

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 73/18 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380106255.6

[43] 公开日 2006 年 2 月 8 日

[11] 公开号 CN 1732208A

[22] 申请日 2003.12.2

[21] 申请号 200380106255.6

[30] 优先权

[32] 2002.12.16 [33] DE [31] 10258580.6

[86] 国际申请 PCT/EP2003/013529 2003.12.2

[87] 国际公布 WO2004/055097 德 2004.7.1

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.16

[71] 申请人 佩密斯股份有限公司

地址 德国法兰克福

[72] 发明人 戈登·卡伦丹 奥默尔·于恩萨尔
布莱恩·贝尼杰维奇
伯比·G·道金斯 J·迪安·巴克
丽塔·H·乔伊纳

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 11 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

高分子量聚吡咯

[57] 摘要

本发明涉及新型高分子量聚吡咯，基于其高分子量用本征粘度表示至少为 1.3dl/g，它们适合用于制备纤维、薄膜、膜和模制品。另外，本发明公开了制备高分子量聚吡咯的方法。

1. 一种基于聚吡咯的聚合物，其分子量以本征粘度计至少为1.3dl/g，该聚合物可由如下步骤组成的方法制备：

5 A)将一种或多种芳香四氨基化合物与一种或多种每个羧酸单体含有至少两个酸基的芳香羧酸或其酯混合，或将一种或多种芳香和/或杂芳香二氨基羧酸混合；

 B)在惰性气体下加热步骤A)中得到的混合物至温度达350℃，优选达300℃；

10 C)粉碎步骤B)得到的物质，并对得到的粒子进行分级，

 D)在惰性气体下加热级分为300μm-1000μm的粒子至温度达450℃，优选达400℃；和冷却。

2. 如权利要求1的聚合物，其特征在于下列物质用作芳香四氨基化合物：3,3',4,4'-四氨基联苯，2,3,5,6-四氨基吡啶，1,2,4,5-四氨基苯，3,3',4',4'-四氨基联苯基砒，3,3',4',4'-四氨基联苯基醚，3,3',4,4'-四氨基苯甲酮，3,3',4,4'-四氨基联苯甲烷和3,3',4,4'-四氨基联苯二甲基甲烷。

20 3. 如权利要求1的聚合物，其特征在于下列物质用作芳香二羧酸：间苯二酸，对苯二酸，苯二酸，5-羟基间苯二酸，4-羟基间苯二酸，2-羟基对苯二酸，5-氨基间苯二酸，5-N,N-二甲基氨基间苯二酸，5-N,N-二乙基氨基间苯二酸，2,5-二羟基对苯二酸，2,5-二羟基间苯二酸，2,3-二羟基间苯二酸，2,3-二羟基苯二酸，2,4-二羟基苯二酸，3,4-二羟基苯二酸，3-氟苯二酸，5-氟间苯二酸，2-氟对苯二酸，四氟苯二酸，四氟间苯二酸，四氟对苯二酸，1,4-萘二酸，1,5-萘二酸，2,6-萘二酸，2,7-萘二酸，联苯甲酸，1,8-二羟基萘-3,6-二酸，联苯基醚-4,4'-二羧酸，苯甲酮-4,4'-二羧酸，联苯基砒4,4'-二羧酸，联苯-4,4'-二羧酸，4-三氟甲基苯二酸，2,2-双(4-羧苯基)六氟丙烷，4,4'-芪二酸，4-羧基肉桂酸或其C1-C20烷基酯或C5-C12芳基酯或它们的酸酐或它们

25

30

的氯代酰基。

4. 如权利要求 1 的聚合物, 其特征在于下列物质用作芳香羧酸:
三羧酸、四羧酸或其 C1-C20 烷基酯或 C5-C12 芳基酯或它们的酸酐或
5 它们的氯代酰基, 优选为 1,3,5-苯三酸(苯均三酸)、1,2,4-苯三酸(苯偏
三酸)、(2-羧苯基)亚氨基二乙酸、3,5,3'-联苯三酸、3,5,4'-联苯三酸和
/或 2,4,6-吡啶三酸。

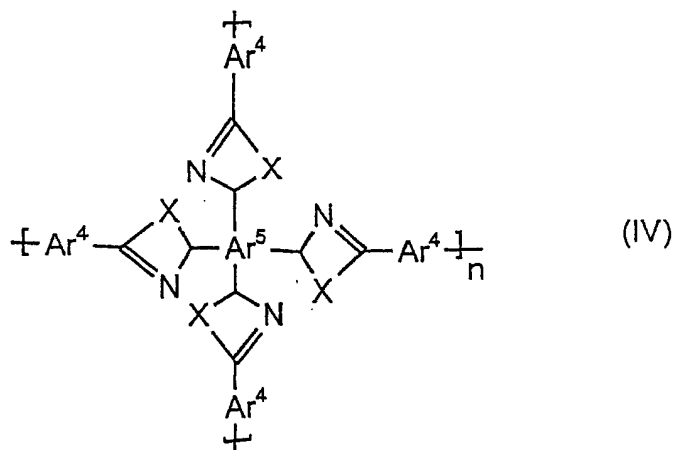
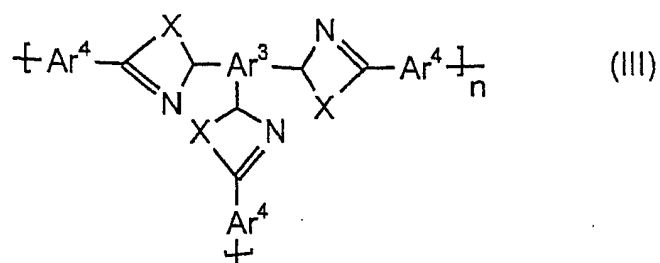
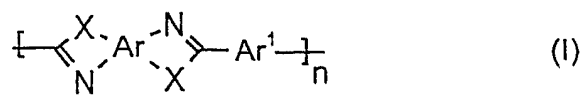
5. 如权利要求 1 的聚合物, 其特征在于下列物质用作芳香羧酸:
10 四羧酸, 其 C1-C20 烷基酯或 C5-C12 芳基酯或它们的酸酐或它们的氯
代酰基, 优选为苯-1,2,4,5-四酸、萘-1,4,5,8-四酸、3,5,3',5'-联苯四酸、
苯甲酮四酸、3,3',4,4'-联苯四酸、2,2',3,3'-联苯四酸、1,2,5,6-萘四酸
或 1,4,5,8-萘四酸。

6. 如权利要求 4 的聚合物, 其特征在于所述三羧酸或四羧酸的
15 含量(基于所用二羧酸)为 0-30mol%, 优选 0.1-20 mol%, 特别是 0.5-10
mol%。

