

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680028058.0

[51] Int. Cl.

C08J 3/05 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 7 月 30 日

[11] 公开号 CN 101233174A

[22] 申请日 2006.6.29

[21] 申请号 200680028058.0

[30] 优先权

[32] 2005.6.30 [33] DE [31] 102005030970.4

[86] 国际申请 PCT/EP2006/063669 2006.6.29

[87] 国际公布 WO2007/003568 德 2007.1.11

[85] 进入国家阶段日期 2008.1.30

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 A·赫沃斯罗特 G·E·瓦斯纳

S·塔特 H·伯恩克 D·勒施

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

含有带酸基的聚芳族化合物的含水配料

[57] 摘要

本发明涉及：一种制备含有至少一种带酸基的聚芳族化合物(特别是磺化化合物)的含水配料(A)的方法以及由所述方法制备的含水配料(A)；一种通过从含水配料(A)除去水制备干燥配料(B)的方法，以及干燥配料(B)本身；一种配料(C)，其含有所述干燥配料(B)和水或含水配料(A)；一种含水配料(D)，其含有含水配料(A)或配料(C)以及另外至少 2 重量%的有机溶剂；一种干燥配料(E)，其通过从含水配料(D)除去水和溶剂获得；含水配料(D)和由其制备的干燥配料(E)用于生产聚合物电解质膜本身的用途，以及含有所述聚合物电解质膜的膜/电极组合体(MEA)以及燃料电池。

1. 一种制备含有至少一种带酸基的聚芳族化合物的配料的方法，该方法包括步骤 (i)：

(i) 使至少一种磺化聚芳基醚酮与水在 120-280℃ 的温度下在闭合的反应器中接触，得到含水配料 A。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中带酸基的聚芳族化合物选自带有磺酸基团、磷酸基团、羧基和/或硼酸基团的聚芳基醚酮、聚芳基砜、聚醚砜、聚苯硫醚和聚砜。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中在聚芳族化合物中的酸基的量是 0.5-2mmol 酸基/g 聚芳族化合物。

4. 一种通过权利要求 1-3 中任一项的方法制备的含水配料 A。

5. 根据权利要求 4 的含水配料 A，其含有 1-25 重量%，优选 5-25 重量%，特别优选 10-20 重量%，非常特别优选 15-20 重量%的至少一种带酸基的聚芳族化合物，以及 75-99 重量%、优选 75-95 重量%、特别优选 80-90 重量%、非常特别优选 80-85 重量%的水，所述至少一种磺化聚芳基醚酮与水的总和是 100 重量%。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，该方法另外包括步骤 (ii)：

(ii) 从在步骤 i) 中获得的含水配料 A 除去水，得到干燥配料 B。

7. 一种根据权利要求 6 的方法制备的干燥配料 B。

8. 一种配料 C，其含有：

a) 根据权利要求 7 的干燥配料 B，和

b) 水或根据权利要求 4 或 5 的含水配料 A。

9. 根据权利要求 8 的配料 C，其含有：

a) 1-25 重量%、优选 5-25 重量%、特别优选 10-25 重量%、非常特别优选 15-20 重量%的至少一种带酸基的聚芳族化合物，和

b) 75-99 重量%、优选 75-95 重量%、特别优选 75-90 重量%、非常特别优选 80-85 重量%的水，

其中所述干燥配料 B 和水的总量是 100 重量%，

或

a) 1-99 重量%、优选 10-25 重量%、特别优选 15-20 重量%的至少一种带酸基的聚芳族化合物，和

b) 1-99 重量%、优选 75-90 重量%、特别优选 80-85 重量%的根据权利要求 4 或 5 的含水配料 A，

其中所述干燥配料 B 和含水配料 A 的总量是 100 重量%，

10. 一种含水配料 D，其含有：

(a) 根据权利要求 4 或 5 的含水配料 A，或根据权利要求 8 或 9 的配料 C；和

(b) 至少 2 重量%的有机溶剂，基于配料的总量计。

11. 根据权利要求 10 的含水配料 D，其中有机溶剂选自 N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷以及它们的混合物。

12. 一种制备根据权利要求 10 或 11 的含水配料 D 的方法，其中将基于配料总量计至少 2 重量%的有机溶剂加入根据权利要求 4 或 5 的含水配料 A 中，或将基于配料 D 总量计至少 2 重量%的有机溶剂加入根据权利要求 8 或 9 的配料 C 中。

