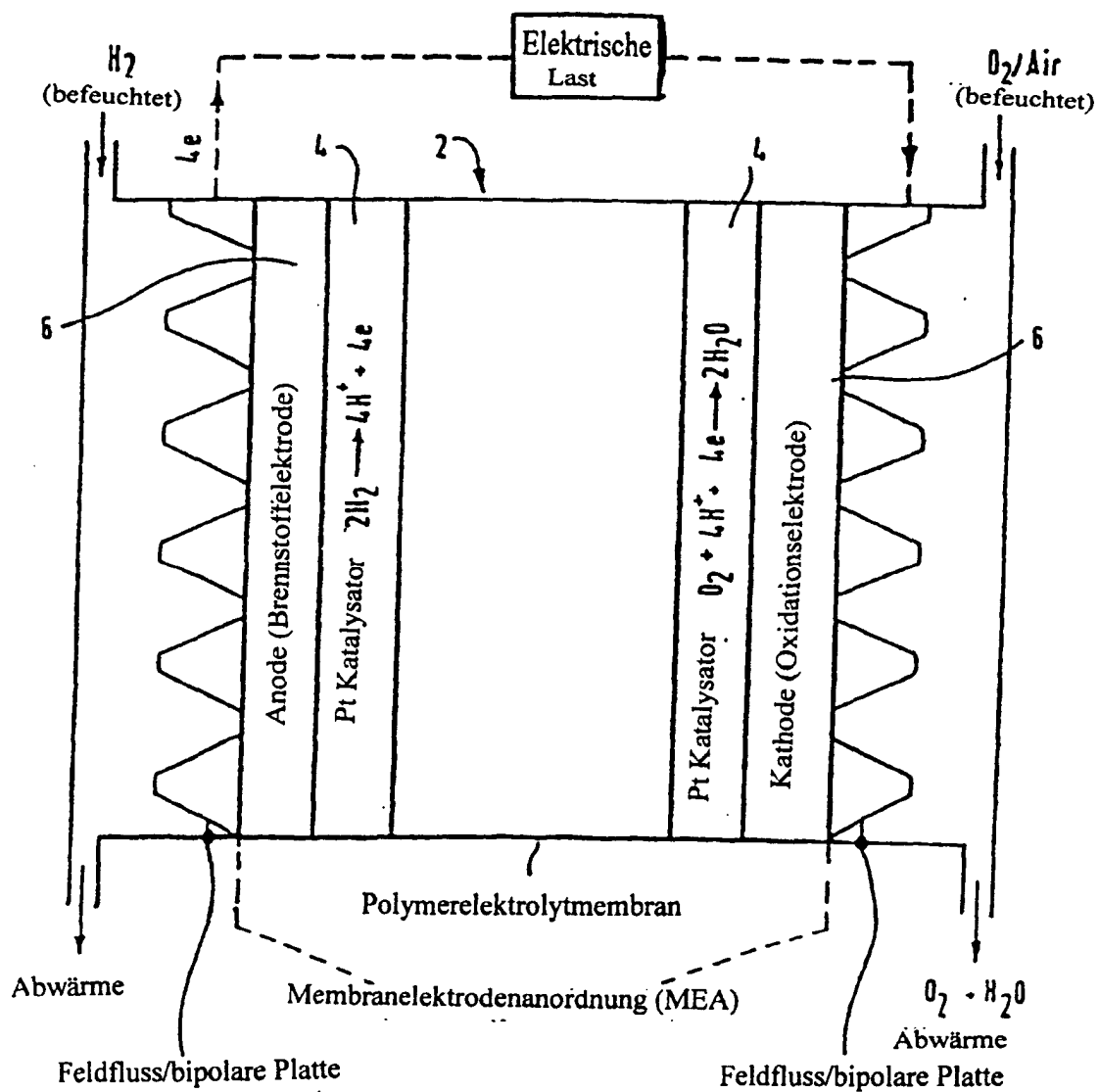


FIG.1.