

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. Januar 2007 (11.01.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/003568 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*C08J 3/05* (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)  
*C08J 5/22* (2006.01)

(74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; ISENBRUCK BÖSL  
HÖRSCHLER WICHMANN HUHN, Theodor-Heuss-An-  
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/063669

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

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. Juni 2006 (29.06.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 030 970.4 30. Juni 2005 (30.06.2005) DE

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **KHVOROST, Alexander** [RU/DE]; Carl Benz Strasse 10/3, 69514 Ladenbach (DE). **WAHSNER, Gerhard Eugen** [DE/DE]; Rollestrasse 15, 67063 Ludwigshafen (DE). **THATE, Sven** [DE/DE]; Am Hinkelstein 3, 67271 Neuleiningen (DE). **BÖHNKE, Harald** [DE/DE]; Webergasse 7, 67346 Speyer (DE). **LÖSCH, Dennis** [DE/DE]; August-Croissant-Strasse 23, 67122 Altrip (DE).

**Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title:** AQUEOUS FORMULATIONS CONTAINING POLYAROMATIC COMPOUNDS WITH ACID GROUPS

(54) **Bezeichnung:** WÄSSRIGE FORMULIERUNGEN ENTHALTEND SÄUREGRUPPEN TRAGENDE POLYAROMATISCHE VERBINDUNGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to the following: a method for production of aqueous formulations (A) containing at least one polyaromatic particularly sulphonated compound with acid groups and aqueous formulations (A), produced by said method; a method for production of dried formulations (B) by removal of the water from aqueous formulations (A) and the dried formulation (B) itself; a formulation (C), comprising said dried formulation (B) and water or the formulation (A) and a water-containing formulation (D) containing the aqueous formulation (A) or the formulation (C) and in addition at least 2 wt. % of an organic solvent; a dry formulation (E), obtained by removal of water and solvent from the aqueous formulation (D); the use of aqueous formulation (D) and the dry formulation (E) obtained therefrom for the production of a polymer electrolyte membrane itself and a membrane/electrode unit (MEA) and a fuel cell comprising said polymer electrolyte membrane.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Formulierungen (A) enthaltend mindestens eine Säuregruppen tragende, insbesondere sulfonierte, polyaromatische Verbindung sowie wässrige Formulierungen (A), die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt sind. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung getrockneter Formulierungen (B) durch Entfernung des Wassers aus den wässrigen Formulierungen (A) sowie die getrockneten Formulierungen (B) selbst. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine Formulierung (C) enthaltend die erfindungsgemäße getrocknete Formulierung (B) sowie Wasser oder die erfindungsgemäße Formulierung A und eine wasserhaltige Formulierung (D) enthaltend die erfindungsgemäße wässrige Formulierung (A) oder die erfindungsgemäße Formulierung (C) und zusätzlich mindestens 2 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung trockene Formulierungen (E), die durch Entfernung von Wasser und Lösungsmittel aus den erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen (D) erhalten werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen (D) sowie der aus diesen gewonnenen trockenen Formulierungen (E) zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran sowie die Polymerelektrolytmembran selbst und eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) sowie eine Brennstoffzelle, die die erfindungsgemäße Polymerelektrolytmembran enthalten.



WO 2007/003568 A1

Wässrige Formulierungen enthaltend Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindungen

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Formulierungen (A) enthaltend mindestens eine Säuregruppen tragende, insbesondere sulfonierte, polyaromatische Verbindung sowie wässrige Formulierungen (A), die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt sind. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung getrockneter Formulierungen (B) durch Entfernung des Wassers aus den wässrigen Formulierungen (A) sowie die getrockneten Formulierungen (B) selbst. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine Formulierung (C) enthaltend die erfindungsgemäße getrocknete Formulierung (B) sowie Wasser und eine wasserhaltige Formulierung (D) enthaltend die erfindungsgemäße wässrige Formulierung (A) oder die erfindungsgemäße Formulierung (C) und zusätzlich mindestens 2 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung trockene Formulierungen (E), die durch Entfernung von Wasser und Lösungsmittel aus den erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen (D) erhalten werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen (D) sowie der aus diesen gewonnenen trockenen Formulierungen (E) zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran sowie die Polymerelektrolytmembran selbst und eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) sowie eine Brennstoffzelle, die die erfindungsgemäße Polymerelektrolytmembran enthalten.

Funktionalisierte, insbesondere sulfonierte, polyaromatische Verbindungen und deren Verwendung sind im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise werden in der Brennstoffzellentechnik funktionalisierte polyaromatische Verbindungen als oder in Polymerelektrolytmembranen verwendet. Des Weiteren können sulfonierte polyaromatische Verbindungen in elektrolytischen Zellen, zum Beispiel Chloralkalizellen eingesetzt werden, sowie in oder als Katalysatoren für zahlreiche chemische Reaktionen und in Verfahren wie der inversen Osmose oder der Ultrafiltration.

Polymerelektrolytmembranen, die aus den Säuregruppen tragenden, insbesondere sulfonierten, polyaromatischen Verbindungen hergestellt werden, werden im Allgemeinen durch Lösen der Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen in einem organischen Lösungsmittel wie DMAc (N,N-Dimethylacetamid), DMF (Dimethylformamid), DMSO (Dimethylsulfoxid) oder NMP (N-Methylpyrrolidon) und anschließende Fällung oder Entfernung des Lösungsmittels hergestellt.

Nachteilig ist, dass die genannten Lösungsmittel teuer sind und hohe Siedepunkte aufweisen, so dass deren Entfernung schwierig ist. Aus Gründen der Kostensenkung, des Umweltschutzes sowie aus arbeitshygienischen Gründen wäre es daher wünschenswert, die Verarbeitung der Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen in wässrigen Lösungen zu ermöglichen. Ein weiterer Grund dafür ist, dass gerade im Bereich der Herstellung von Edelmetall-Katalysatormaterialien der Einsatz von heteroatomhaltigen, insbesondere chlor-, schwefel- und stickstoffhaltigen Lösungsmitteln vermieden bzw. minimiert werden sollte, da diese als Katalysatorgifte wirken können. Daher sind zum Beispiel zur Herstellung von Gasdiffusions-Elektroden für Brennstoffzellen oder Elektrolyseeinheiten oder zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) für Brennstoffzellen wässrige Formulierungen Säuregruppen tragender polyaromatischer Verbindungen von Interesse.

Problematisch bei der Herstellung von wässrigen Formulierungen Säuregruppen tragender polyaromatischer Verbindungen ist deren Löslichkeit, insbesondere wenn Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindungen eingesetzt werden, die eine niedrige oder mittlere Zahl von Säuregruppen aufweisen, da solche Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen besonders schwer in wässrigen Lösungsmitteln löslich sind.

In WO 98/55534 ist ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen, wasserhaltigen und nicht wässrigen Lösungen von mit Säuregruppen funktionalisierten Polymeren offenbart, wobei die zur Herstellung der Lösung nötige Wärme durch Mikrowellenstrahlung zugeführt wird. Die Lösungen dienen als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Gasdiffusionselektroden, Brennstoffzellen und Polymerelektrolyt stabilisierten Platin-Nanopartikeln. Bei den mit Säuregruppen funktionalisierten Polymeren handelt es sich zum Beispiel um sulfonierte Polyetherketone (PEK), Polyetheretherketone (PEEK) und Polyetheretherketonketone (PEEKK).