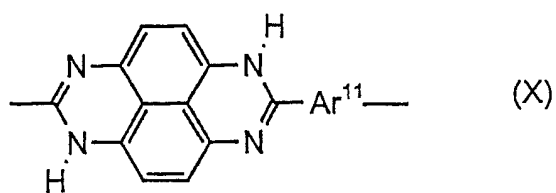
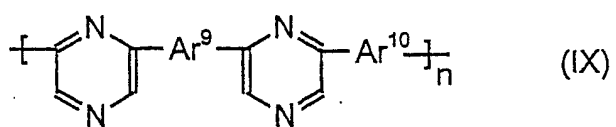
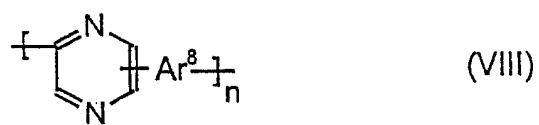
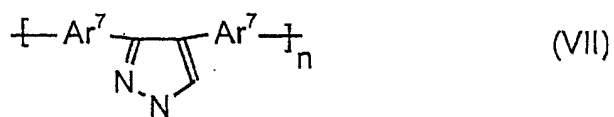
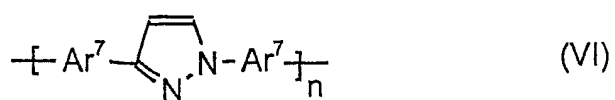
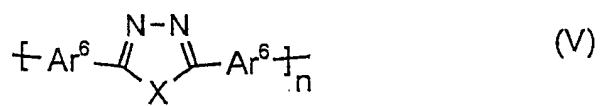
7. 如权利要求 1 的聚合物, 其特征在于下列物质用作杂芳香羧
20 酸: 杂芳香二羧酸和三羧酸和四羧酸, 其在环中含有至少一个氮、氧、
硫或磷原子, 优选为吡啶-2,5-二酸、吡啶-3,5-二酸、吡啶-2,6-二酸、
吡啶-2,4-二酸、4-苯基-2,5-吡啶二酸、3,5-吡啶二酸、2,6-嘧啶二酸、2,5-
吡嗪二酸、2,4,6-吡啶三酸、苯并咪唑-5,6-二酸, 及其 C1-C20 烷基酯
或 C5-C12 芳基酯或它们的酸酐或它们的氯代酰基。

8. 如权利要求 1 的聚合物, 特征在于其含有重复的式(I)和/或(II)
25 和/或(III)和/或(IV)和/或(V)和/或(VI)和/或(VII)和/或(VIII)和/或(IX)和/
或(X)的吡咯单元,

(插入 P23 分子式)



P24



其中

Ar 相同或不同，代表四价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

5 Ar¹ 相同或不同，代表二价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

Ar² 相同或不同，代表二价或三价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

10 Ar³ 相同或不同，代表三价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

Ar⁴ 相同或不同，代表三价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

Ar⁵ 相同或不同，代表四价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

15 Ar⁶ 相同或不同，代表二价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

Ar⁷ 相同或不同，代表二价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

20 Ar⁸ 相同或不同，代表三价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

Ar⁹ 相同或不同，代表二价或三价或四价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

Ar¹⁰ 相同或不同，代表二价或三价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

25 Ar¹¹ 相同或不同，代表二价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

X 相同或不同，代表氧、硫或含有一个氢原子的氨基，含有 1-20 个碳原子的基团，优选带或不带支链的烷基或烷氧基，或芳基作为另外的基团，

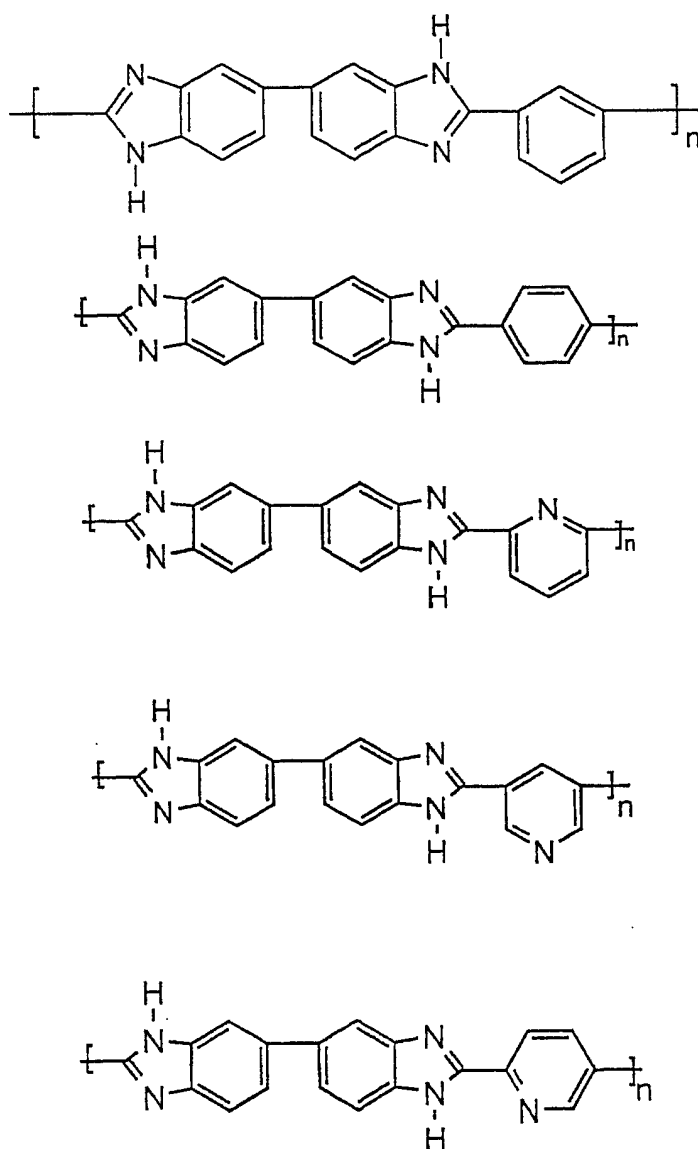
30 n 为大于或等于 10 的整数，优选大于或等于 100。

9. 如权利要求 8 的聚合物, 特征在于其为选自聚苯并咪唑、聚(吡啶)、聚(嘧啶)、聚咪唑、聚苯并噻唑、聚苯并噁唑, 聚噁二唑、聚喹啉、聚噻二唑和聚双偶氮芘的聚合物。

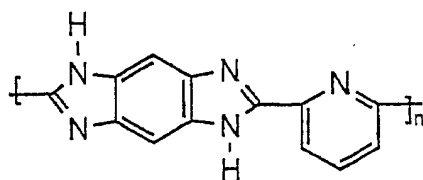
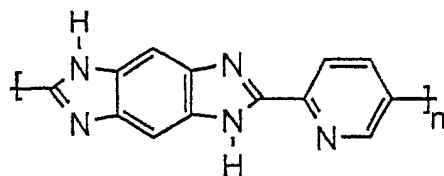
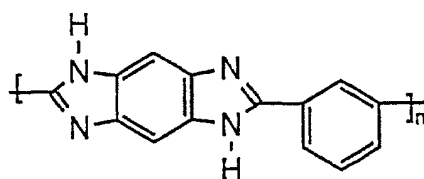
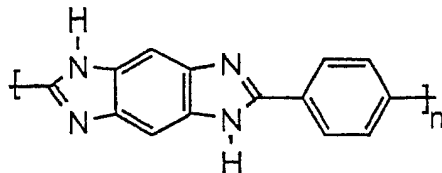
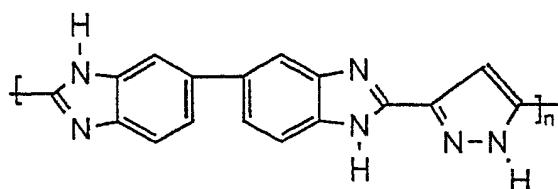
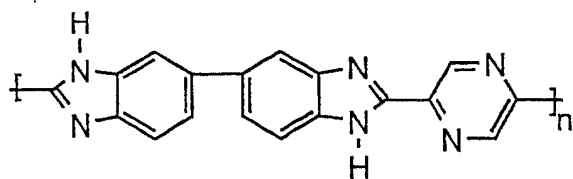
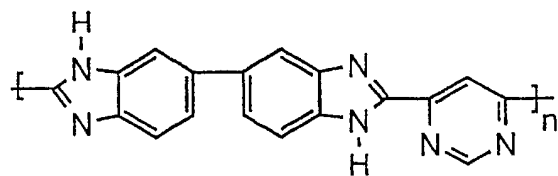
5