13. 一种制备含有至少一种带酸基的聚芳族化合物的干燥配料 E 的方法，其中对根据权利要求 10 或 11 的含水配料 D 进行干燥。

14. 一种通过权利要求 13 所述的方法制备的干燥配料 E。

15. 根据权利要求 14 的干燥配料 E，其另外含有至少一种其它聚合物，优选至少一种聚醚砜和/或至少一种聚砜。

16. 根据权利要求 10 或 11 的含水配料 D 用于生产聚合物电解质膜的用途。

17. 一种由根据权利要求 10 或 11 的含水配料生产的聚合物电解质膜。

18. 一种复合材料，其包含至少第一层，所述第一层以作为膜的根据权利要求 14 或 15 的干燥配料 E 的形式含有至少一种带酸基的聚芳族化合物；并另外含有至少一层导电催化剂层。

19. 一种复合材料，其包含至少第一层，所述第一层以作为膜的根据权利要求 14 或 15 的干燥配料 E 的形式含有至少一种带酸基的聚芳族化合物；并另外含有至少一层导电催化剂层以及一层或多层气体扩散层，其中催化剂层位于气体扩散层上。

20. 一种燃料电池，其含有至少一种根据权利要求 17 的聚合物电解质膜或至少一种根据权利要求 18 或 19 的复合材料。

含有带酸基的聚芳族化合物的含水配料

本发明涉及一种制备含水配料(A)的方法,该配料含有至少一种带酸基的聚芳族化合物,特别是磺化聚芳族化合物;以及涉及通过本发明方法制备的含水配料(A)。此外,本发明涉及一种通过从含水配料(A)除去水以制备干燥配料(B)的方法,以及干燥配料(B)本身。本发明还涉及配料(C),其含有本发明的干燥配料(B)和水;以及涉及含水配料(D),其含有本发明的含水配料(A)或配料(C),并且另外含有至少2重量%的有机溶剂。此外,本发明涉及干燥配料(E),其通过从本发明的含水配料(D)除去水和溶剂获得。本发明还提供本发明的含水配料(D)以及由其获得的干燥配料(E)用于制备聚电解质膜的用途,以及涉及聚电解质膜本身和膜-电极组合体(MEA),以及含有本发明聚电解质膜的燃料电池。

官能化、特别是磺化的聚芳族化合物及其用途是现有技术公知的。例如,官能化聚芳族化合物在燃料电池技术中用作聚电解质膜或用于聚电解质膜中。此外,磺化的聚芳族化合物可以用于电解池中,例如氯碱电池,以及用于各种化学反应的催化剂中或用作所述催化剂,以及用于诸如反渗透或超滤的工艺中。

已经由带酸基的聚芳族化合物生产的聚电解质膜、特别是磺化聚芳族化合物,通常通过使带酸基的聚芳族化合物溶解在有机溶剂中而获得,有机溶剂是例如 DMAc (N,N-二甲基乙酰胺)、DMF (二甲基甲酰胺)、DMSO (二甲基亚砷)或 NMP (N-甲基吡咯烷酮);并随后进行沉淀或除去溶剂。

缺点是上述溶剂是昂贵的并具有高沸点,所以难以除去。由于成本降低、环境保护和健康的问题,所以希望带酸基的聚芳族化合物能在水溶液中加工。其它原因是,特别是在制备贵金属催化剂材料的领域中,应当避

免或尽可能少地使用含杂原子（特别是含氯、硫和氮）的溶剂，因为这些溶剂起催化剂毒物的作用。因此，带酸基的聚芳族化合物的含水配料得到关注，例如用于生产燃料电池或电解装置所用的气体扩散电极，或用于生产燃料电池所用的膜-电极组合体（MEA）。

制备带酸基的聚芳族化合物的含水配料时遇到的问题是它们的溶解性，特别是当使用带酸基且具有低或中等酸基数目的聚芳族化合物时，因为这些带酸基的聚芳族化合物特别难溶于含水溶剂中。

WO98/55534 公开了一种制备被酸基官能化的聚合物的水性、含有水和不含水的溶液的方法，其中为制备所述溶液所需的热量通过微波辐射引入。这些溶液用作生产气体扩散电极、燃料电池和用聚电解质稳定的纳米粒子的原料。被酸基官能化的聚合物例如是磺化聚醚酮（PEK）、聚醚醚酮（PEEK）和聚醚醚酮酮（PEEKK）。