Da eine Bestrahlung mit Mikrowellen aufwändig ist und ein entsprechendes Gerät zur Bestrahlung nicht überall bereitsteht, ist es wünschenswert, wässrige und wasserhaltige Formulierungen enthaltend Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindungen bereitzustellen, ohne dass eine Mikrowellenbestrahlung erforderlich ist. Dabei ist es wünschenswert, dass die wässrigen und wasserhaltigen Formulierungen einen möglichst hohen Feststoffgehalt (Gehalt an Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen) aufweisen.

40

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Formulierung enthaltend mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung umfassend den Schritt (i):

5

(i) Inkontaktbringen der mindestens einen Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung mit Wasser bei einer Temperatur von 120 bis 280 °C, bevorzugt 150 bis 200 °C, besonders bevorzugt 170 bis 200 °C in einem geschlossenen Reaktor, wobei eine wässrige Formulierung A erhalten wird.

10

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können wässrige Formulierungen A von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen erhalten werden, die hohe Feststoffgehalte aufweisen. Bei den wässrigen Formulierungen A handelt es sich im Allgemeinen um Lösungen oder Dispersionen mindestens einer Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung.

15

Unter dem Ausdruck „Wasser“ ist im Sinne der vorliegenden Anmeldung Wasser, bevorzugt Leitungswasser, mit den für Leitungswasser üblichen Mengen an Verunreinigungen zu verstehen. Es ist ebenfalls möglich, zum Beispiel teilweise oder voll entsalztes Wasser einzusetzen. Der Zusatz weiterer Komponenten wie Salze und Emulgatoren kann erfolgen, erfolgt jedoch in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht.

20

Im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind unter „Säuregruppen“ bevorzugt Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Carboxyl- und/oder Borsäuregruppen zu verstehen, wobei Sulfonsäuregruppen besonders bevorzugt sind.

25

Der Anteil der Säuregruppen in den polyaromatischen Verbindungen beträgt im Allgemeinen 0,5 bis 2 mmol Säuregruppen pro g polyaromatische Verbindung (Ionenaustauschkapazität, IEC), bevorzugt 1 bis 1,8 mmol Säuregruppen pro g polyaromatische Verbindung.

30

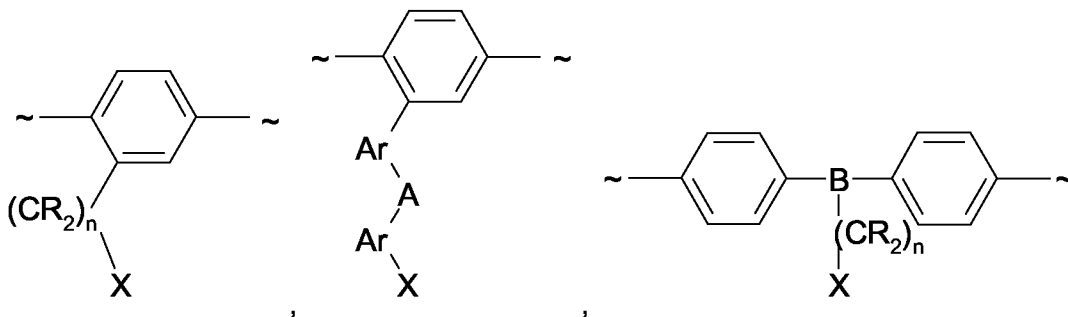
Unter „polyaromatische Verbindung“ ist im Sinne der vorliegenden Anmeldung ein Polymer zu verstehen, das mehrere Arylengruppen innerhalb der Polymerkette, bevorzugt mehrere Phenylengruppen, aufweist. Geeignete „polyaromatische Verbindungen“ sind z. B. in US 2002/0091225, WO 2005/049696, WO 2005/050671, JP2004-345997, US 2004/0149965, EP-A-1 479 714 und EP-A 1 465 277 offenbart.

35

40

Bevorzugt ist unter „polyaromatische Verbindung“ eine Verbindung zu verstehen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethern, Polyketonen, Polyaryletherketonen, Polythioetherketonen, Polyarylsulfonen, Polyethersulfonen, Polythioethersulfonen, Polyphenylensulfiden, Polysulfonen. Besonders bevorzugt ist die „polyaromatische Verbindung“ ausgewählt aus Polyaryletherketonen, Polyarylsulfonen, Polyethersulfonen, Polyphenylensulfiden und Polysulfonen. Ganz besonders bevorzugt sind Polyaryletherketone.

- 10 Die polyaromatischen Verbindungen können die Säuregruppen an ihren aromatischen Kernen tragen oder an Seitenketten. Bei den Seitenketten handelt es sich dabei zum Beispiel um Aryl-, Alkyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Alkenylaryl-, Arylalkenyl- oder Alkenylgruppen, die mit den Säuregruppen substituiert sind. Die Seitenketten können mit jedem Atom der Polymerhauptkette verknüpft sein. Bevorzugt sind sie mit den aromatischen Kernen der polyaromatischen Verbindungen verknüpft. Geeignete Beispiele sind:



20

; worin

X= Säuregruppe

A=  $CR_2$ , NR, S, O

B= CR, N

25

R= substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Aryl

n= 0 bis 10

bedeuten.

30

Die Beispiele dienen ausschließlich der Veranschaulichung. Es ist dem Fachmann bekannt, dass zahlreiche weitere Verknüpfungen der Säuregruppen mit den polyaromatischen Verbindungen möglich sind, die von der Offenbarung der vorliegenden Anmeldung umfasst sind.

35

Die Herstellung der Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren.

- 5 Besonders bevorzugt sind die Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen sulfonierte Polyaryletherketone.

10 Als sulfonierte Polyaryletherketone sind alle bekannten sulfonierten Polyaryletherketone geeignet. Diese werden im Allgemeinen durch Sulfonierung der entsprechenden Polyaryletherketone erhalten. Geeignete Sulfonierungsverfahren sind dem Fachmann bekannt und unter anderem in EP-A 0 008 895, WO 03/03198, DE-A 3402471, DE-A 3321860, EP-A 0 574 791, EP-A 815 159 und WO 2004/076530 offenbart. Die Polyaryletherketone sind kommerziell erhältlich oder können nach dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden.

15

Bevorzugt sind die sulfonierten Polyaryletherketone ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus sulfonierten Polyetherketonen (sPEK), sulfonierten Polyetheretherketonen (sPEEK), sulfonierten Polyetherketonketonen (sPEKK) und sulfonierten Polyetheretherketonketonen (sPEEKK).

20

Der Sulfonierungsgrad der erfindungsgemäß eingesetzten sulfonierten Polyaryletherketone beträgt im Allgemeinen von 10 bis 90 %, bevorzugt 20 bis 80 %, besonders bevorzugt 30 bis 60 %, ganz besonders bevorzugt 35 bis 55 %. Geeignete Verfahren zur Herstellung von sulfonierten Polyaryletherketonen mit den genannten Sulfonierungsgraden sind in den vorstehend genannten Dokumenten erwähnt.

25

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Formulierungen hergestellt, die 1 bis 5 Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindungen, bevorzugt 1 oder 2 Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindungen, besonders bevorzugt 1 Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung enthalten.

30

Neben der mindestens einen Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung können die Formulierungen gemäß der vorliegenden Anmeldung weitere polymere Verbindungen, insbesondere Säuregruppen tragende polymere Verbindungen, die nicht aromatisch sind, z. B. sulfonierte Tetrafluorethylen-Polymere wie Nafion® enthalten. Dabei ist es z. B. möglich, dass die Formulierungen A durch gemeinsames Lösen der mindestens einen Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung mit der weiteren polymeren Verbindung in Schritt I) hergestellt werden.