10. 如权利要求 1 的聚合物, 特征在于其为含有如下通式的重复苯并咪唑单元的聚合物:

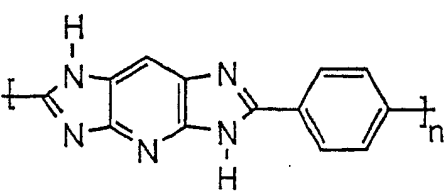
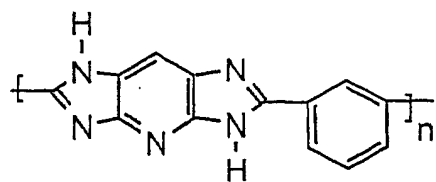
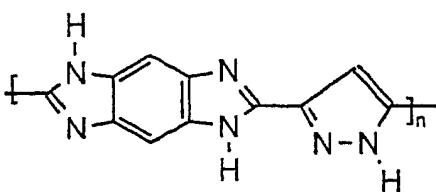
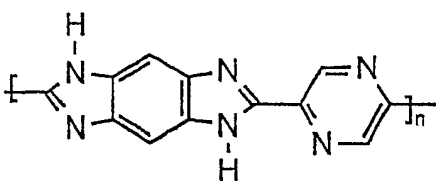
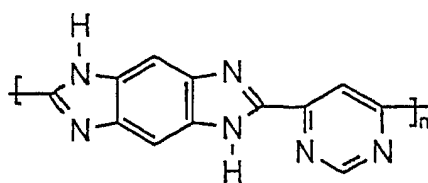
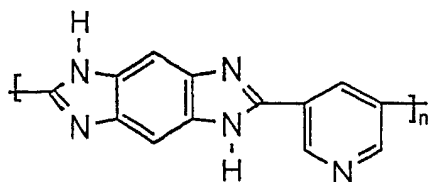
(插入 P26 分子式)



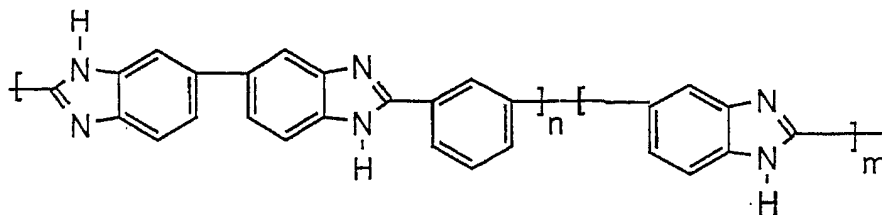
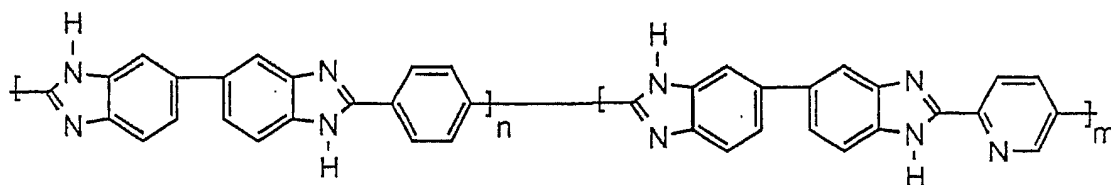
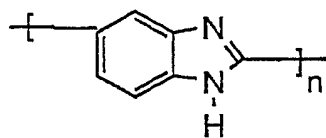
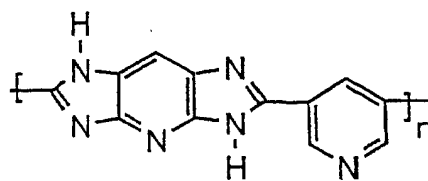
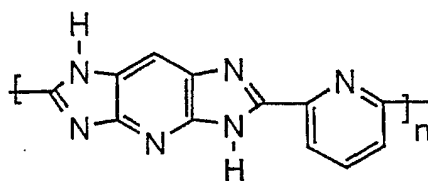
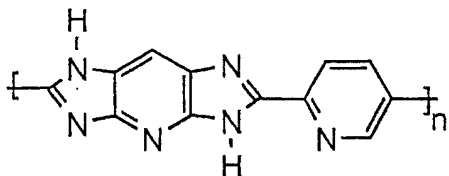
P27



P28



P29



其中 n 为大于或等于 10 的整数，优选大于或等于 100。

5 11. 如权利要求 1 的聚合物，特征在于步骤 D)中所用的粒子级分含至少 90wt.%的 $300\mu\text{m}$ - $1000\mu\text{m}$ 的粒子级分。

 12. 权利要求 1 的聚合物在制备聚合物在极性的，质子惰性溶剂中溶液以及模制品、薄膜、纤维和/或涂层中的应用。

10 13. 一种含有溶解在极性的、质子惰性溶剂中权利要求 1 的聚合物的聚合物溶液。

 14. 权利要求 13 的聚合物溶液在制备模制品、纤维、薄膜和/或涂层中的应用。

15 15. 一种含至少一种权利要求 1 的聚合物的模制品。

 16. 一种含至少一种权利要求 1 的聚合物的纤维。

20 17. 一种含至少一种权利要求 1 的聚合物的薄膜。

 18. 一种含至少一种权利要求 1 的聚合物的涂层。

25 19. 权利要求 17 的薄膜在气体和/或液体的过滤和/或分离、反渗透中的应用，或用于制备质子导电膜。

 20. 一种含至少一种权利要求 1 的聚合物和至少一种掺杂剂的质子导电膜。

30 21. 权利要求 20 的膜在电容器、电池系统、电解质中的应用，

或用于制备燃料电池的膜电极单元。

22. 一种含至少一个电极和至少一个权利要求 20 的质子导电膜的膜电极单元。

高分子量聚吡咯

5 本发明涉及高分子量聚吡咯、其制备方法和其应用。

聚吡啶如聚苯并咪唑(@Celazole)很久以前就为人们所知。此类聚苯并咪唑的制备通过是令 3,3',4,4'-四氨基联苯与间苯二酸或联苯基间苯二酸盐或其酯在熔融状态下反应。在与 DPIP 反应中, 气态苯酚是形成的次级产物, 其导致强泡沫形成和体积膨胀。形成的预聚物在反应器中固化, 并随后被机械粉碎。粉状预聚物然后在温度高达 400℃ 下以固相聚合形式进行末端聚合, 从而得到所期望的聚苯并咪唑。

15 为制备聚合物膜或聚合物纤维, PBI 在另外的步骤中溶解于极性的, 质子惰性的溶剂如二甲基乙酰胺(DMAc)中并以经典方法制备膜或纤维。

在制备溶液时, 已表明它们很大程度上取决于所用聚吡咯的性质。特别地, 观察到的凝胶形成和其他结晶作用会导致溶液具有低的储存容量。这些问题在德国专利申请 No.10052237.8 中已公开。但是, 该专利中公开的方法非常昂贵, 且会导致所用聚吡咯膜的产率差。

25 本发明的目的是制备聚吡咯, 其克服了前述问题, 且另一方面其具有优良的物理性质。

另一方面, 已发现高分子量聚吡咯会形成可稳定储存的溶液, 且另一方面, 其甚至超过了现有技术已知聚吡咯优良的物理性质。另外, 所述高分子量聚吡咯可以简单的方式制备。

