

(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
24. Juli 2003 (24.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/060012 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 81/06,
71/00, C08J 5/22, C08G 65/48, 75/23, H01M 8/10, 8/02,
B01D 71/68

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04414

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. November 2002 (22.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 58 006.1 22. November 2001 (22.11.2001) DE
102 08 679.6 28. Februar 2002 (28.02.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): HÄRING, Rima [DE/DE]; Feigenweg 15,
70619 Stuttgart (DE).

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: HÄRING, Thomas [DE/DE]; Feigenweg 15,
70619 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

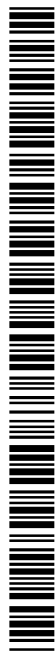
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

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.



WO 03/060012 A1

(54) Title: FUNCTIONALIZED MAIN CHAIN POLYMERS

(54) Bezeichnung: FUNKTIONALISIERTE HAUPTKETTENPOLYMERE

(57) Abstract: The invention relates to functionalized main chain polymers such as polyaryletherketones and polyethersulfones, and to their use in polymer electrolyte membrane fuel cells.

(57) Zusammenfassung: Funktionalisierte Hauptkettenpolymere wie Polyaryletherketone und Polyethersulfone und Ihre Verwendung in Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen.

Titel: Funktionalisierte Hauptkettenpolymere**Zusammenfassung: Wird nachgereicht.****Stand der Technik:**

Funktionalisierte fluorfreie Hauptkettenpolymere, wie sulfonierte Polyaryletherketone und Polyethersulfone sind in der Vergangenheit als Alternative zu fluorierten Kationenaustauschern wie Nafion® von der Firma DuPont entwickelt worden. Solche Polymere, zu Membranen verarbeitet, finden Verwendung in Membranverfahren, insbesondere in Brennstoffzellen. Bei PEM-Brennstoffzellen (PolymerElektrolytMembran-Brennstoffzellen) unterscheidet man wenigstens zwei Typen. Erstere setzen Wasserstoff um und letztere Methanol. Bei Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC) werden an die Membranen höhere Anforderungen gestellt als an Brennstoffzellen, die ausschließlich mit Wasserstoff betrieben werden.

Ionisch vernetzte Membranen wurden von Kerres et. al. entwickelt. Dabei handelt es sich um Säure-Base-Polymerblends und Polymer(blend)membranen. Ein Vorteil der ionisch vernetzten Säure-Base-Blendmembranen ist die höhere Flexibilität der ionischen Bindungen und das diese Polymere/Membranen bei höheren Temperaturen nicht so leicht austrocknen und in Folge dessen die Membranen auch nicht so schnell verspröden. Die ionischen Bindungen weisen jedoch den Nachteil auf, dass sie bei Temperaturen über 60°C beginnen sich zu öffnen, was zu einer starken Quellung bis hin zur Auflösung der Membran führt. In früheren Anmeldungen wurde vorgeschlagen ein sulfoniertes Engineering-Hauptketten-Polymer in ein kovalentes Netzwerk eines zweiten Polymers einzuschliessen. Diese Vorgehensweise führt zu technisch anwendbaren Membranen für die Wasserstoffbrennstoffzelle hat aber den Nachteil in der DMFC, dass während des Betriebes die Gefahr des Herauslösen der sulfonierten Komponente besteht. Es war also Aufgabe ein Polymer zu entwickeln, das in einer wässrigen oder wässrig-alkoholischen Umgebung wenig oder überhaupt nicht „ausblutet“. Unter „Ausbluten“ soll verstanden werden, dass Herauslösen einer wasserlöslichen Komponente.

Darüber hinaus soll das Polymer eine möglichst gute mechanische Stabilität aufweisen und ein verbessertes Quellverhalten. Vorzugsweise soll das Quellverhalten, bezogen auf die Ausdehnung in der Dimension (Länge, Breite, Höhe), bei einer Temperatur von 90°C in deionisiertem Wasser um weniger als 90% gegenüber dem Kontrollwert bei 30°C zunehmen.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Polymer anzugeben, das zu einer Membran verarbeitet, in Brennstoffzellen verwendet werden kann. Insbesondere soll das vernetzte Polymer für den Einsatz in Brennstoffzellen oberhalb von 80°C, insbesondere oberhalb von 100°C geeignet sein. Besonders soll aus dem Polymer hergestellte Membranen geeignet sein in Direktmethanolbrennstoffzellen.