40

*Schritt i) Inkontaktbringen der mindestens einen Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung mit Wasser*

- 5 Zur Herstellung von wässrigen Formulierungen A enthaltend mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung wird die mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Wasser in Kontakt gebracht.
- 10 Schritt i) wird bei einer Temperatur von 120 bis 280 °C, bevorzugt 150 bis 200 °C, besonders bevorzugt 170 bis 200 °C durchgeführt. Werden höhere als die genannten Temperaturen angewendet, erfolgt eine Zersetzung der Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen. Bei niedrigeren als den genannten Temperaturen gehen die Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen nicht oder lediglich geringfügig in Lösung.
- 15

Schritt i) wird in einem geschlossenen Reaktor durchgeführt, der druckstabil ist. Geeignete Reaktoren sind dem Fachmann bekannt. Beispielsweise erfolgt die Durchführung von Schritt (i) in einem Autoklaven. Somit erfolgt Schritt (i) bei einem Druck, der mindestens dem bei den genannten Temperaturen gebildeten Eigendruck entspricht.

20

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden wässrige Formulierungen A erhalten, wobei die enthaltene mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung gemäß einer Analyse mittels Gelpermeationchromatographie (Elutionsmittel: DMAc (+LiBr), Detektor: Differentialrefraktometer ERC7515A) unverändert vorliegt, das heißt, dass keine Veränderung des Molekulargewichts der Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung erfolgt ist.

25

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt (i) erhaltene wässrige Formulierung A weist einen hohen Gehalt der mindestens einen Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung auf. Dieser beträgt im Allgemeinen 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-%, wobei die Summe aus der mindestens einen Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung und Wasser 100 Gew.-% ergibt. Dabei liegt die mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung in der wässrigen Formulierung A gelöst bzw. dispergiert vor. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es somit möglich, höhere Feststoffgehalte zu erreichen, als es bisher mit Hilfe von Verfahren gemäß dem Stand der Technik möglich war.

30

35

40

- Die erfindungsgemäßen wässrigen Formulierungen enthalten somit im Allgemeinen 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% mindestens einer Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung und im Allgemeinen 75 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 75 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 80 bis 85 Gew.-% Wasser, wobei die Summe aus der mindestens einen Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung und Wasser 100 Gew.-% ergibt.
- 5
- 10 Die erfindungsgemäße wässrige Formulierung A, die im Allgemeinen einen Gehalt an Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen von 1 bis 25 Gew.-% aufweist, weist eine deutlich geringe Viskosität auf als Formulierungen von sulfonierten Polyaryletherketonen mit derselben Menge an sulfoniertem Polyaryletherketon in organischen Lösungsmitteln wie DMSO (Dimethylsulfoxid), DMAc (N,N-Dimethylacetamid),
- 15 DMF (Dimethylformamid) oder NMP (N-Methylpyrrolidon). Des Weiteren weisen die wässrigen Formulierungen A gemäß der vorliegenden Erfindung gegenüber organischen Formulierungen den Vorteil auf, dass Wasser einen niedrigeren Siedepunkt als die genannten organischen Lösemittel aufweist und zudem untoxisch ist.
- 20 Die in Schritt i) erhaltenen wässrigen Formulierungen können nachfolgend in Schritt (ii) weiter behandelt werden.

*Schritt ii) Entfernung des Wassers*

- 25 In einem weiteren Schritt, Schritt ii), kann das Wasser aus der in Schritt i) erhaltenen Formulierung A entfernt werden. Dabei wird eine getrocknete Formulierung B erhalten.

Die Entfernung des Wassers aus den wässrigen Formulierungen kann mit Hilfe von jedem dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise ist eine Entfernung des Wassers durch Anlegen eines Vakuums und gegebenenfalls leichtes Erwärmen oder Sprühtrocknung möglich.

30

Die in Schritt ii) erhaltene getrocknete Formulierung B, die die mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung enthält, ist – bereits bei Raumtemperatur – sehr gut in Wasser löslich. Dies ist überraschend, da die in Schritt i) eingesetzten Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen im Allgemeinen wasserunlöslich sind. Eine Änderung der Molekulargewichte der Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen ist gemäß der Analyse mittels Gelpermeationschromatographie nicht erfolgt. Ohne daran gebunden zu sein, könnte ein Grund für die gute

35

40

Wasserlöslichkeit der getrockneten Formulierungen B eine durch das in Schritt i) durchgeführte Verfahren erfolgte veränderte Morphologie der Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen sein. Das bedeutet, dass sich die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt i) hergestellten wässrigen Formulierungen A enthaltend mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung sowie die gemäß den Schritten i) und ii) hergestellten getrockneten Formulierungen B enthaltend mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung von im Stand der Technik bekannten wässrigen bzw. getrockneten Formulierungen enthaltend mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung unterscheiden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine wässrige Formulierung A hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren umfassend Schritt i). Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine getrocknete Formulierung B hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren umfassend die Schritte i) und ii). Geeignete Verfahrensbedingungen und bevorzugt eingesetzte Komponenten der Formulierungen sind bereits vorstehend genannt.

Die erfindungsgemäßen getrockneten Formulierungen B können auf verschiedenen Wegen weiter verarbeitet werden.

Zum einen ist es möglich, mit Hilfe der erfindungsgemäßen getrockneten Formulierungen wässrige Formulierungen herzustellen, die einen noch höheren Fettstoffanteil an gelösten oder dispergierten Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen aufweisen als die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt i) erhaltenen wässrigen Formulierungen. Dies erfolgt durch Zugabe von Wasser zu der erfindungsgemäßen getrockneten Formulierung B. Durch Lösen der erfindungsgemäßen getrockneten Formulierung B in Wasser sind wässrige Formulierungen erhältlich, die einen Gehalt des mindestens einen sulfonierten Polyaryetherketons von bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus der getrockneten Formulierung B und Wasser, aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine Formulierung C enthaltend

- a) eine erfindungsgemäße getrocknete Formulierung B, und
- b) Wasser oder eine erfindungsgemäße wässrige Formulierung A.

Bevorzugt enthält die vorstehend genannte erfindungsgemäße Formulierung C 1 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 20

40

Gew.-% der mindestens einen Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung, bezogen auf die Summe aus der getrockneten Formulierung B und Wasser oder wässriger Formulierung A.

5

Die mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung kann aus der getrockneten Formulierung stammen oder aus der getrockneten Formulierung B und der wässrigen Formulierung A.

10 Besonders bevorzugt ist somit eine Formulierung C enthaltend

- a) 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% einer erfindungsgemäßen getrockneten Formulierung B, und
- 15 b) 75 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 75 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 75 bis 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 80 bis 85 Gew.-% Wasser,

wobei die Summe aus der getrockneten Formulierung B und Wasser 100 Gew.-% ergibt.

20

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft eine Formulierung C enthaltend

- a) 75 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 85 bis 90 Gew.-% einer erfindungsgemäßen getrockneten Formulierung B, und
- 25 b) 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 15 Gew.-% einer erfindungsgemäßen getrockneten Formulierung A.