因为用微波辐射是复杂的，并且不是每个地方都能使用用于辐射的合适设备，所以希望提供含有带酸基的聚芳族化合物的水性和含水的配料且不需要用微波辐射。希望所述水性和含水的配料具有非常高的固含量（带酸基的聚芳族化合物的含量）。

该目的通过一种制备含有至少一种带酸基的聚芳族化合物的配料的方法实现，该方法包括步骤（i）：

（i）使至少一种带酸基的聚芳族化合物与水在 120-280 °C、优选 150-200 °C、特别优选 170-200 °C 的温度下在闭合的反应器中接触，得到含水配料 A。

具有高固含量的带酸基的聚芳族化合物的含水配料 A 可以通过本发明方法获得。含水配料 A 通常是至少一种带酸基的聚芳族化合物的溶液或分散体。

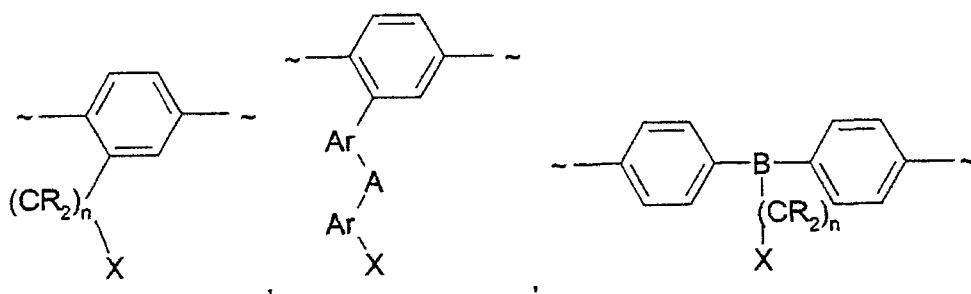
为了本发明的目的，术语“水”表示水，优选自来水，含有对于自来水而言常规量的杂质。也可以使用例如部分或全部去离子水。可以添加其它组分，例如盐和乳化剂，但是在本发明的优选实施方案中不添加其它组分。

为了本发明的目的，“酸基”优选是磺酸基团、磷酸基团、羧基和/或硼酸基团，其中特别优选磺酸基团。

在聚芳族化合物中的酸基量通常是 0.5-2mmol 酸基/g 聚芳族化合物（离子交换能力，IEC），优选 1-1.8mmol 酸基/g 聚芳族化合物。

为了本发明的目的，“聚芳族化合物”是在聚合物链内具有多个亚芳基、优选多个亚苯基的聚合物。合适的“聚芳族化合物”例如公开在 US 2002/0091225、WO 2005/049696、WO 2005/050671、JP 2004-345997、US 2004/149965、EP-A 1 479 714 和 EP-A 1 465 277 中。“聚芳族化合物”优选选自以下化合物：聚醚、聚酮、聚芳基醚酮、聚醚酮、聚芳基砜、聚醚砜、聚硫醚砜、聚苯硫醚、聚砜。更优选，“聚芳族化合物”选自聚芳基醚酮、聚芳基砜、聚醚砜、聚亚苯基硫醚、聚砜、聚酰胺、聚醚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚苯并噻唑和聚苯并恶唑。最优选聚芳基醚酮。

聚芳族化合物可以在其芳环或侧链上带有酸基团。侧链是例如被酸基取代的芳基、烷基、烷基芳基、芳基烷基、链烯基芳基、芳基链烯基或链烯基。侧链可以与聚合物主链的任何原子连接。它们优选与聚芳族化合物的芳环连接。合适结构的例子是：



其中

X=酸基，

A=CR₂、NR、S、O，

B=CR、N，

R=取代或未取代的烷基，或者取代或未取代的芳基，

n=0-10。

例子仅仅是说明性的。本领域技术人员将知道可以存在酸基与聚芳族化合物连接的许多其它方式，这些也包括在本发明申请的公开内容中。

带酸基的聚芳族化合物通过本领域技术人员公知的方法制备。

带酸基的聚芳族化合物特别优选是磺化聚芳基醚酮。

所有公知的磺化聚芳基醚酮适合作为磺化聚芳基醚酮。这些通过相应聚芳基醚酮的磺化获得。合适的磺化工艺是本领域技术人员公知的，特别公开在 EP-A 0 008 895、WO 03/03198、DE-A 3402471、DE-A 3321860、EP-A 0 574 791、EP-A 815 159 和 WO 2004/076530。聚芳基醚酮是可从商业获得的，或可以通过本领域技术人员公知的方法制备。