Ein weiterer Nachteil der fluorfreien polymeren Kationenaustauscher, wie sulfonierte Polyaryletherketone und sulfonierte Polysulfone ist ihre geringere Säurestärke im Vergleich zu einer polymeren fluorierten Sulfonsäure, wie z.B. Nafion® von DuPont, die in der Fachwelt als Vergleichsstandard gesehen wird. Es war daher die Aufgabe gestellt ein Polymer mit einer höheren Säurestärke, als direkt an der Hauptkette sulfoniertes Polysulfon oder direkt an der Hauptkette sulfoniertes Polyetheretherketon, wie PEEK oder PEKEKK zur Verfügung zu stellen.

Weiterhin war es auch Aufgabe ein Verfahren zur Herstellung des vernetzten Polymers zur Verfügung zu stellen, dass es erlaubt auf einfache Art und Weise das gewünschte Polymer herzustellen.

Erfindungsbeschreibung:

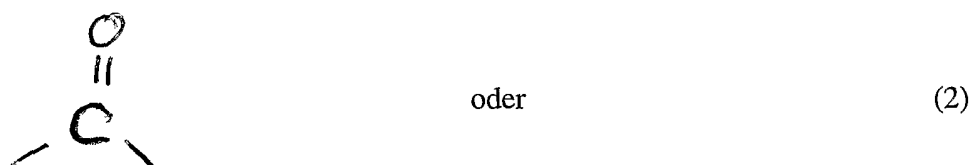
Diese und weitere nicht explizit genannte Aufgaben werden gelöst durch ein erfindungsgemäßes unvernetztes, kovalent vernetztes und/oder ionisch vernetztes Polymer wie im Patentanspruch 1 beschrieben. Sinnhafte Abwandlungen des erfindungsgemäßen Polymers und Kombinationen daraus werden in den Unteransprüchen beschrieben. Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polymer werden in den Verfahrensansprüchen beschrieben. Die Ansprüche für die Verwendung des erfindungsgemäßen Polymers schließen sich daran an.

So weit es sich bei dem erfindungsgemäßen Polymer um ein Polymer mit einer protonenabspaltenden Gruppe, wie Sulfonsäure, Phosphonsäure und/oder Carbonsäure handelt, deren Säurestärke erfindungsgemäß entsprechend der Aufgabenstellung erhöht wurde ist eine kovalente und/oder ionische Vernetzung nicht zwingend.

Das in der vorliegenden Erfindung unvernetzte, kovalent und/oder gegebenenfalls ionisch vernetzte Polymer, insbesondere kovalent und/oder gegebenenfalls ionisch vernetzte Polymere weist wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1)



worin Q eine Bindung, Sauerstoff, Schwefel



der Rest R ein zweiwertiger Rest einer aromatischen oder heteroaromatischen oder aliphatischen Verbindung ist.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung Polymere mit Fluor in der Hauptkette, wie Polyvinylidendifluorid (PVDF), Poly(vinylfluorid) (PVF) und Polychlorotrifluorethylene und Analoga, wie Kel-F® und Neoflon®. Diese Polymere sind bereits bekannt und werden zu erfindungsgemäßen Polymeren verändert.