30 Neben wässrigen Formulierungen (Formulierungen A und C), die mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung und Wasser enthalten, sind wasserhaltige Formulierungen von Interesse, die zusätzlich ein organisches Lösungsmittel enthalten. Geeignete organische Lösungsmittel sind zum Beispiel NMP (N-Methylpyrrolidon), DMAc (N,N-Dimethylacetamid), DMF (Dimethylformamid), DMSO (Dimethylsulfoxid), Alkohole (z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Dialkohole wie Ethylenglycol, Trialkohole wie Glycerin) oder deren Mischungen. Das Verhältnis von Wasser zu dem organischen Lösungsmittel beträgt dabei im Allgemeinen 93 : 2 bis 30 : 70, bevorzugt 85 : 5 bis 50 : 50, besonders bevorzugt 75 : 5 bis 65 : 20.

40 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher wasserhaltige Formulierungen D enthaltend

5 (a) eine erfindungsgemäße wässrige Formulierung A, wie sie mit Hilfe eines Verfahrens gemäß Schritt i) erhalten wird oder eine erfindungsgemäße Formulierung C wie sie durch Zugabe von Wasser oder einer erfindungsgemäßen wässrigen Formulierung A zu der erfindungsgemäßen getrockneten Formulierung B erhalten wird, und

10 b) mindestens 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung eines organischen Lösungsmittels.

Geeignete organische Lösungsmittel sind bereits vorstehend genannt. Der Anteil des organischen Lösungsmittels an der wasserhaltigen Formulierung beträgt im Allgemeinen mindestens 2 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der wasserhaltigen Formulierung.

15 Die erfindungsgemäße wasserhaltige Formulierung D wird durch Zugabe von mindestens 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, eines organischen Lösungsmittels zu der erfindungsgemäßen wässrigen Formulierung A, wie sie in Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhalten wird, oder zu der erfindungsgemäßen Formulierung C, enthaltend die erfindungsgemäße getrocknete Formulierung B und Wasser oder die erfindungsgemäße wässrige Formulierung A, erhalten. Geeignete organische Lösungsmittel und geeignete Mengen der Lösungsmittel sind bereits vorstehend genannt.

25 Die Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung liegt in den erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen D in Lösung oder in Form einer Dispersion vor.

Die erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen D können nicht durch Lösen von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen in einem Gemisch aus Wasser und Lösungsmittel hergestellt werden, aufgrund der Wasserunlöslichkeit der Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen.

35 Es wurde überraschenderweise gefunden, dass bei Trocknen einer erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierung D mit einem Gehalt an organischen Lösungsmitteln von > 2 Gew.-% ein wasserunlöslicher Rückstand erhalten wird. Der Vorteil eines solchen wasserunlöslichen Rückstandes ist, dass auf Basis der erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen D wasserunlösliche Membranen enthaltend Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindungen hergestellt werden können. Solche Membranen sind zum Beispiel für Anwendungen in Brennstoff- und Elektrolysezellen geeignet.

40

Bei einer Membranherstellung ausgehend von den erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen D kann eine schnellere Trocknung bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, da der Siedepunkt von Wasser bedeutend niedriger liegt als der Siedepunkt der organischen Lösungsmittel, die bei der Membranherstellung ausgehend von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Des Weiteren kann der Restgehalt des organischen Lösungsmittels in den Membranen bei einer Herstellung ausgehend von erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen kontrolliert eingestellt werden. Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen eine geringe Viskosität auf, was eine Filtration bei der Membranherstellung erleichtert. Des Weiteren können mit den erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen D höhere Feststoffgehalte erzielt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer trockenen Formulierung E enthaltend mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung durch Trocknen der erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierung D.

Geeignete Trocknungsverfahren sind dem Fachmann bekannt, zum Beispiel kann eine Trocknung durch Anlegen eines Vakuums bei gegebenenfalls erhöhten Temperaturen oder durch Sprühtrocknung erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine trockene Formulierung E hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen vorstehend genannten Verfahren.

Wie bereits vorstehend erwähnt hat die trockene Formulierung E, die aus einer wasserhaltigen Formulierung D mit einem Gehalt an Lösungsmittel von mindestens 2 Gew.-% hergestellt wird, den Vorteil, dass sie wasserunlöslich ist und somit zur Herstellung von Membranen für Brennstoff- und Elektrolysezellen eingesetzt werden kann. Vorteile bei der Membranherstellung ausgehend von der wasserhaltigen Formulierung D sind bereits vorstehend genannt.

Ausgehend von der wasserhaltigen Formulierung D können somit wasserunlösliche Membranen hergestellt werden.

Die trockene Formulierung E kann zusätzlich mindestens ein weiteres Polymer und/oder weitere anorganische und/oder organische Verbindungen, die fest oder flüssig sein können, enthalten, die vor oder nach Trocknen der wasserhaltigen Formulierung D hinzugefügt werden können. Dabei ist ein Mischen der trockenen Formulierung

E mit dem weiteren Polymeren und/oder den anorganischen und/oder organischen Verbindungen denkbar. Es ist ebenfalls denkbar, die weiteren Polymere in Form eines Films auf einer Membran, die ausgehend von der wasserhaltigen Formulierung D hergestellt wurde, abzuscheiden.

Geeignete weitere Polymere sind dabei zum Beispiel thermoplastische Polymere, bevorzugt Polyethersulfone und Polysulfone.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher trockene Formulierungen E, die zusätzlich mindestens ein weiteres Polymer, bevorzugt mindestens ein Polyethersulfon und/oder Polysulfon, besonders bevorzugt mindestens ein Polyethersulfon, sowie gegebenenfalls weitere anorganische und/oder organische Verbindungen enthalten.

Das Gewichtsverhältnis zwischen dem mindestens einen Polyaryletherketon der trockenen Formulierung und dem mindestens einen weiteren Polymer beträgt im Allgemeinen 1 zu 99 bis 99 zu 1, bevorzugt 2 zu 1 bis 20 zu 1.

Die als weitere Bestandteile geeigneten anorganischen und/oder organischen Verbindungen sind im Allgemeinen niedermolekulare oder polymere Feststoffe, wobei diese beispielsweise in der Lage sein können, Protonen aufzunehmen oder abzugeben.

Unter diesen Verbindungen, die in der Lage sind, Protonen aufzunehmen oder abzugeben, sind beispielsweise zu nennen:

- Schichtsilikate wie beispielsweise Bentonite, Montmorillonite, Serpentin, Kalinit, Talk, Pyrophyllit, Glimmer. Hinsichtlich weiterer Details sei auf Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91. - 100. Auflage, S. 771 ff (2001) verwiesen.
- Alumosilikate wie beispielsweise Zeolithe.
- Nicht-wasserlösliche organische Carbonsäuren wie beispielsweise solche mit 5 bis 30, bevorzugt mit 8 bis 22, besonders bevorzugt mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, mit linearem oder verzweigtem Akyrest, die gegebenenfalls eine oder mehrere weitere funktionelle Gruppen aufweisen, wobei als funktionelle Gruppen insbesondere Hydroxylgruppen, C-C-Doppelbindungen oder Carbonylgruppen zu nennen sind. Beispielsweise seien folgende Carbonsäuren genannt: Valeriansäure, Isovaleriansäure, 2-Methylbuttersäure, Pivalinsäure, Capronsäure,

Önanthsäure, Caprylsäure, Pelergonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerin-  
5 säure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Tubercolostearinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Erucasäure, Sorbinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachidonsäure, Culpanodonsäure und Docosahexansäure oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

- Polyphosphorsäuren, wie sie beispielsweise in Hollemann-Wiberg, a.a.O., S. 659  
10 ff. beschrieben sind.
- Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Feststoffe.