30 本发明的目的涉及用如下步骤组成的方法制备的聚吡咯, 其分子

量用本征粘度表示至少为 1.3dl/g:

A) 将一种或多种芳香四氨基化合物与一种或多种每个羧酸单体含有至少两个酸基的芳香羧酸或其酯混合, 或将一种或多种芳香和/或杂芳香二氨基羧酸混合,

5 B) 在惰性气体下加热步骤 A)中得到的混合物至温度达 350℃, 优选达 300℃,

C) 粉碎步骤 B)得到的组合物, 并对得到的粒子进行分级,

D) 在惰性气体加热 300μm-1000μm 级分的的粒子至温度达 450℃, 优选达 400℃, 然后冷却。

10

本发明所用芳香及杂芳香四氨基化合物优选为 3,3',4,4'-四氨基联苯, 2,3,5,6-四氨基吡啶, 1,2,4,5-四氨基苯, 3,3',4,4'-四氨基联苯基砒, 3,3',4,4'-四氨基联苯基醚, 3,3',4,4'-四氨基苯甲酮, 3,3',4,4'-四氨基联苯甲烷和 3,3',4,4'-四氨基联苯二甲基甲烷及其盐, 特别是它们的单-,
15 二-, 三-及四氯化氢衍生物。

20

本发明所用芳香羧酸为二羧酸或其酯或酐或氯代酰基。术语“芳香羧酸”还包括杂芳香羧酸。芳香二羧酸优选为间苯二酸, 对苯二酸, 苯二酸, 5-羟基间苯二酸, 4-羟基间苯二酸, 2-羟基对苯二酸, 5-氨基
20 间苯二酸, 5-N,N-二甲基氨基间苯二酸, 5-N,N-二乙基氨基间苯二酸, 2,5-二羟基对苯二酸, 2,6-二羟基间苯二酸, 4,6-二羟基间苯二酸, 2,3-二羟基苯二酸, 2,4-二羟基苯二酸; 3,4-二羟基苯二酸, 3-氟苯二酸, 5-氟间苯二酸, 2-氟对苯二酸, 四氟苯二酸, 四氟间苯二酸, 四氟对苯二酸, 1,4-萘二酸, 1,5-萘二酸, 2,6-萘二酸, 2,7-萘二酸, 联苯甲酸,
25 1,8-二羟基萘-3,6-二酸, 联苯基醚-4,4'-二羧酸, 苯甲酮-4,4'-二酸, 联苯基砒-4,4'-二羧酸, 联苯-4,4'-二羧酸, 4-三氟甲基苯二酸, 2,2-双(4-羧苯基)六氟丙烷, 4,4'-芪二酸, 4-羧基肉桂酸或其 C1-C20 烷基酯或 C5-C12 芳基酯或它们的酸酐或它们的氯代酰基。

30

本发明所用杂芳香酸为杂芳香二羧酸或其酯或酐。“杂芳香二羧

酸”包括在环中含有至少一个氮，氧，硫或磷原子的芳香系统。优选为吡啶-2,5-二酸，吡啶-3,5-二酸，吡啶-2,6-二酸，吡啶-2,4-二酸，4-苯基-2,5-吡啶-二酸，3,5-吡啶二酸，2,6-嘧啶二酸，2,5-吡嗪二酸，2,4,6-吡啶三酸，苯并咪唑-5,6-二酸，及其 C1-C20 烷基酯或 C5-C12 芳基酯或它们的酸酐或它们的氯代酰基。

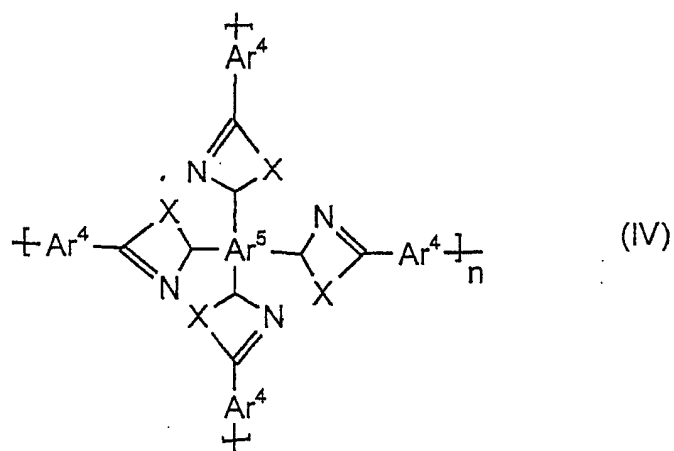
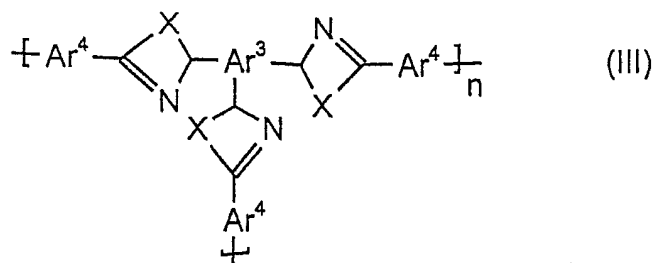
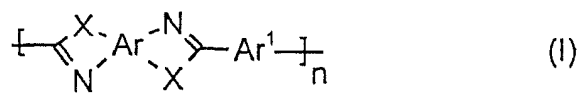
根据本发明所用芳香和杂芳香二氨基羧酸优选为二氨基苯甲酸及其单氯化氢和二氯化氢衍生物。

在步骤 A)中，优选使用至少两种不同芳香羧酸的混合物。特别优选，使用除含有芳香羧酸外，还含杂芳香羧酸的混合物。芳香羧酸与杂芳香羧酸的混合比例为 1: 99 至 99: 1，优选 1: 50 至 50: 1。

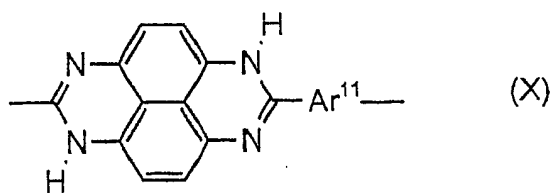
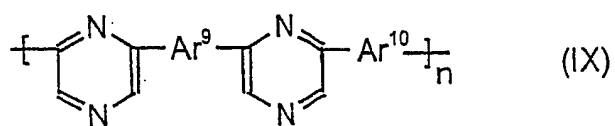
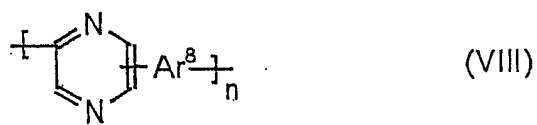
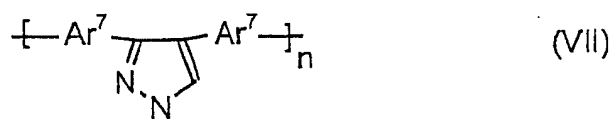
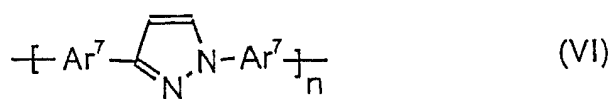
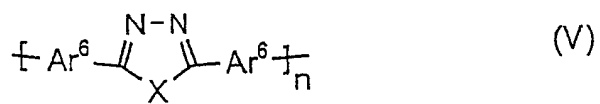
特别是，这些混合物是 N-杂芳香二酸与芳香二酸或其酯的混合物。非限制性的例子是间苯二酸，对苯二酸，苯二酸，2,5-二羟基对苯二酸，2,6-二羟基间苯二酸，4,6-二羟基间苯二酸，2,3-二羟基苯二酸，2,4-二羟基苯二酸，3,4-二羟基苯二酸，1,4-萘二酸，1,5 萘二酸，2,6-萘二酸，2,7-萘二酸，联苯甲酸，1,8-二羟基萘-3,6-二酸，联苯醚-4,4'-二酸，苯甲酮-4,4'-二酸，联苯砒-4,4'-二酸，联苯-4,4'-二酸，4-三氟甲基苯二酸，吡啶-2,5-二酸，吡啶-3,5-二酸，吡啶-2,6-二酸，吡啶-2,4-二酸，4-苯基-2,5-吡啶-二酸，3,5-吡啶二酸，2,6-嘧啶二酸和 2,5-吡嗪二酸。优选，其为联苯基间苯二酸盐（DPIP）和其酯。