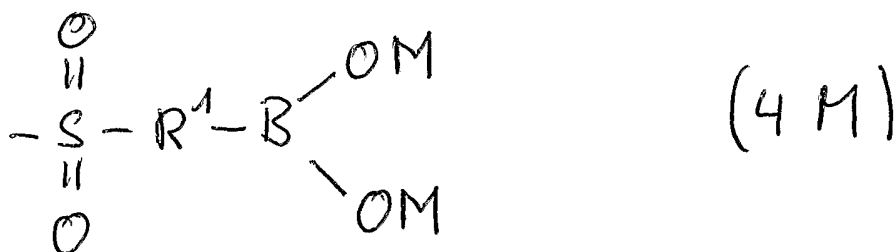
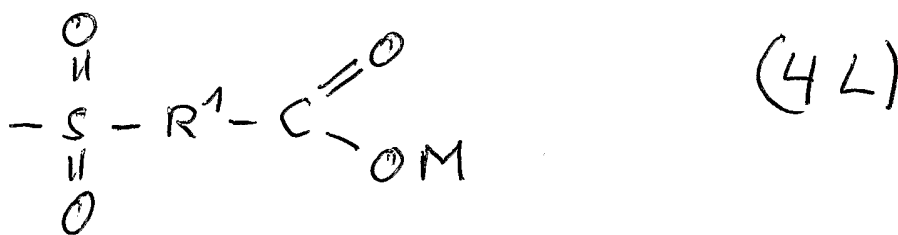
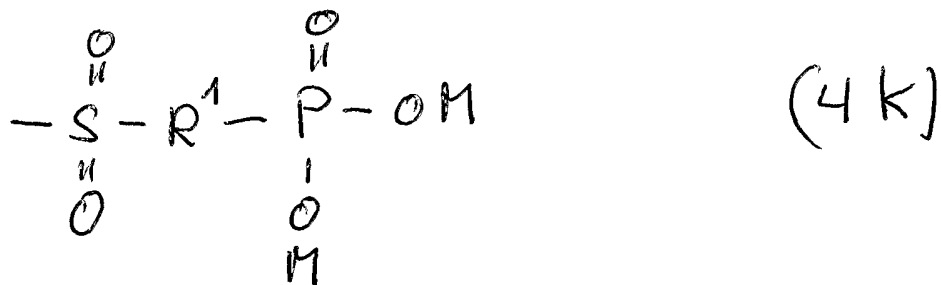
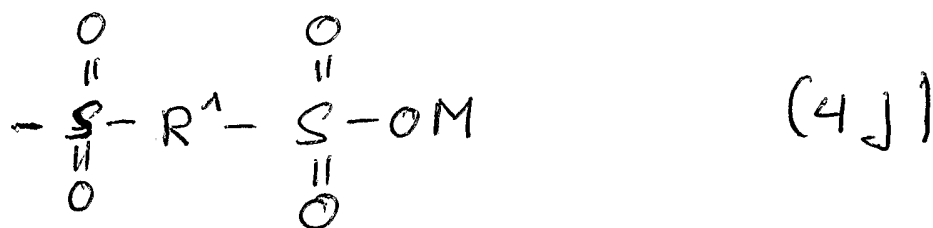
Die erfindungsgemäßen Polymere werden zugänglich durch einen oder mehrere Modifikationsschritte der Ausgangspolymere der allgemeinen Formel (1). Polymere der allgemeinen Formel (1) sind bereits bekannt. Diese sind Polyarylene, wie Polyphenylen und Polypyren, aromatische Polyvinylverbindungen, wie Polystyrol und Polyvinylpyridin, Polyphenylenvinylene, aromatische Polyether, wie Polyphenylenoxid, aromatische Thioether,

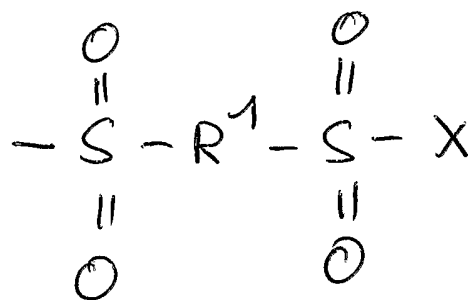
wie Polyphenylensulfid, Polysulfone, wie [®]Radel R und Ultrason[®], und Polyetherketone, wie PEK, PEEK, PEKK und PEKEKK. Weiterhin umfassen sie auch Polyporrole, Polythiophene, Polyazole, wie Polybenzimidazol, Polyaniline, Polyazulene, Polycarbazole, Polyindophenine, Polyvinylendifluorid (PVDF) und Polychlorotrifluorethylene und Analoga, wie Kel-F[®] und Neoflon[®].

Durch eine oder mehrere Modifikationen mit wiederkehrenden Einheiten aus der allgemeinen Formel (1) entsteht ein erfindungsgemäßes Polymer mit überraschenden Eigenschaften.