磺化聚芳基醚酮优选选自磺化聚醚酮 (sPEK)、磺化聚醚醚酮 (sPEEK)、磺化聚醚酮酮 (sPEKK) 和磺化聚醚醚酮酮 (sPEEKK)。

根据本发明使用的磺化聚芳基醚酮的磺化度通常是 10-90%，优选 20-80%，特别优选 30-60%，非常特别优选 35-55%。在上述文献中提到了制备具有特定磺化度的磺化聚芳基醚酮的合适方法。

在本发明方法中，优选制备含有 1-5 种带酸基的聚芳族化合物的配料，优选含 1 或 2 种带酸基的聚芳族化合物的配料，特别优选含有一种带酸基的聚芳族化合物的配料。

除了至少一种带酸基的聚芳族化合物之外，本发明的配料可以进一步含有聚合物，特别是带酸基的非芳族的聚合物，例如磺化四氟乙烯聚合物，如 Nation®。例如，配料 A 可以通过将至少一种带酸基的聚芳族化合物与其它聚合物在步骤 1) 中溶解来制备。

步骤 i) 使带至少一个酸基的聚芳族化合物与水接触

为了制备含有至少一种带酸基的聚芳族化合物的含水配料 A，使至少一种带酸基的聚芳族化合物与水按照本发明方法接触。

步骤 i) 在 120-280、优选 150-200℃、特别优选 170-200℃ 的温度下进行。如果所用的温度高于上述规定的温度，则带酸基的聚芳族化合物会分解。在温度低于所述规定温度的情况下，带酸基的聚芳族化合物不能溶入

溶液或仅仅轻微溶解。

步骤 i) 在闭合的反应器中进行，该反应器是耐压的。合适的反应器是本领域技术人员公知的。例如，在高压釜中进行步骤 (i)。因此，步骤 (i) 在至少与能在规定温度达到的自生压力对应的压力下进行。

本发明的方法获得了含水配料 A，其中根据通过凝胶渗透色谱（洗脱剂：DMAc (+LiBr)，检测器：差示折光计 ERC7515A) 进行分析，所含的至少一种带酸基的聚芳族化合物以未变化的形式存在，即，带酸基的聚芳族化合物的分子量没有变化。

本发明方法步骤 (i) 中获得的含水配料 A 具有高含量的所述至少一种带酸基的聚芳族化合物。所述含量通常是 1-25 重量%，优选 5-25 重量%，特别优选 10-20 重量%，非常特别优选 15-20 重量%，所述至少一种带酸基的聚芳族化合物与水的总和是 100 重量%。在这里，至少一种带酸基的聚芳族化合物以溶解或分散的形式存在于含水配料 A 中。本发明方法因此使得有可能达到比现有技术更高的固含量。

因此，本发明的含水配料通常含有 1-25 重量%，优选 5-25 重量%，特别优选 10-20 重量%，非常特别优选 15-20 重量%的至少一种带酸基的聚芳族化合物，以及通常 75-99 重量%、优选 75-95 重量%、特别优选 80-90 重量%、非常特别优选 80-85 重量%的水，所述至少一种带酸基的聚芳族化合物与水的总和是 100 重量%。

通常含有 1-25 重量%带酸基的聚芳族化合物的本发明含水配料 A 所具有的粘度显著低于在有机溶剂中含有相同量磺化聚芳基醚酮的磺化聚芳基醚酮配料的粘度，所述溶剂例如是 DMSO（二甲基亚砷）、DMAc（N,N-二甲基乙酰胺）、DMF（二甲基甲酰胺）或 NMP（N-甲基吡咯烷酮）。此外，与有机配料相比，本发明含水配料 A 的优点在于水的沸点低于上述有机溶剂，并且也是无毒的。