本发明形成的基于聚吡咯的聚合物含重复的式(I)和/或(II)和/或(III)和/或(IV)和/或(V)和/或(VI)和/或(VII)和/或(VIII)和/或(IX)和/或(X)的吡咯单元。

(插入 P4 分子式)



P5



其中

Ar 相同或不同，代表四价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

5 Ar^1 相同或不同，代表二价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

Ar^2 相同或不同，代表二价或三价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

Ar^3 相同或不同，代表三价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

10 Ar^4 相同或不同，代表三价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

Ar^5 相同或不同，代表四价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

15 Ar^6 相同或不同，代表二价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

Ar^7 相同或不同，代表二价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

Ar^8 相同或不同，代表三价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

20 Ar^9 相同或不同，代表二价或三价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

Ar^{10} 相同或不同，代表二价或三价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

25 Ar^{11} 相同或不同，代表二价芳香或杂芳香基团，具有一个或多个环，

X 相同或不同，代表氧，硫，或含有一个氢原子的氨基，含有 1-20 个碳原子的基团，优选带或不带支链的烷基或烷氧基，或芳基作为另外的基团。

30 n 代表大于或等于 10 的整数，优选大于或等于 100。

5 优选芳香或杂芳香基团衍生自苯，萘，联苯，联苯醚，联苯甲烷，联苯二甲基甲烷，双苯基酮，联苯砒，喹啉，吡啶，双吡啶，哒嗪，嘧啶，吡嗪，三嗪，四嗪，吡咯，吡唑，噻，苯并吡咯，苯并三唑，苯并氧硫二唑，苯并氧二唑，苯并吡啶，苯并吡嗪，苯并 pyrazidine，苯并嘧啶，苯并吡嗪，苯并三嗪，中氮茛，喹啉，吡啶并吡啶，咪唑并嘧啶，吡嗪并嘧啶，卞唑，吡啶，吩嗪，苯并喹啉，吩噻嗪，吩噻嗪，acridizine，苯并蝶啶，菲咯啉和菲，如果需要，它们也可以是取代的。

10

Ar¹，Ar⁴，Ar⁶，Ar⁷，Ar⁸，Ar⁹，Ar¹⁰，Ar¹¹，可为任何形式的取代；例如对于亚苯基，Ar¹，Ar⁴，Ar⁶，Ar⁷，Ar⁸，Ar⁹，Ar¹⁰，Ar¹¹各自可为邻、间或对亚苯基。特别优选衍生自苯和联苯的基团，在某些情况下，其也可为取代的。

15

优选烷基为具有 1 至 4 个碳的短链烷基，如甲基，乙基，正丙基或异丙基及叔丁基。

优选芳基为苯基或萘基。烷基和芳基可为取代的。

20

优选取代基为卤原子如氟，氨基，羟基或短链烷基如甲基或乙基。

优选具有如式(I)重复单元的聚吡咯，其中重复单元中的 X 基团是相同的。

25

原则上聚吡咯可含有不同重复单元，其不同之处在于基团 X 是不同的。但是，优选它们在重复单元中仅含有相同的基团 X。

30

另外，优选聚吡咯聚合物为聚咪唑，聚苯并噻唑，聚苯并唑，聚噻二唑，聚喹啉，聚噻二唑，聚(吡啶)，聚(嘧啶)，和聚双偶氮茛

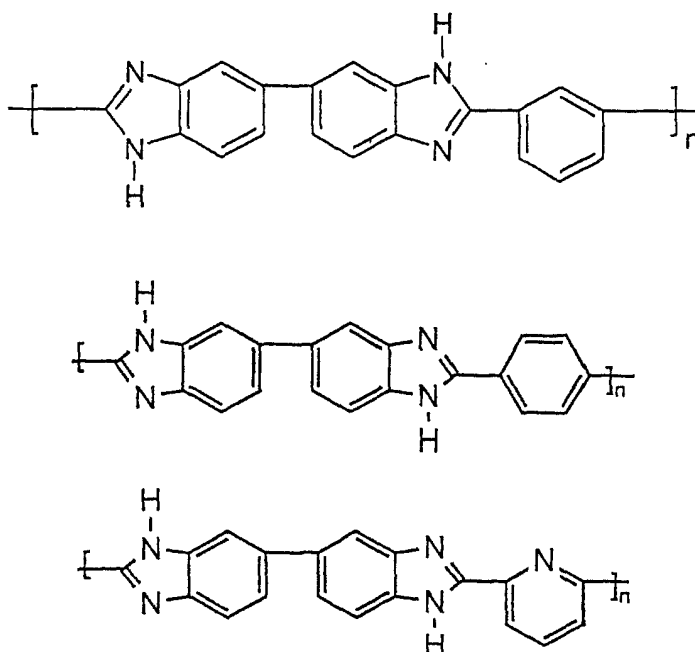
(tetrazapyrenes)。

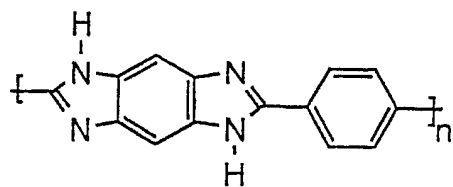
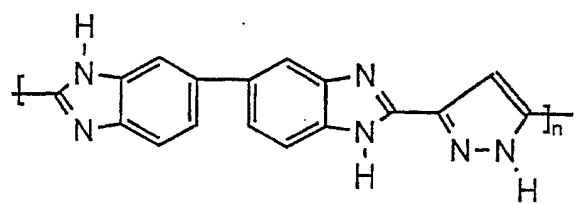
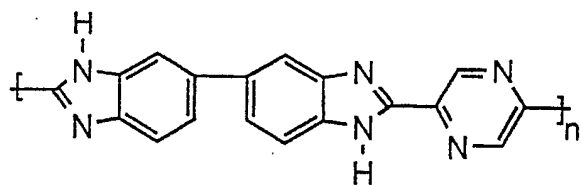
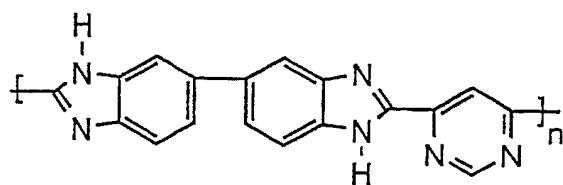
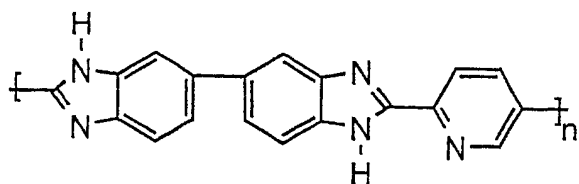
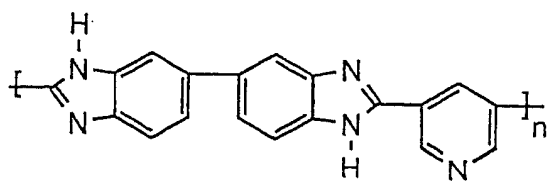
在本发明另一个实施方案中，含有重复的吡咯单元的聚合物是共
聚物或含有至少两个彼此不同的式(I)至式(X)单元的混合物。聚合物可
5 以是嵌段共聚物(二嵌段，三嵌段)，无规共聚物，周期共聚物和/或交
替聚合物。