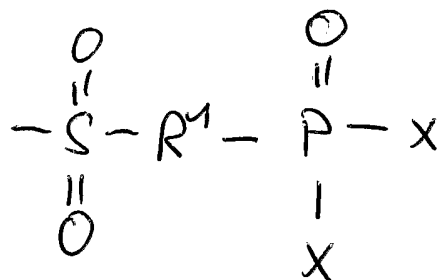
Durch die Bereitstellung eines erfindungsgemäßen Polymers, aufweisend wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1), welches sich dadurch auszeichnet, dass

a) der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel ~~(1)~~, (4J), (4K), (4L), (4M), (4N), (4O), (4P), (4Q), und/oder (4R) aufweist,

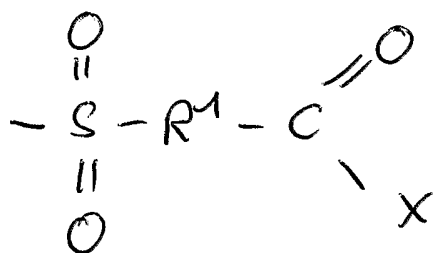




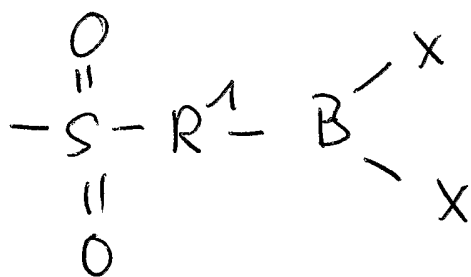
(4N)



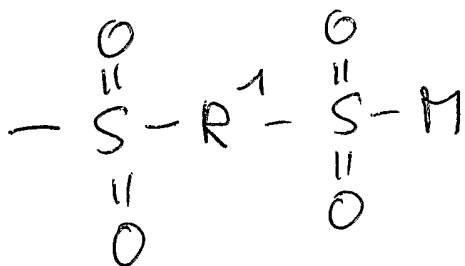
(4O)



(4P)

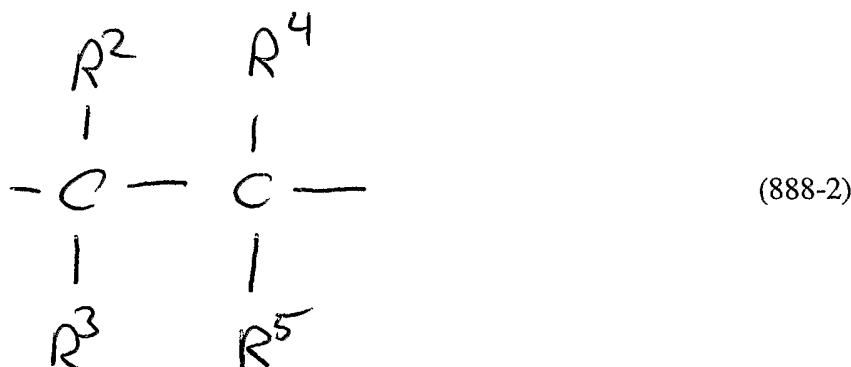


(4Q)

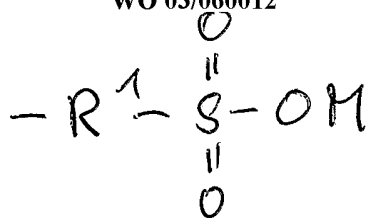


(4R)

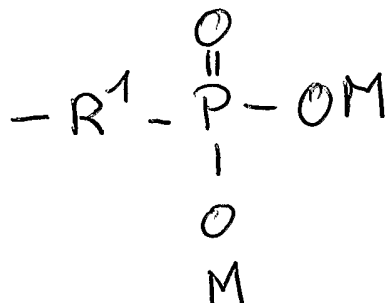
wobei die Reste R^1 unabhängig voneinander die allgemeine Formel (888-1) oder (888-2) aufweisen



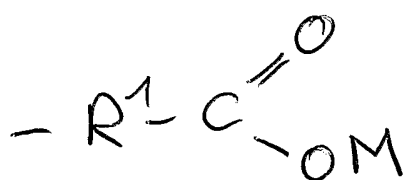
wobei M unabhängig voneinander Wasserstoff, ein ein- oder mehrwertiges Kation, vorzugsweise Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , TiO^{2+} , ZrO^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} oder ein gegebenenfalls alkyliertes Ammoniumion ist und X ein Halogen oder eine gegebenenfalls alkylierte Aminogruppe ist, und worin R^2 , R^3 , R^4 , R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, (4A), (4B), (4C), (4D), (4E), (4F), (4G), (4H), (4I), (4J), (4K), (4L), (4M), (4N), (4O), (4P), (4Q) und/oder (4R) ist oder eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls alkylierte Aryl- oder Heteroarylgruppe ist, die fluoriert oder teilfluoriert sein kann, wobei mindestens zwei der Reste R^2 , R^3 und R^4 zu einem gegebenenfalls aromatischen Ring geschlossen sein können, und/oder der Rest R^1 eine Gruppe der allgemeinen Formel (5A), (5B), (5C), (5D), (5E), (5F), (5G) und/oder (5H) ist