在步骤 i) 中获得的含水配料可以随后进一步在步骤 (ii) 中处理。

步骤 ii) 除去水

在进一步的步骤中，即步骤(ii)，可以从在步骤(i)中获得的配料A除去水。这得到干燥的配料B。

从含水配料除水的操作可以通过任何本领域技术人员公知的方法进行。例如，除水可以通过施加真空并且如果合适的话稍微加热或喷雾干燥来实现。

在步骤(ii)中获得的干燥配料B含有至少一种带酸基的聚芳族化合物，非常易溶于水，即使在室温下也是如此。这是令人惊奇的，因为在步骤(i)中所用的带酸基的聚芳族化合物通常不溶于水。根据凝胶渗透色谱的分析，带酸基的聚芳族化合物的分子量没有发生变化。不限于任何理论，干燥配料B具有良好水溶性的原因可能是由于步骤(i)的工艺导致带酸基的聚芳族化合物的形态发生变化。这表示在本发明方法步骤(i)中制得的含至少一种带酸基的聚芳族化合物的含水配料A和按照步骤(i)和(ii)制得的含至少一种带酸基的聚芳族化合物的干燥配料B不同于现有技术公知的含有至少一种带酸基的聚芳族化合物的含水或干燥配料。

所以，本发明进一步提供一种通过包括步骤(i)的本发明方法制备的含水配料A。本发明进一步提供通过包括步骤(i)和(ii)的本发明方法制备的干燥配料B。合适的工艺条件以及在这些配料中优选使用的组分如上所述。

本发明的干燥配料B可以以各种方式进一步加工。

可以使用本发明的干燥配料来制备含水配料，所述含水配料具有比本发明方法步骤(i)获得的含水配料更高固含量的溶解或分散的带酸基的聚芳族化合物。这通过向本发明的干燥配料B中加入水来实现。本发明的干燥配料B在水中的溶解使得有可能获得至少一种磺化聚芳基醚酮的含量高达25重量%的含水配料，基于干燥配料B和水的总量计。

所以，本发明进一步提供配料C，其含有：

- a) 根据本发明的干燥配料B，和
- b) 水或根据本发明的含水配料A。

本发明的上述配料C优选含有1-75重量%、特别优选7-25重量%、非常特别优选10-20重量%的至少一种带酸基的聚芳族化合物，基于所述

干燥配料 B 和水或含水配料 A 的总量计。

至少一种带酸基的聚芳族化合物可以来源于干燥配料，或来源于干燥配料 B 和含水配料 A。

特别优选含有以下组分的配料 C：

a) 1-25 重量%、优选 5-25 重量%、特别优选 10-25 重量%、非常特别优选 15-20 重量%的本发明的干燥配料 B，和

b) 75-99 重量%、优选 75-95 重量%、特别优选 75-90 重量%、非常特别优选 80-85 重量%的水，

其中所述干燥配料 B 和水的总量是 100 重量%。

进一步优选的实施方案提供含有以下组分的配料 C：

a) 75-99 重量%、优选 85-90 重量%的本发明的干燥配料 B，和

b) 1-25 重量%、优选 10-15 重量%的本发明的干燥配料 A。

除含有至少一种带酸基的聚芳族化合物和水的含水配料(配料 A 和 C)之外，进一步含有有机溶剂的含水配料受到关注。合适的有机溶剂是例如 NMP (N-甲基吡咯烷酮)、DMAc (N,N-二甲基乙酰胺)、DMF (二甲基甲酰胺)、DMSO (二甲基亚砷)、醇(例如甲醇、乙醇、丙醇；二醇，例如乙二醇；三醇，例如甘油)或它们的混合物。水与有机溶剂的比率通常是 93: 2 至 30: 70，优选 85: 5 至 50: 50，特别优选 75: 5 至 65: 20。