Ebenso kann auch ein weiteres, bevorzugt nicht-funktionalisiertes Polymer zugegeben werden. Unter dem Begriff "nicht-funktionalisiertes Polymer" werden im Rahmen der  
15 vorliegenden Erfindung solche Polymere verstanden, die weder perfluorierte und sulfonierte (ionomere) Polymere wie beispielsweise Nafion® oder Flemion® noch zum Erhalt einer ausreichenden Protonenleitfähigkeit mit geeigneten Gruppen wie beispielsweise -SO<sub>3</sub>H-Gruppen oder -COOH-Gruppen funktionalisierte Polymere sind. Bezüglich dieser im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbaren nicht-  
20 funktionalisierten Polymere existieren keinerlei besondere Beschränkungen, solange diese im Rahmen der Anwendungsbereiche, in denen die erfindungsgemäßen Polymersysteme eingesetzt werden, stabil sind. Werden gemäß einer bevorzugten Verwendung diese in Brennstoffzellen eingesetzt, so sind Polymere zu verwenden, die bis zu 100 °C und bevorzugt bis zu 200 °C oder höher thermisch stabil sind und eine mög-  
25 lichst hohe chemische Stabilität aufweisen. Vorzugsweise werden eingesetzt:

- Polymere mit aromatischem Backbone wie beispielsweise Polyimide, Polysulfone, Polyethersulfone wie beispielsweise Ultrason®, Polybenzimidazole.
- Polymere mit fluoriertem Backbone wie beispielsweise Teflon® oder PVDF.
- 30 - Thermoplastische Polymere oder Copolymere wie beispielsweise Polycarbonate wie beispielsweise Polyethylencarbonat, Polypropylencarbonat, Polybutadiencarbonat oder Polyvinylidencarbonat oder Polyurethane, wie sie unter anderem in der WO 98/44576 beschrieben sind.
- Vernetzte Polyvinylalkohole

35

- Vinylpolymere wie
  - Polymere und Copolymere des Styrols oder Methylstyrols, Vinylchlorids, Acrylnitrils, Methacrylnitrils, N-Methylpyrrolidons, N-Vinylimidazols, Vinylacetats, Vinylidenfluorids.
  - Copolymere aus Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, Vinylchlorid und Acrylnitril, Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen.
  - Terpolymere aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen sowie einer Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Vinylfluorid, Tetrafluorethylen und Trifluorethylen.

Derartige Polymere sind beispielsweise in der US 5,540,741 offenbart, deren diesbezüglicher Offenbarungsgehalt vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird.

- Phenol-Formaldehydharze, Polytrifluorstyrol, Poly-2,6-diphenyl-1,4-phenylenoxid, Polyarylethersulfone, Polyarylenethersulfone, phosphoniertes Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid.
- Homo-, Block- und Copolymere, hergestellt aus:
  - Olefinischen Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen, Isobuten, Propen, Hexen oder höheren Homologen, Butadien, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Vinylcyclohexan.
  - Acrylsäure oder Methacrylsäureestern wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, 2-Ethylhexyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Trifluoromethyl-, oder Hexafluoropropylester oder Tetrafluoropropylacrylat oder Tetrafluoropropylmethacrylat.
  - Vinylethern wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, 2-Ethylhexyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Trifluoromethyl-, oder Hexafluoropropyl- oder Tetrafluoropropyl-Vinylether.

Sämtliche dieser nicht-funktionalisierten Polymere können prinzipiell in vernetzter oder unvernetzter Form eingesetzt werden.

- Die erfindungsgemäßen Formulierungen sind für zahlreiche, dem Fachmann bekannte, Anwendungen geeignet. Wesentlich ist, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Ver-

fahrens Formulierungen zugänglich sind, die als Ionen-austauschende Polymersysteme zum Beispiel in Brennstoffzellen eingesetzt werden können, zum Beispiel als Ionomer oder Polymerelektrolytmembran, zum Beispiel in Membran-Elektroden-Einheiten (MEA).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung einer erfindungsgemäßen trockenen Formulierung E als Ionomer oder Polymerelektrolytmembran sowie Ionomere oder Polymerelektrolytmembranen hergestellt aus der erfindungsgemäßen trockenen Formulierung E oder der erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierung D. Es ist ebenfalls möglich, die erfindungsgemäßen Formulierungen A, B, C und D zur Herstellung von Ionomerformulierungen oder Polymerelektrolytmembranen einzusetzen, gegebenenfalls nach weiterer Behandlung der Formulierungen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerelektrolytmembran kann dabei grundsätzlich gemäß sämtlicher geeigneter dem Fachmann bekannter Methoden erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerelektrolytmembran durch Herstellung einer Gießlösung oder Gießdispersion enthaltend mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung. Bei der Gießlösung kann es sich um die erfindungsgemäße wasserhaltige Formulierung D oder um die erfindungsgemäße trockene Formulierung E, aufgelöst in mindestens einem der vorstehend genannten Lösungsmittel, handeln. Die Gießlösung oder Gießdispersion wird auf einen geeigneten Träger aufgebracht, zum Beispiel durch Ausstreichen der Gießlösung oder -dispersion mit einem Raket. Geeignete Träger sind zum Beispiel eine Glasplatte oder PET-Folie. Es ist auch möglich, die Gießlösung oder Gießdispersion zum Beispiel durch Tauchen, Spincoaten, Walzenbeschichten, Spritzbeschichten, Bedrucken und Hoch-, Tief-, Flach- oder Siebdruckverfahren oder auch durch Extrusion, gegebenenfalls, sollte dies erforderlich sein, auf ein Trägermaterial aufzubringen. Die weitere Aufarbeitung kann in üblicher Art und Weise beispielsweise durch Entfernen des Lösungsmittels oder des Gemisches aus Wasser mit einem geeigneten Lösungsmittel durch Trocknen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, gegebenenfalls im Vakuum, erfolgen. Es ist ebenfalls möglich, Polymerelektrolytmembranen so herzustellen, dass das Lösungsmittel oder Gemisch aus Lösungsmittel und Wasser bis zu einer Feststoffkonzentration von 50 bis 99 Gew.-% gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren abgedampft wird und die Membran anschließend gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren mit einem Fällungsmittel, das mit dem der Membran anhaftenden Lösungsmittel und Wasser mischbar ist, gefällt wird. Die Membran wird anschließend in dem Fachmann bekannter Weise von dem Lösungsmittel oder dem Gemisch aus

40

Lösungsmittel und Wasser befreit. Die Verfahren zur Herstellung der Elektrolytmembranen sind dem Fachmann bekannt und zum Beispiel in EP-A 0 574 791, DE-A 42 11 266 und DE-A 34 02 471 offenbart.

5

Bevorzugt werden Polymerelektrolytmembranen hergestellt, die eine Dicke von 5 bis 500  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 10 bis 500  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt 10 bis 200  $\mu\text{m}$  aufweisen (Dicke der trockenen Polymerelektrolytmembran).