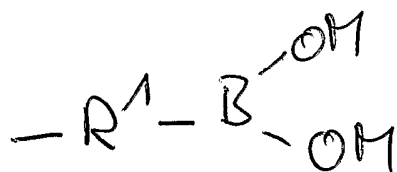
6 (4A)



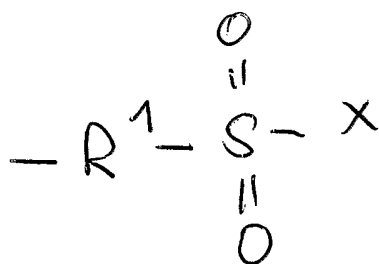
(4B)



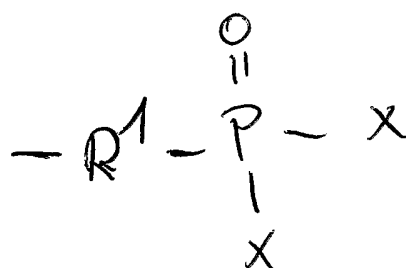
(4C)



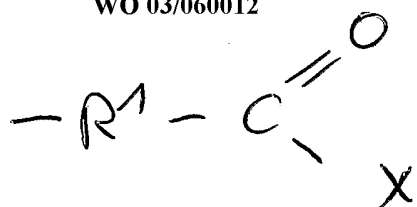
(4D)



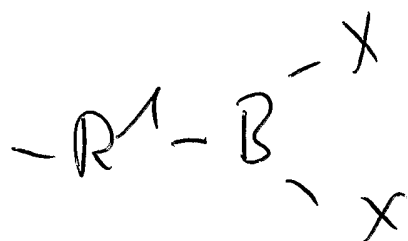
(4E)



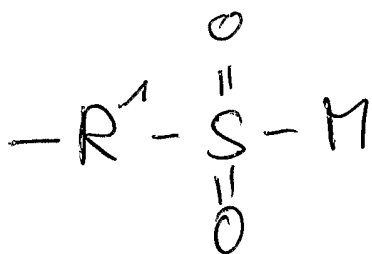
(4F)



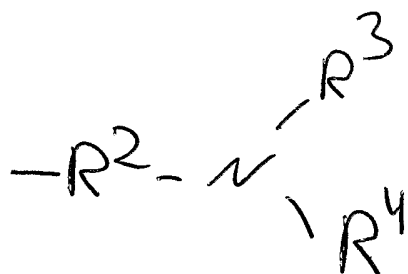
(4 G)



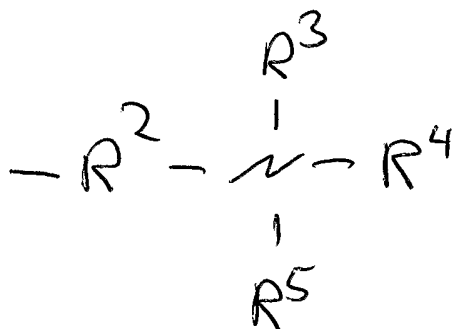
(4 H)