所以，本发明进一步提供含水配料 D，其含有：

(a) 本发明的含水配料 A，通过按照步骤 i) 的本发明方法获得；或者本发明的配料 C，通过将水或本发明的含水配料 A 加入本发明的干燥配料 B 获得；和

(b) 至少 2 重量%的有机溶剂，基于配料的总量计。

合适的有机溶剂已经如上所述。有机溶剂在含水配料中的比例通常是至少 2 重量%，优选 5-25 重量%，特别优选 7-15 重量%，基于含水配料的总量计。

本发明的含水配料 D 通过将基于配料总量计至少 2 重量%的有机溶剂加入通过本发明方法步骤 i) 获得的本发明含水配料 A 中或加入含有本发

明干燥配料 B 和水或本发明含水配料 A 的本发明配料 C 中而获得。合适的有机溶剂和溶剂的合适用量已经如上所述。

带酸基的聚芳族化合物存在于溶液中或以在本发明含水配料 D 中的分散体形式存在。

本发明的含水配料 D 不能通过将带酸基的聚芳族化合物溶解在水和溶剂的混合物中制备，这是因为带酸基的聚芳族化合物的水不溶性。

已经惊奇地发现将有机溶剂含量大于 2 重量%的本发明含水配料 D 干燥能得到水不溶性残余物。这种水不溶性残余物的优点在于含有带酸基的聚芳族化合物的水不溶性膜可以在本发明的含水配料 D 的基础上生产。这些膜适用于例如燃料电池和电解电池中。在从本发明的含水配料生产膜时，可以在低温下进行更快速的干燥，因为水的沸点显著低于现有技术从带酸基的聚芳族化合物生产膜时所用的有机溶剂的沸点。此外，当从本发明的含水配料生产膜时，有机溶剂在膜中的残余含量可以按照可控的方式设定。本发明的含水配料也具有低粘度，这帮助在生产膜中的过滤。此外，当使用本发明的含水配料 D 时能达到较高的固含量。

所以，本发明进一步提供一种通过干燥本发明的含水配料 D 来制备含有至少一种带酸基的聚芳族化合物的干燥配料 E 的方法。

合适的干燥方法是本领域技术人员公知的；例如，干燥可以通过施加真空（如果合适的话在高温下）或通过喷雾干燥进行。

本发明进一步提供一种通过上述方法制备的干燥配料 E。如上所述，由溶剂含量为至少 2%的含水配料 D 制备的干燥配料 E 的优点在于其是水不溶性的，并因此可以用于生产燃料电池和电解电池中所用的膜。从含水配料 D 生产膜的优点已经如上所述。

因此，可以从含水配料 D 生产水不溶性膜。

干燥配料 E 可以另外含有至少一种其它聚合物和/或其它无机和/或有机化合物，这些化合物可以是固体或液体。这些化合物可以在含水配料 D 的干燥之前或之后加入。在这里，可以理解干燥配料 E 能与其它聚合物和/或无机和/或有机化合物混合。也能理解的是，其它聚合物以膜的形式沉积

在已经从含水配料 D 生产的膜上。

合适的其它聚合物是例如热塑性聚合物，优选聚醚砜和聚砜。

所以，本发明进一步提供干燥配料 E，其另外含有至少一种其它聚合物，优选至少一种聚醚砜和/或聚砜，特别优选至少一种聚醚砜，和如果合适的话其它无机和/或有机化合物。

干燥配料的至少一种聚芳基醚酮与至少一种其它聚合物之间的重量比通常是 1: 99 至 99: 1，优选 2: 1 至 20: 1。

适合作为其它组分的无机和/或有机化合物通常是低分子量的固体或聚合物固体，其例如能获取或释放质子。

在这些能获取或释放质子的化合物中，可以提到以下例子：

- 片状硅酸盐，例如膨润土、蒙脱土、蛇纹石、高岭土、滑石、叶蜡石、云母。其它细节参见 Hollenmann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 第 91-100 版，第 771 页起 (2001)。

- 硅铝酸盐，例如沸石。

- 水不溶性有机羧酸，例如具有 5-30 个、优选 8-22 个、特别优选 12-18 个碳原子的直链或支化烷基并且若合适时带有一个或多个其它官能团的那些，所述其它官能团是例如羟基、C-C 双键或羰基。可以提到的例子是以下羧酸：戊酸、异戊酸、2-甲基丁酸、新戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、十九烷酸、花生酸、二十二酸、二十四酸、二十六酸、三十烷酸、结核硬脂酸、棕榈油酸、油酸、芥酸、山梨酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸、花生四烯酸、culpanodonic 酸和二十二碳六烯酸，以及上述两种或多种的混合物。

- 多磷酸，例如描述在 Hollenmann-Wiberg, 同一出处，第 659 页起。

- 上述两种或多种固体的混合物。

也可以加入其它优选未官能化的聚合物。为了本发明的目的，“未官能化的聚合物”表示既不是全氟化和磺化（离聚）的聚合物，例如 Nafion 或 Flemion，也不是被合适基团官能化以达到足够质子传导性的聚合物，

例如-SO₃H 基团或-COOH 基团。对可以用于此目的未官能化的聚合物没有特殊限制，只要它们在要使用本发明聚合物体系的应用领域中是稳定的即可。如果在优选的用途中，它们用于燃料电池中，则应当使用在高达 100 °C 和优选高达 200 °C 或更高的温度下热稳定且具有极高化学稳定性的聚合物。优选使用以下聚合物：