在本发明一个特别优选的实施方案中，含有重复吡咯单元的聚合
物是仅含有式(I)和/或式(II)单元的聚吡咯。
10

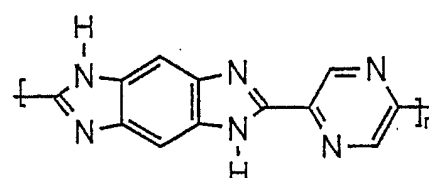
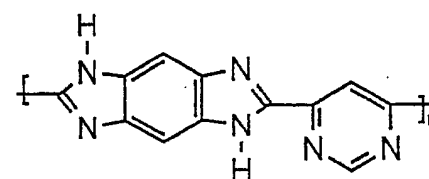
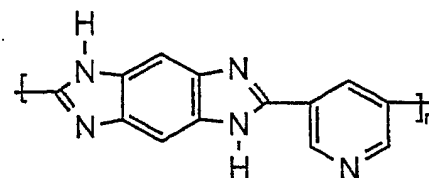
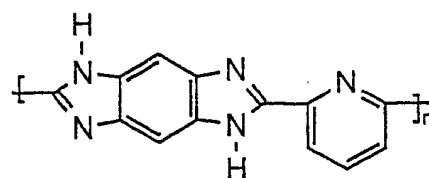
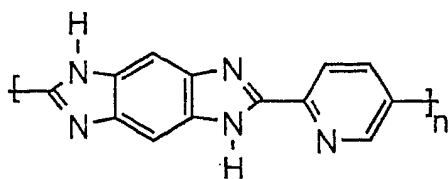
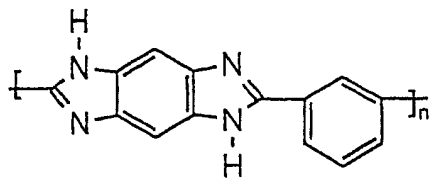
重复的吡咯单元的数量优选大于或等于 10 的整数。特别优选聚
合物含有至少 100 个重复的吡咯单元。

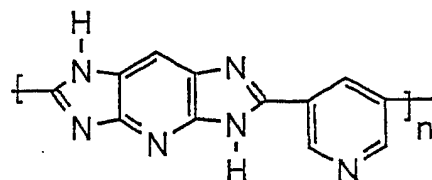
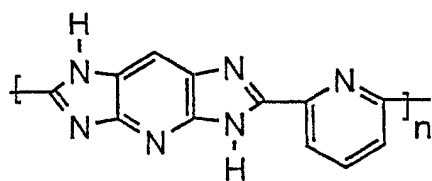
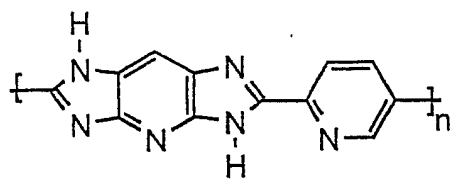
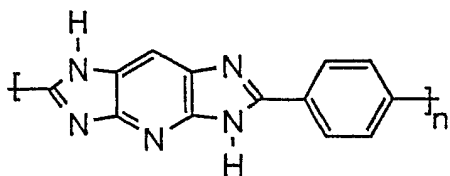
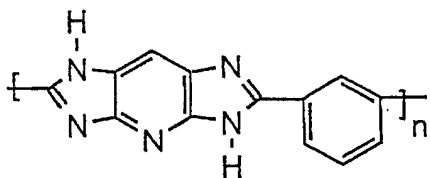
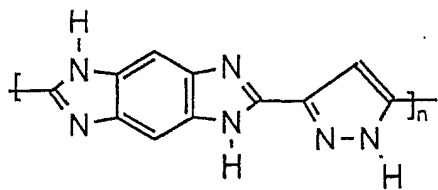
对于本发明，优选含有重复苯并咪唑单元的聚合物。一些特别适
15 当的聚合物的实例含有重复的如下通式的苯并咪唑单元：



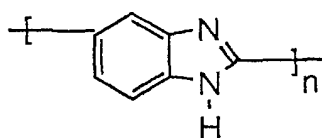


P10

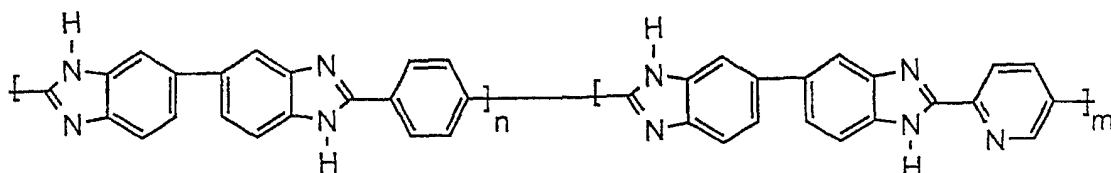




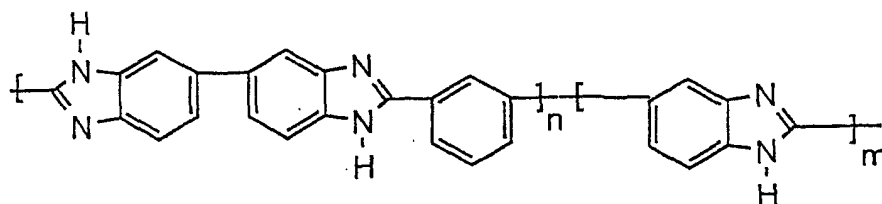
5



10



15



其中 n 代表大于或等于 10 的整数，优选大于或等于 100。

20

如上方法所得聚吡咯，特别是聚苯并咪唑，具有高分子量。测量其本征粘度，至少为 1.3dl/g，特别地至少为 1.4dl/g，因而显著高于市售苯并咪唑 ($IV < 1.1$ dl/g)。

25

加热步骤 B) 在惰性气体下进行，优选在排除湿气的条件下进行。加热进行 30 分钟-24 小时，优选为 1 小时-15 小时，特别优选为 2 小时-10 小时。为了使引入的热分布更好，提供充分混合的待加热物质是有利的。优选，在步骤 B) 中对物质进行搅拌。这样有另外的优点，因为在温度范围为 170-270℃ 下观察到的泡沫形成可被控制或减少。选择适于在步骤 C) 中粉碎步骤 B) 中得到的泡沫状物质的搅拌器是有利的。如果用搅拌器进行的粉碎仍不充分，那么可将得到的粒子进一步粉碎。