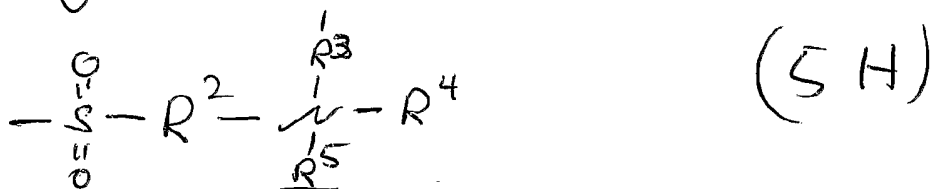
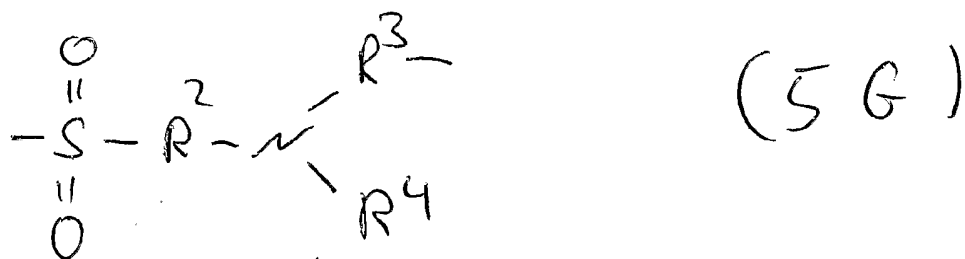
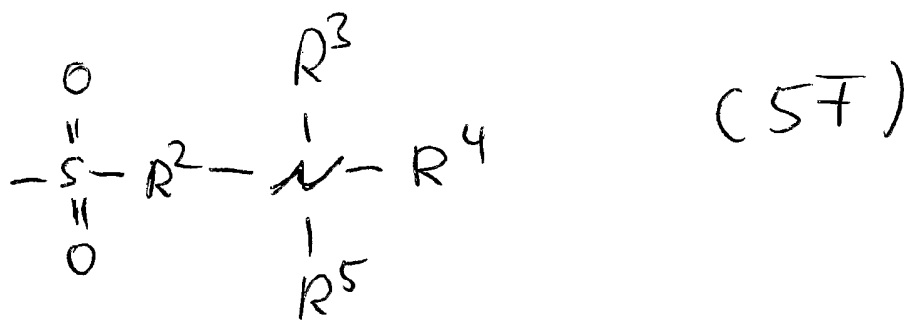
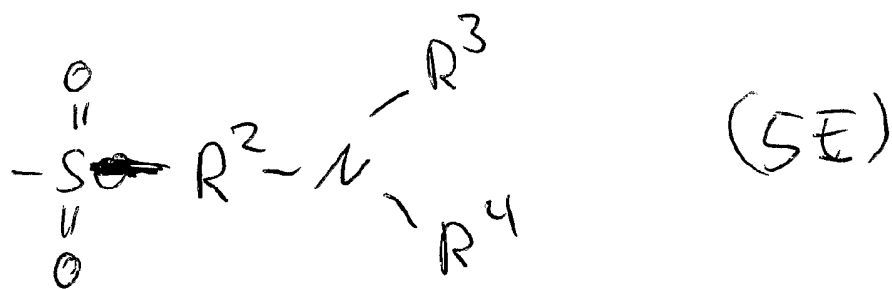
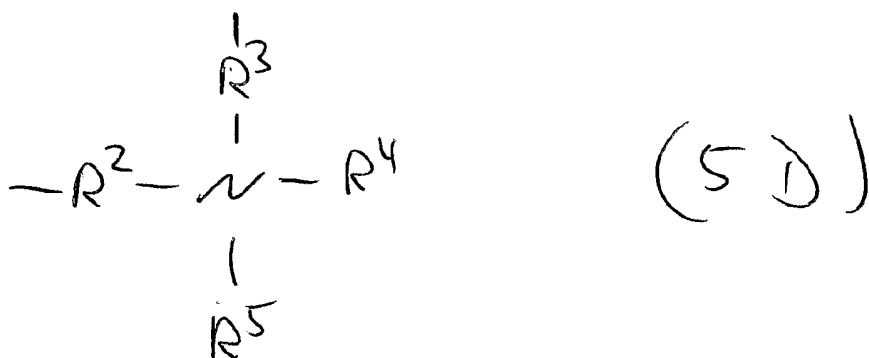
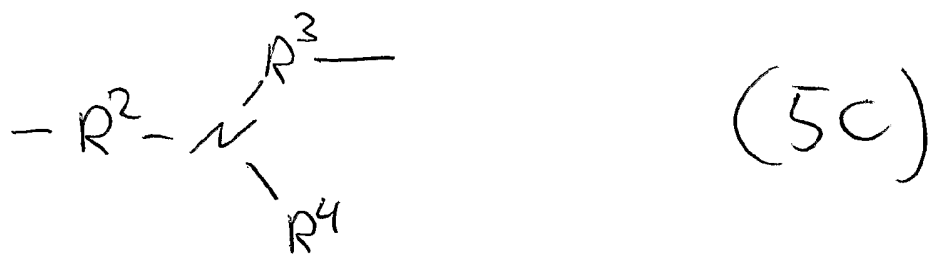
(4 I)