10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verbundkörper, der mindestens eine erste Schicht, die mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung in Form einer erfindungsgemäßen trockenen Formulierung E enthält, sowie ein solcher Verbundkörper, der mindestens eine erste Schicht, die mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung in Form einer erfindungsgemäßen trockenen Formulierung in Form einer Membran enthält und ferner mindestens eine elektrisch leitfähige Katalysatorschicht umfasst (Catalyst Coated Membrane, CCM). Geeignete CCMs umfassen eine Katalysatorschicht, z. B. aufgebaut aus einem Polymer, bevorzugt einer trockenen Formulierung E, Ruß und einem Katalysator, bevorzugt einem Edelmetall-Katalysator oder eine Katalysatorschicht, die durch Aufbringung von so genannter Katalysatorfarbe auf die Membran hergestellt wird. Geeignete Katalysatorfarben enthalten z. B. Agglomerate von katalytisch aktiven Edelmetallen (wie katalytische Platin- oder Ruthenium-Agglomerate) und mindestens ein Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, Alkohole (ein- oder mehrwertige Alkohole, z.B. Alkohole mit einer, zwei oder drei OH-Gruppen), DMAc (N,N-Dimethylacetamid), DMF (Dimethylformamid), DMSO (Dimethylsulfoxid) oder NMP (N-Methylpyrrolidon). Bevorzugte Katalysatorfarben sind die nachstehend genannten wässrigen Katalysatorformulierungen. Die Katalysatorfarben können z. B. durch Sprühen, Rakeln oder Drucken sowie weitere dem Fachmann bekannte Verfahren auf die Membran aufgebracht werden.

30

Ferner kann der Verbundkörper neben der Membran und der oder den Katalysatorschichten eine oder mehrere Gasverteilungsschichten (GDL (gas diffusion layer)), z. B. ein Kohlenstoffvlies aufweisen. Die Katalysatorschicht(en) ist (sind) dabei auf der oder den Gasverteilungsschicht(en) angeordnet, wobei eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) erhalten wird.

35

Geeignete Membran-Elektroden-Einheiten und Catalyst-Coated-Membranes sowie deren Herstellung sind dem Fachmann bekannt.

40

Eine geeignete MEA wird z.B. durch Auftragen einer Katalysator­tinte auf eine GDL hergestellt, wobei eine beschichtete GDL erhalten wird. Zwei beschichtete GDLs werden anschließend gemeinsam mit einer Polymerelektrolytmembran, die zwischen den  
5 GDLs angeordnet ist, zu einer MEA verarbeitet, z.B. mittels eines Heißpressverfahrens. Bevorzugt eingesetzte Katalysator­tinten und Polymerelektrolytmembranen sind die erfindungsgemäßen Katalysator­tinten und Polymerelektrolytmembranen. Geeignete Verfahren zur Herstellung der MEA sind dem Fachmann bekannt.

10 Weiterhin kann dieser Verbundkörper eine oder mehrere Bipolar-Elektroden umfassen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine Brennstoffzelle enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Polymerelektrolytmembran oder einen erfindungsgemäßen Verbundkörper.

15

Bevorzugt eingesetzte Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindungen sind bereits vorstehend genannt.

Des Weiteren können die erfindungsgemäßen wässrigen und wasserhaltigen Formulierungen gemäß der vorliegenden Erfindung für die Herstellung von Katalysatorformulierungen (Polymerelektrolyt + Russ + Edelmetallkatalysator, Wasser und gegebenenfalls Lösungsmittel, bevorzugt ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel) sowie zur Auftragung von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen auf Membranen und Gasdiffusionselektroden eingesetzt werden. Ein Vorteil der erfindungsgemäßen  
20 Formulierungen ist, dass sie aufgrund ihrer veränderten Polymermorphologie einen höheren Nutzungsgrad des Edelmetallkatalysators ermöglichen. Dadurch ist eine niedrigere Beladung des Katalysators mit Edelmetall als im Stand der Technik möglich und die Herstellung der Edelmetallkatalysatoren ist somit preiswerter. Des Weiteren kann bei Einsatz der wasserhaltigen Formulierungen gemäß der vorliegenden Erfindung das Anlösen der Membran zwecks besserer Kontaktierung zwischen der Membran und der Katalysatorschicht gezielt gesteuert werden. Des Weiteren zeichnen sich die vorstehend genannten wässrigen oder wasserhaltigen Katalysatorformulierungen (Katalysator­tinten) durch eine schwere Entflammbarkeit aus, was eine Handhabung des pyropheren Katalysators erleichtert.  
25

35

Um eine gleichmäßige Verteilung der Partikel in der Katalysator­tinte zu erreichen, ist es bei der Herstellung von Katalysator­tinten gemäß dem Stand der Technik, z. B. EP-A 1 503 439, erforderlich, hochsiedende Lösungsmittel und/oder Dispergiermittel einzusetzen. Der Einsatz von Dispergiermitteln ist bei einer Herstellung der erfindungs-  
40

gemäßen Katalysatortinten nicht erforderlich. Des Weiteren kann der Anteil von hochsiedenden Lösungsmitteln in den erfindungsgemäßen Katalysatortinten vermieden oder zumindest stark vermindert werden.

5

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

*Beispiel 1*

10 20 g von sPEEK (Sulfonierungsgrad 40%) werden mit 80g Wasser versetzt und in einem Autoklaven bei 180°C 20 Minuten lang behandelt. Vorhandener Feststoff wird von der Lösung durch Zentrifugieren abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 65,4g der sPEEK enthaltenden wässrigen Lösung. Der Sulfonierungsgrad der löslichen Anteile beträgt 40 Gew.-% und die Lösung weist einen Feststoffgehalt von 18,1 Gew.-% auf.

15

*Beispiel 2*

17,5 g sPEEK (Sulfonierungsgrad 55%) werden mit 82,5g Wasser versetzt und in einem Autoklaven bei 180°C 20 Minuten lang behandelt. Vorhandener Feststoff wird von der Lösung durch Zentrifugieren abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 65g der sPEEK enthaltenden wässrigen Lösung. Der Sulfonierungsgrad der löslichen Anteile beträgt 55 % und der Feststoffgehalt der Lösung beträgt 18 Gew.-%.

25

30

35

40

## Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung einer Formulierung enthaltend mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung umfassend den Schritt (i):
- 10 (i) Inkontaktbringen des mindestens einen sulfonierten Polyaryletherketons mit Wasser bei einer Temperatur von 120 bis 280 °C in einem geschlossenen Reaktor, wobei eine wässrige Formulierung A erhalten wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung ausgewählt ist aus Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Carboxyl- und/oder Borsäuregruppen tragenden Polyaryletherketonen, Polyarylsulfonen, Polyethersulfonen, Polyphenylsulfiden und Polysulfonen.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Säuregruppen in den polyaromatischen Verbindungen 0,5 bis 2 mmol Säuregruppen pro g polyaromatische Verbindung beträgt.
- 25 4. Wässrige Formulierung A hergestellt gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3.
- 30 5. Wässrige Formulierung A nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% mindestens einer Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung und 75 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 75 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 80 bis 85 Gew.-% Wasser enthält, wobei die Summe aus dem mindestens einen sulfonierten Polyaryletherketon und Wasser 100 Gew.-% ergibt.
- 35 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich den Schritt (ii) umfasst:
- 40 (ii) Entfernung des Wassers aus der in Schritt i) erhaltenen wässrigen Formulierung A, wobei eine getrocknete Formulierung B erhalten wird.
7. Getrocknete Formulierung B hergestellt gemäß einem Verfahren nach Anspruch 6.