30

为了确定粒度和粒度分布，有多种测量方法。在本发明中，筛析法足以确定粒度，因此在步骤 C) 中通过筛选进行分级。

但是，原则上所有导致相应分离的其他分级方法也是适当的。

5

对于本发明中的分级，一系列具有不同网目宽度的筛子一个接一个被叠放在筛选机中。在筛析中，粒度由这样筛子的网目宽度确定，其几乎不再使粒子通过（筛选通过的，尺寸过小的材料）。筛子用以微米级的网目内宽度来表示。

10

在这种方法中，级分为 $300\mu\text{m}$ - $1000\mu\text{m}$ 的粒子与留存的粒子分离，其随后用于步骤 D)。步骤 D) 中所用材料含至少 90wt.% 的级分为 $300\mu\text{m}$ - $1000\mu\text{m}$ 的粒子，优选至少 95wt.%，更优选至少为 98wt.%。

15

步骤 C) 中粒子的分级优选在惰性气体下且排除湿气的条件下进行。如果这不能实现，那么随后需要进一步对粒子级分干燥。步骤 D) 所用粒子的残留水量不应超过 5wt.%、优选 3wt.%、更优选 1wt.%。干燥可通过已知方法进行。

20

随后，步骤 D) 中在惰性气体下、优选在排除湿气的情况下加热级分为 $300\mu\text{m}$ - $1000\mu\text{m}$ 的粒子至温度为 450°C 、优选至 400°C 。步骤 D) 中的最低温度为 300°C 、优选高于 350°C 。作为选择温度的函数，处理时间为 15 分钟-24 小时、优选 30 分钟-15 小时、特别优选为 1 小时-10 小时。为使引入的热更好地分布，优选提供充分混合的待加热物质。优选在步骤 D) 中进行搅拌。

25

在本发明另一个实施方式中，步骤 D) 可在分离的反应器中进行，且所期望的部分级分可被放置在中间储存器中作为储存物质。优选，步骤 D) 在分离的反应器中进行。

30

在步骤 D)中，聚吡咯聚合物浓缩和形成高分子量。

冷却后，可测量分子量。

5 本发明的聚吡咯，特别是聚苯并咪唑特征是具有高分子量。其本征粘度至少为 1.3dl/g，特别地至少为 1.4dl/g，从而明显超出商业聚苯并咪唑 ($IV < 1.1dl/g$)。

10 本发明得到的高分子量聚吡咯特别适用于制备模制品、纤维特别是高强度纤维和对机械性能有高要求的膜。已发现本发明高分子量聚吡咯的另一个优点是可形成更加稳定的具有高储存容量的溶液。

15 因此，本发明的目的也涉及本发明高分子量聚吡咯在极性的，质子惰性溶剂中，特别是在二甲基乙酰胺(DMAc)中的溶液。这类溶液常规的制备方法例如公开于德国专利申请 No.10,052,237.8 中。这类溶液适用于涂覆表面，特别是金属表面。

 本发明的另一个目的涉及通过烧结或回火本发明的高分子量聚吡咯得到的模制品，优选通过在模具中烧结或回火。

20

 若本发明的高分子量聚吡咯交联，那么其具有改进的优点。若本发明的材料以这种方式使用，那么在步骤 A)中也可加入三羧酸或四羧酸。在这种情况下，本发明的聚合物中可获得所期望的支化/交联。

25 步骤 A)中加入的三羧酸和四羧酸或其酯、或它们的酸酐或它们的氯代酰基优选是它们的 C1-C20 烷基酯或 C5-C12 芳基酯。特别优选为 1,3,5-苯三酸(苯均三酸)，1,2,4-苯三酸(苯偏三酸)，(2-羧苯基)亚氨基二乙酸，3,5,3'-联苯三酸，3,5,4'-联苯三酸，3,5,3',5'-联苯四酸，1,2,4,5-苯四酸，苯甲酮四酸，3,3',4,4'-联苯四酸，2,2',3,3'-联苯四酸，1,2,5,6-
30 萘四酸或 1,4,5,8-萘四酸。

三羧酸或四羧酸的含量(基于所用二酸)为 0-30mol%，优选 0.1-20 mol%，特别是 0.5-10 mol%。

5 这类高分子量聚吡咯也是本发明的目的。

使用本发明的高分子量聚吡咯溶液制备的膜相对现有技术已知的聚合物膜具有改进的材料性能，其适合作为分离膜。

10 这类分离膜可被制备成致密的聚合物膜、多孔中空纤维膜或多孔的开孔聚合物膜，任选其具有紧密的覆盖层。

15 对于多孔物膜的制备，本发明的聚合物溶液也可含所谓的致孔剂如甘油，其可根据所述沉淀剂的组成进行选择，致孔剂可得到不同形状的分

15 离膜。

为了分离，下列结构是优选的： i)对称的多孔结构； ii) 接近膜表面处聚合物压缩的不对称多孔结构。

20 Journal of Membrane Science, Volume 20, 1984, pages 147-66 公开了聚苯并咪唑膜的这种特别适当结构的扫描电镜图。

25 这类反相膜和结构对本领域的技术人员是已知的。具有对称多孔结构的膜用作空气和气体过滤的分离和过滤膜，或用于液体的微滤或超滤。具有不对称多孔结构的膜可以多种方式用于反渗透，特别地，用于水的脱盐、渗析或气体的制备。

30 一个特别适当的用途是与多孔金属载体结合使用从气态混合物中分离氢气和二氧化碳。由于聚合物膜的热稳定性，用于分离 CO₂ 的可选择的技术需要将气体冷却至 150℃，其中的效率被降低。基于本发

明聚吡咯的分离膜可在温度高达 400℃下连续运行，从而产率增加，成本降低。

5 对于基于聚吡咯分离膜的其他信息，可参考技术文献，特别是下述专利：世界专利 No.98/14505；美国专利 No.A-4,693,815；美国专利 No.A-4,693,824；美国专利 No.A-375,262；美国专利 No.A-3,737,042；美国专利 No.A-4,512,894；美国专利 No.A-448,687；美国专利 No.A-3,841,492。涉及分离膜结构和制造的前述引用参考文献的公开内容包括在本发明中，且是本发明说明书的一部分。特别地，这类分离膜可
10 制备成平面膜或中空纤维膜。

为了进一步改善应用技术特征，填充剂特别是纳米级填充剂可被加到聚合物膜中。

15 这类填充剂非限制性的例子为：

氧化物，如 Al_2O_3 、 Sb_2O_5 、 ThO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 MoO_3

硅酸盐，如沸石，沸石(NH_4^+)，片状硅酸盐，网状硅酸盐，N-钠沸石，H-丝光沸石， NH_4 -方沸石， NH_4 -方钠石， NH_4 -没食子酸铵盐，H-蒙脱石；

20 填充剂如碳化物，特别是 SiC ， Si_3N_4 ，纤维，特别是玻璃纤维，玻璃粉和/或聚合物纤维，优选基于聚吡咯的纤维。

作为添加组分，这些聚合物膜也可含捕获或破坏气体过滤操作中可能产生自由基的添加剂。

25 这类添加剂非限制性的例子如下：

双（三氟甲基）硝基氧，2,2-二苯基-1-苦味碱基偕胺肼，苯酚，烷基酚，立体位阻的烷基酚如 Irganox，芳香胺，立体位阻的胺如 Chimassorb；立体位阻的羟胺，立体位阻的烷基胺，立体位阻的羟胺，
30 立体位阻的羟胺醚，亚磷酸盐如 Irgafos，亚硝基苯，甲基-2-亚硝基丙