- 具有芳族主链的聚合物，例如聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜（例如 Ultrason®）、聚苯并咪唑。

- 具有氟化主链的聚合物，例如 Teflon® 或 PVDF。

- 热塑性聚合物或共聚物，例如聚碳酸酯，例如聚碳酸亚乙酯、聚碳酸亚丙酯、聚丁二烯碳酸酯、聚亚乙烯基碳酸酯；或聚氨酯，例如描述在 WO 98/44576 中。

- 交联的聚乙烯醇。

- 乙烯基聚合物，例如

- 以下单体的聚合物和共聚物：苯乙烯或甲基苯乙烯、氯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、N-甲基吡咯烷酮、N-乙烯基咪唑、乙酸乙烯酯、偏氟二氯乙烯，

- 以下单体的共聚物：氯乙烯和偏二氯乙烯，氯乙烯和丙烯腈，偏二氯乙烯和六氟丙烯。

- 由偏二氯乙烯和六氟丙烯以及选自以下的化合物形成的三元聚合物：氟乙烯、四氟乙烯和三氟乙烯。

这些聚合物例如公开在 US 5,540,741 中，将其公开内容引入本文供参考。

- 酚-甲醛树脂，聚三氟苯乙烯，聚 2,6-二苯基-1,4-亚苯基醚，聚芳基醚砜，聚亚芳基醚砜，膦酸盐化聚 2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚。

- 由以下物质制备的均聚物、嵌段聚合物和共聚物：

- 烯属烃，例如乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、丙烯、己烯或高级同系物、丁二烯、环戊烯、环己烯、降冰片烯、乙烯基环己烷。

- 丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，例如丙烯酸或甲基丙烯酸的甲基酯、

乙基酯、丙基酯、异丙基酯、丁基酯、异丁基酯、己基酯、辛基酯、癸基酯、十二烷基酯、2-乙基己基酯、环己基酯、苄基酯、三氟甲基酯、六氟丙基酯或四氟丙基酯。

- 乙烯基醚，例如甲基-、乙基-、丙基-、异丙基-、丁基-、异丁基-、己基-、辛基-、癸基-、十二烷基-、2-乙基己基-、环己基-、苄基-、三氟甲基-、六氟丙基-或四氟丙基-乙烯基醚。

所有这些未官能化聚合物可以原则上以交联或未交联的形式使用。

本发明的配料适用于许多本领域技术人员公知的应用。一个重要的方面是本发明方法能获得可以用作离子交换聚合物体系的配料，例如在燃料电池中；例如用作离聚物或聚合物电解质膜，例如在在膜-电极组合体（MEA）中。

所以，本发明还提供本发明的干燥配料 E 用作离聚物或聚合物电解质膜的用途，以及由本发明干燥配料 E 或本发明的含水配料 D 生产的离聚物或聚合物电解质。也可以使用本发明的配料 A、B、C、D 来生产离聚物配料或聚合物电解质膜，如果合适的话在进一步处理所述配料之后。

本发明聚合物电解质膜的生产可以原则上通过所有本领域技术人员公知的任何方法生产。本发明的聚合物电解质膜优选通过制备含有至少一种带酸基的聚芳族化合物的流延溶液或流延分散液来生产。在流延溶液的情况下，这可以是溶解在上述至少一种溶剂中的本发明含水配料 D 或本发明含水配料 E。流延溶液或流延分散液被施用到合适的载体上，例如通过用刮刀分布流延溶液或分散液。合适的载体是例如玻璃片或 PET 膜。也可以在合适时（若必要的话）将流延溶液或流延分散液通过例如浸渍、旋涂、辊涂、喷涂、印刷和活版印刷、照相凹版印刷、平板或筛网印刷方法或者通过挤出施用到载体上。其它加工可以按照常规方式进行，例如通过在室温或高温下（如果合适的话在减压下）除去溶剂或水与溶剂的混合物。也可以如下生产聚合物电解质膜：按照本领域技术人员公知的方法将溶剂或溶剂和水的混合物蒸发到 50-99 重量%的固含量，随后按照本领域技术人员公知的方法使用能与附着在膜上的溶剂和水混溶的沉淀剂使膜沉淀。该