8. Formulierung C enthaltend
- 5 a) eine getrocknete Formulierung B gemäß Anspruch 7, und  
b) Wasser oder eine wässrigen Formulierung A gemäß Anspruch 4 oder 5.
9. Formulierung C nach Anspruch 8, enthaltend
- 10 a) 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% mindestens einer Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung, und  
b) 75 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 75 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 75 bis 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 80 bis 85 Gew.-% Wasser,
- 15 wobei die Summe aus der getrockneten Formulierung B und Wasser 100 Gew.-% ergibt,  
oder
- 20 a) 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% mindestens einer Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung, und  
b) 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 75 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 85 Gew.-% einer wässrigen Formulierung A gemäß Anspruch 4 oder 5,
- 25 wobei die Summe aus der getrockneten Formulierung B und der wässrigen Formulierung A 100 Gew.-% ergibt.
10. Wasserhaltige Formulierung D enthaltend
- 30 a) eine wässrige Formulierung A gemäß Anspruch 4 oder 5, oder eine Formulierung C gemäß Anspruch 8 oder 9, und  
b) mindestens 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, eines organischen Lösungsmittels.
- 35 11. Wasserhaltige Formulierung D nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und deren Mischungen.

12. Verfahren zur Herstellung einer wasserhaltigen Formulierung D nach Anspruch 10 oder 11 durch Zugabe von mindestens 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, eines organischen Lösungsmittels zu einer wässrigen Formulierung A gemäß Anspruch 4 oder 5, oder Zugabe von mindestens 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung D, eines organischen Lösungsmittels zu einer Formulierung C gemäß Anspruch 8 oder 9.
13. Verfahren zur Herstellung einer trockenen Formulierung E enthaltend mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung durch Trocknen der wasserhaltigen Formulierung D gemäß Anspruch 10 oder 11.
14. Trockene Formulierung E hergestellt gemäß einem Verfahren nach Anspruch 13.
15. Trockene Formulierung E gemäß Anspruch 14 enthaltend zusätzlich mindestens ein weiteres Polymer, bevorzugt mindestens ein Polyethersulfon und/oder mindestens ein Polysulfon.
16. Verwendung einer wasserhaltigen Formulierung D gemäß einem der Ansprüche 10 oder 11 zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran.
17. Polymerelektrolytmembran hergestellt aus einer wasserhaltigen Formulierung gemäß einem der Ansprüche 10 oder 11.
18. Verbundkörper enthaltend mindestens eine erste Schicht, die mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung in Form einer trockenen Formulierung E gemäß Anspruch 14 oder 15 in Form einer Membran und ferner mindestens eine elektrisch leitfähige Katalysatorschicht.
19. Verbundkörper enthaltend mindestens eine erste Schicht, die mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung in Form einer trockenen Formulierung E gemäß Anspruch 14 oder 15 in Form einer Membran und ferner mindestens eine elektrisch leitfähige Katalysatorschicht sowie eine oder mehrere Gasverteilungsschichten, wobei die Katalysatorschicht(en) dabei auf der oder den Gasverteilungsschicht(en) angeordnet ist (sind).
20. Brennstoffzelle enthaltend mindestens eine Polymerelektrolytmembran gemäß Anspruch 17 oder mindestens einen Verbundkörper gemäß Anspruch 18 oder 19.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2006/063669

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C08J3/05 C08J5/22 H01M8/10

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C08J H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 348 516 B1 (SOCZKA-GUTH THOMAS ET AL) 19. Februar 2002 (2002-02-19) in der Anmeldung erwähnt Beispiele comparative, example, 3	1-5, 7-9
X	WO 2005/050671 A (POLYFUEL, INC; CAO, SHUGUANG; NAM, KIE HYUN) 2. Juni 2005 (2005-06-02) in der Anmeldung erwähnt Seiten 3, 14, 15; Ansprüche	7, 10, 11, 17-20
P, X	WO 2005/068542 A (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY; COLQUHOUN, HOWARD, MATTHEW; ZH) 28. Juli 2005 (2005-07-28) das ganze Dokument	1-20
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
30. August 2006	06/09/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Masson, P

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/082956 A (VIRGINIA TECH INTELLECTUAL PROPERTIES, INC; MCGRATH, JAMES, E; HICKNER) 9. Oktober 2003 (2003-10-09) Seite 1, Absatz 3 Seite 2, Absatz 7-9 Seite 3, Absatz 13 Seite 4, Absatz 19	4,7,8, 10,11, 14,16,17
X	WO 00/09610 A (THE RESEARCH FOUNDATION OF STATE UNIVERSITY OF NEW YORK) 24. Februar 2000 (2000-02-24) Seite 8 - Seite 10	7,14-17, 20
X	US 2004/131910 A1 (BAUER BERND) 8. Juli 2004 (2004-07-08) Seite 2, Absatz 13 Seite 3, Absatz 28	4,7,14, 16-18,20
X	EP 1 420 473 A (HONDA MOTOR CO., LTD) 19. Mai 2004 (2004-05-19) Seite 3, Absatz 11 Seite 6, Absatz 24 Seite 9, Absatz 54 - Absatz 56	7,18-20
X	WO 02/24790 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY; SCHMIDT, DALE, C; PATE, JAMES, E., III; WARA) 28. März 2002 (2002-03-28) Seite 2, Zeile 18 - Zeile 22 Seite 3, Zeile 30 Seite 6, Zeile 31 - Seite 7, Zeile 2; Beispiele	7,10,11
X	EP 1 449 886 A (UBE INDUSTRIES, LTD) 25. August 2004 (2004-08-25) Beispiele synthesis,7	4,7
X	US 4 268 650 A (ROSE ET AL) 19. Mai 1981 (1981-05-19) Spalte 2, Zeile 5 - Zeile 26; Beispiel 1 Spalte 5, Zeile 39 - Zeile 46	4,7
X	WO 01/19896 A (VICTREX MANUFACTURING LIMITED; WILSON, BRIAN; KEMMISH, DAVID, JOHN; CH) 22. März 2001 (2001-03-22) Seite 2, Zeile 9 - Seite 3, Zeile 4 Seite 4, Zeile 10 - Seite 5, Zeile 15	7,14, 16-18,20
X	EP 1 238 998 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 11. September 2002 (2002-09-11) Ansprüche	7,14, 16-18,20
X	EP 0 932 213 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 28. Juli 1999 (1999-07-28) Absatz [0042]	4,7, 16-18,20