烷，苯甲酮，苯甲醛叔丁基硝酮，半胱胺，三聚氰胺，铅氧化物，锰氧化物，镍氧化物和钴氧化物。

5 在本发明聚合物膜可能的应用领域中，其中用作气体过滤和分离或气体净化中的过滤介质，和在反渗透中，用作柔韧电线的基材，用作电池隔离器，用作电线的保护膜，作为电元件和设备如电容器中的绝缘体，和作为金属和其它表面的保护膜。

10 从本发明高分子量聚吡咯溶液制备的纤维与现有技术已知的聚合物纤维相比具有改进的材料性能，例如强度、弹性模量，且其特别适用于制备高韧性纤维。若纤维用于纺织品，它们也在温度高于 400℃、优选高于 450℃下用稀硫酸处理。高韧性纤维在所谓基于聚合物的复合物材料、化合物材料和纤维增强模制品中用作增强纤维。

15 本发明的另一个目的涉及基于聚吡咯的聚合物纤维，其中聚吡咯的分子量用本征粘度表示为 1.3dl/g、优选至少为 1.4dl/g。

20 这些纤维的制备通过已知方法进行。在本发明中，本发明高分子量聚吡咯在极性的、质子惰性的溶剂特别是二甲基乙酰胺(DMAc)中的溶液通过用于 PBI 已知的方法挤出；随后，用已知方法除去溶剂。

25 形成的纤维可为连续的纤维长丝或，如果纤维形成与“熔融吹塑法”相似，那么其可具有主要的纤维特征。形成纤维的纤度没有限制，因此可制备单丝纤维，即，线状纤维。根据纤维所期望的应用来确定所需要的纤度。形成纤维的所有处理均可通过已知的纤维技术来实现（参考 Complete Textile Glossary, Celanese Acetate LLC, 2000）。

30 在一种变化中，新形成的、仍含溶剂的纤维可被引入到沉淀浴中。这种引入是在温度范围为室温（20℃）至沉淀液体的沸点温度（在标准压力下）。

对于本发明的沉淀液体，可使用在室温下（即，20℃）为液态的溶剂，其选自醇、酮、烷（脂族和环脂族）、醚（脂族和环脂族）、酯、羧酸，其中前述基团可为卤化的、水、无机酸（例如 H_3PO_4 、 H_2SO_4 ），及其混合物。

优选，C1-C10 醇、C2-C5 酮、C1-C10 烷（脂族和环脂族）、C2-C6 醚（脂族和环脂族）、C2-C5 酯、C1-C3 羧酸、二氯代甲烷、水及其混合物。

随后，所述纤维从沉淀液中游离。这优选通过干燥来实现，其中选择温度和环境压力作为沉淀液的分蒸气压。通常，干燥在标准压力下和温度为 20℃-200℃下进行。而且，可在真空下进行更温和的干燥。干燥方法不受限制。

沉淀浴中的处理可形成多孔结构，特别地，具有中空纤维。根据用途，它们是后续应用中所期望的。

如前所述，从本发明高分子量聚吡咯溶液制备的薄膜与现有技术已知的聚合物薄膜相比具有改进的材料性能，其在作为制备质子导电膜的原料时是优良的。

对于质子导电膜的制备，首先从本发明的聚合物溶液铸塑薄膜，然后除去溶剂。为此，优选按照德国专利 No.10109829.4 中公开的方法。随后，高分子量聚合物膜用掺杂剂润湿并放置于其中。对于用于本发明聚合物膜的掺杂剂，可使用酸，优选公知的 Lewis 酸和 Bronsted 酸，特别是无机 Lewis 酸和 Bronsted 酸，或碱氢氧化物。除了前面提及的酸，也可使用多元酸，特别是同多酸和杂多酸，和各种酸的混合物。在本发明中，杂多酸指具有至少两个不同中心原子的无机多元酸，其由金属（优选，Cr、Mo、V、W）和非金属（优选，As、I、P、Se、

Si、Te) 作为组成部分的弱多价氧化物酸而形成，混合酸酐。属于这类的物质其中包括为 12-钼酸根合磷酸和 12-钨酸根合磷酸。

5 特别优选的本发明掺杂剂为硫酸、磷酸和氢氧化钾。非常优选的掺杂剂是磷酸 (H_3PO_4)。

本发明的聚合物膜被掺杂。在本发明中，掺杂的聚合物膜指那些相对于未掺杂的聚合物膜具有改进质子导电性的聚合物膜，这是掺杂剂存在的结果。

10

制备掺杂聚合物膜的方法是已知的。在本发明优选的方法中，其通过用浓酸、优选高浓缩磷酸在室温-100℃下和任选在高压下，将适当聚合物的薄膜润湿适当的时间、优选 5 分钟-96 小时、特别优选为 1-72 小时而得到。

15

本发明聚合物膜的导电容量受掺杂程度的影响。导电容量随着掺杂剂浓度的增加而增加，直到获得最大值。根据本发明，掺杂度可被表示为聚合物每摩尔重复单元中酸的摩尔数。在本发明中，掺杂度为 3-15，特别地，6-12 是优选的。

20

本发明的聚合物膜与现有技术中已知的掺杂聚合物膜相比具有改进的材料性能。特别地，与常规膜相比，它们具有非常优良的机械性能，且具有改进的工作寿命。

25

本发明中掺杂聚合物膜可能的用途包括用在燃料电池中、电解质中、电容器中和电池系统中的用途。基于它们的特征，掺杂聚合物膜特别适用于燃料电池。

30

本发明也涉及膜电极单元，其具有至少一个本发明的聚合物膜。关于膜电极单元更多的信息可参考文献，特别地参考如下专利：美国

专利 No.A-4,191,618;美国专利 No.A-4,212,714;美国专利 No.A-4,333,805。前述提及的(美国专利 No.A-4,191,618;美国专利 No.A-4,212,714;和美国专利 No.A-4,333,805)参考文献的公开内容涉及膜电极单元的结构和制造,在此引入本发明说明书作为参考。

5

为了测量本征粘度(IV),聚合物首先在 160℃下干燥 2 小时。然后将这样干燥的 100mg 聚合物溶解在 100mL 浓硫酸中(至少 96wt.%),在 80℃下进行 4 小时。按照 ISO 3105 用 Ubbelohde 粘度计在温度为 25℃时测量该溶液的本征粘度。

10

实施例 1

在 N₂ 气氛下向安装有搅拌器的石英反应器中加入 214.27 克 TAB(四-氨基联苯)和 166.14 克间苯二酸。随后,将混合物加热至 150℃,搅拌的同时保持 1 小时;至 190℃保持 1 小时;至 250℃保持 1 小时;然后至 290℃保持 1.5 小时。

15

在 190℃-250℃间可观察到强泡沫形成。随后,形成的泡沫通过搅拌被粉碎成小粒子。在 290℃下再经过 1.5 小时后,冷却反应器,然后用筛分机器将聚合物筛分成 5 个级分(<212、212-300、300-500、500-1000、和>1000μm)。

20

表 1 表明本征粘度(IV)和各个级分的份数。随后,将各种单独的级分倒入石英反应器中,在 N₂ 气氛下于 380℃时聚合,同时搅拌 3 小时,然后冷却,测量聚合物的 IV。

25

表 1 中给出了各种聚合物的 IV 值。

表 1

粒度 (μm)	百分含量 (%)	分级前的 IV	聚合完成后的 IV
<212	31.16	0.23	0.56
212-300	16.47	0.25	1.04
300-500	18.94	0.25	1.40
500-1000	27.38	0.26	1.44
>1000	6.06	0.25	1.17