膜随后按照本领域技术人员公知的方法脱除溶剂或水与溶剂的混合物。生产电解质膜的方法是本领域技术人员公知的，例如公开在 EP-A 0 574 791、DE-A 42 11 266 和 DE-A 34 02 471 中。

优选生产厚度为 5-500 微米、优选 10-500 微米和特别优选 10-200 微米的聚合物电解质膜（干燥聚合物电解质膜的厚度）。

本发明进一步提供一种复合材料，其包含至少第一层，所述第一层以本发明配料 E 的形式含有至少一种带酸基的聚芳族化合物；以及提供这样的复合材料，其含有至少第一层，所述第一层以本发明干燥配料的形式含有至少一种带酸基的聚芳族化合物；并且还含有至少一层导电催化剂层（被催化剂涂覆的膜，CCM）。合适的 CCM 含有催化剂层，例如由聚合物组成的催化剂层，优选干燥配料 E；碳黑；和催化剂，优选贵金属催化剂或通过将催化剂油墨涂到膜上制备的催化剂层。合适的催化剂油墨包括例如催化活性贵金属的聚集体（例如催化铂或钌聚集体）和至少一种溶剂。合适的溶剂是水、醇（一元醇或多元醇，例如具有 1、2 或 3 个羟基的醇）、DMAc（N,N-二甲基乙酰胺）、DMF（二甲基甲酰胺）、DMSO（二甲基亚砷）或 NMP（N-甲基吡咯烷酮）。优选的催化剂油墨是下述含水的催化剂配料。催化剂油墨可以通过例如喷涂、刮刀涂覆、印刷或本领域技术人员公知的其它方法施用到膜上。

除了膜和催化剂层之外，复合材料可以还含有一层或多层气体扩散层（GDL），例如碳非织造物。催化剂层位于气体扩散层上，得到膜-电极组合体（MEA）。

合适的膜-电极组合体和被催化剂涂覆的膜以及它们的生产方法是本领域技术人员公知的。

合适的 MEA 例如通过将催化剂油墨施用到 GDL 上得到涂覆的 GDL 来生产。被两层涂覆的 GDL 随后与位于 GDL 之间的聚合物电解质膜一起加工，形成 MEA，例如通过热压进行。优选的催化剂油墨和聚合物电解质膜是本发明的催化剂油墨和聚合物电解质膜。合适的生产 MEA 的方法是本领域技术人员公知的。

所述复合材料可以进一步含有一个或多个极性电极。

本发明进一步提供一种燃料电池，其含有至少一种本发明的聚合物电解质膜或本发明的复合材料。

优选的带酸基的芳族化合物已经如上所述。

此外，本发明的水性和含水配料可以用于制备催化剂配料（聚合物电解质+碳黑+贵金属催化剂，水以及如果合适的溶剂，优选水混溶性溶剂）和用于将带酸基的聚芳族化合物施用到膜和气体扩散电极上。本发明配料的优点在于由于它们的聚合物形态发生变化，它们能更高程度地利用贵金属催化剂。这使得催化剂比现有技术含有更少的贵金属，因此贵金属催化剂的生产成本降低。此外，使用本发明的含水配料能使膜部分溶解，从而在膜和催化剂层之间实现按照目标方式控制的更好接触。此外，上述水性或含水的催化剂配料（催化剂油墨）是相对不可燃的，这使得对自燃性催化剂的处理更容易。在现有技术状态下，例如 EP-A 1 503 439，必须使用高沸点溶剂和/或分散剂以实现粒子在催化剂油墨中的均匀分散。分散剂的使用在制备本发明催化剂油墨中不是必要的。此外，可以避免或至少减少在本发明催化剂油墨中的高沸点溶剂的量。

以下实施例用于说明本发明。

实施例 1

将 20g 的 sPEEK（磺化度=40%）与 80g 水混合，并于 180℃在高压釜中处理 20 分钟。通过离心从溶液中分离出存在的固体。得到 65.4g 的含 sPEEK 的水溶液。可溶性材料的磺化度是 40 重量%，溶液的固含量是 18.1 重量%。

实施例 2

将 17.5g 的 sPEEK（磺化度=55%）与 82.5g 水混合，并于 180℃在高压釜中处理 20 分钟。通过离心从溶液中分离出存在的固体。得到 65g 的含 sPEEK 的水溶液。可溶性材料的磺化度是 55%，溶液的固含量是 18 重量%。