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/063669

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6348516	B1	19-02-2002	DE 19723854 A1 10-12-1998
			WO 9855534 A2 10-12-1998
			EP 0986600 A2 22-03-2000
			ES 2166179 T3 01-04-2002
			JP 2002503272 T 29-01-2002
WO 2005050671	A	02-06-2005	AU 2004291876 A1 02-06-2005
			AU 2004292201 A1 02-06-2005
			CA 2546015 A1 02-06-2005
			CA 2546052 A1 02-06-2005
			EP 1687357 A1 09-08-2006
			WO 2005049696 A1 02-06-2005
WO 2005068542	A	28-07-2005	KEINE
WO 03082956	A	09-10-2003	AU 2003220622 A1 13-10-2003
			CA 2481343 A1 09-10-2003
WO 0009610	A	24-02-2000	BR 9912947 A 19-02-2002
			CA 2340197 A1 24-02-2000
			CN 1312839 A 12-09-2001
			EP 1112326 A1 04-07-2001
			JP 2002522616 T 23-07-2002
			MX PA01001600 A 08-04-2002
US 2004131910	A1	08-07-2004	AU 2002304786 A1 08-10-2002
			CA 2442321 A1 03-10-2002
			DE 10116391 A1 10-10-2002
			WO 02077068 A2 03-10-2002
			EP 1373364 A2 02-01-2004
EP 1420473	A	19-05-2004	US 2004197632 A1 07-10-2004
WO 0224790	A	28-03-2002	AU 8519501 A 02-04-2002
EP 1449886	A	25-08-2004	AU 2002355055 A1 10-06-2003
			WO 03046080 A1 05-06-2003
			US 2005069780 A1 31-03-2005
US 4268650	A	19-05-1981	DE 2964541 D1 24-02-1983
			DE 2964904 D1 31-03-1983
			EP 0008894 A1 19-03-1980
			EP 0008895 A1 19-03-1980
			EP 0029633 A2 03-06-1981
			JP 3021333 A 30-01-1991
			JP 1390886 C 23-07-1987
			JP 55048222 A 05-04-1980
			JP 61036781 B 20-08-1986
			JP 1594860 C 27-12-1990
			JP 2017571 B 20-04-1990
			JP 61043630 A 03-03-1986
			US 4273903 A 16-06-1981
WO 0119896	A	22-03-2001	AU 778365 B2 02-12-2004
			AU 7025000 A 17-04-2001
			CA 2382144 A1 22-03-2001
			EP 1228122 A1 07-08-2002
			JP 2003509554 T 11-03-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/063669

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1238998	A 11-09-2002	CA 2372049 A1 US 2002161174 A1	15-08-2002 31-10-2002
EP 0932213	A 28-07-1999	CA 2225759 A1 JP 3724064 B2 JP 10021943 A US 5985477 A	23-06-1999 07-12-2005 23-01-1998 16-11-1999

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/063669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C08J3/05 C08J5/22 H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C08J H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 348 516 B1 (SOCZKA-GUTH THOMAS ET AL) 19 February 2002 (2002-02-19) cited in the application examples comparative, example, 3	1-5, 7-9
X	WO 2005/050671 A (POLYFUEL, INC; CAO, SHUGUANG; NAM, KIE HYUN) 2 June 2005 (2005-06-02) cited in the application pages 3,14,15; claims	7, 10, 11, 17-20
P, X	WO 2005/068542 A (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY; COLQUHOUN, HOWARD, MATTHEW; ZH) 28 July 2005 (2005-07-28) the whole document	1-20
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 August 2006

Date of mailing of the international search report

06/09/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Masson, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/063669

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/082956 A (VIRGINIA TECH INTELLECTUAL PROPERTIES, INC; MCGRATH, JAMES, E; HICKNER) 9 October 2003 (2003-10-09) page 1, paragraph 3 page 2, paragraph 7-9 page 3, paragraph 13 page 4, paragraph 19 -----	4,7,8, 10,11, 14,16,17
X	WO 00/09610 A (THE RESEARCH FOUNDATION OF STATE UNIVERSITY OF NEW YORK) 24 February 2000 (2000-02-24) page 8 - page 10 -----	7,14-17, 20
X	US 2004/131910 A1 (BAUER BERND) 8 July 2004 (2004-07-08) page 2, paragraph 13 page 3, paragraph 28 -----	4,7,14, 16-18,20
X	EP 1 420 473 A (HONDA MOTOR CO., LTD) 19 May 2004 (2004-05-19) page 3, paragraph 11 page 6, paragraph 24 page 9, paragraph 54 - paragraph 56 -----	7,18-20
X	WO 02/24790 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY; SCHMIDT, DALE, C; PATE, JAMES, E., III; WARA) 28 March 2002 (2002-03-28) page 2, line 18 - line 22 page 3, line 30 page 6, line 31 - page 7, line 2; examples -----	7,10,11
X	EP 1 449 886 A (UBE INDUSTRIES, LTD) 25 August 2004 (2004-08-25) examples synthesis,7 -----	4,7
X	US 4 268 650 A (ROSE ET AL) 19 May 1981 (1981-05-19) column 2, line 5 - line 26; example 1 column 5, line 39 - line 46 -----	4,7
X	WO 01/19896 A (VICTREX MANUFACTURING LIMITED; WILSON, BRIAN; KEMMISH, DAVID, JOHN; CH) 22 March 2001 (2001-03-22) page 2, line 9 - page 3, line 4 page 4, line 10 - page 5, line 15 -----	7,14, 16-18,20
X	EP 1 238 998 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 11 September 2002 (2002-09-11) claims -----	7,14, 16-18,20
X	EP 0 932 213 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 28 July 1999 (1999-07-28) paragraph [0042] -----	4,7, 16-18,20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/063669

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6348516	B1	19-02-2002	DE 19723854 A1	10-12-1998
			WO 9855534 A2	10-12-1998
			EP 0986600 A2	22-03-2000
			ES 2166179 T3	01-04-2002
			JP 2002503272 T	29-01-2002
WO 2005050671	A	02-06-2005	AU 2004291876 A1	02-06-2005
			AU 2004292201 A1	02-06-2005
			CA 2546015 A1	02-06-2005
			CA 2546052 A1	02-06-2005
			EP 1687357 A1	09-08-2006
			WO 2005049696 A1	02-06-2005
			WO 2005068542	A
WO 03082956	A	09-10-2003	AU 2003220622 A1	13-10-2003
			CA 2481343 A1	09-10-2003
WO 0009610	A	24-02-2000	BR 9912947 A	19-02-2002
			CA 2340197 A1	24-02-2000
			CN 1312839 A	12-09-2001
			EP 1112326 A1	04-07-2001
			JP 2002522616 T	23-07-2002
			MX PA01001600 A	08-04-2002
US 2004131910	A1	08-07-2004	AU 2002304786 A1	08-10-2002
			CA 2442321 A1	03-10-2002
			DE 10116391 A1	10-10-2002
			WO 02077068 A2	03-10-2002
			EP 1373364 A2	02-01-2004
EP 1420473	A	19-05-2004	US 2004197632 A1	07-10-2004
WO 0224790	A	28-03-2002	AU 8519501 A	02-04-2002
EP 1449886	A	25-08-2004	AU 2002355055 A1	10-06-2003
			WO 03046080 A1	05-06-2003
			US 2005069780 A1	31-03-2005
US 4268650	A	19-05-1981	DE 2964541 D1	24-02-1983
			DE 2964904 D1	31-03-1983
			EP 0008894 A1	19-03-1980
			EP 0008895 A1	19-03-1980
			EP 0029633 A2	03-06-1981
			JP 3021333 A	30-01-1991
			JP 1390886 C	23-07-1987
			JP 55048222 A	05-04-1980
			JP 61036781 B	20-08-1986
			JP 1594860 C	27-12-1990
			JP 2017571 B	20-04-1990
			JP 61043630 A	03-03-1986
			US 4273903 A	16-06-1981
WO 0119896	A	22-03-2001	AU 778365 B2	02-12-2004
			AU 7025000 A	17-04-2001
			CA 2382144 A1	22-03-2001
			EP 1228122 A1	07-08-2002
			JP 2003509554 T	11-03-2003

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2006/063669
---

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1238998	A	11-09-2002	CA	2372049 A1	15-08-2002
			US	2002161174 A1	31-10-2002
EP 0932213	A	28-07-1999	CA	2225759 A1	23-06-1999
			JP	3724064 B2	07-12-2005
			JP	10021943 A	23-01-1998
			US	5985477 A	16-11-1999