(5 A)

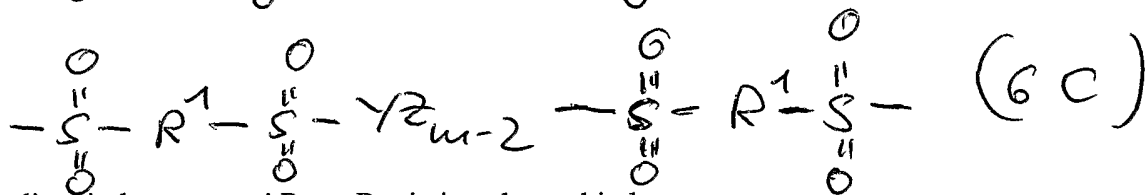
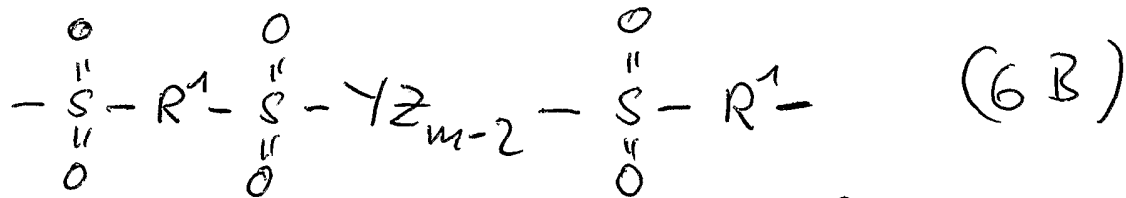
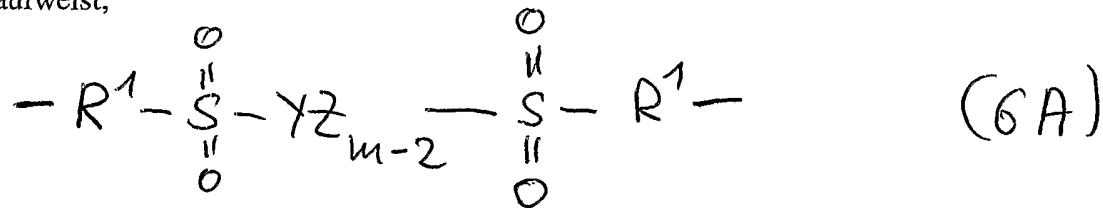


(5 B)



und

b) der Rest R gegebenenfalls Brücken der allgemeinen Formel (6A), (6B) und oder (6C) aufweist,



die mindestens zwei Reste R miteinander verbinden,

wobei Y eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe ist,

Z ist Hydroxyl, eine Gruppe der allgemeinen Formel (7)



oder eine Gruppe mit einem Molekulargewicht größer oder gleich 14 g/mol bestehend aus den optionalen Komponenten (5A), (5B), (5C), (5D), (5E), (5F), (5G), (5H), (4A), (4B), (4C), (4D), (4E), (4F), (4G), (4H), (4I), (4J), (4K), (4L), (4M), (4N), (4O), (4P), (4Q), (4R), H, C, O, N, S, P, Halogenatomen, ein oder mehrwertiges Kation ist und m eine ganze Zahl größer gleich 2 ist,

gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise ein Polymer mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere für Membrananwendungen, einem verbesserten Quellverhalten, einer besseren Protonenleitfähigkeit und weiteren definiert einstellbaren funktionellen Gruppen für die unterschiedlichsten technischen Anwendungen zugänglich zu machen.

Zugleich zeigen das erfindungsgemäße Polymer und erfindungsgemäße vernetzte Polymer eine Reihe weiterer Vorteile.

Hierzu gehören unter anderem:

- Die dotierten Kunststoffmembranen weisen einen geringeren spezifischen Durchgangswiderstand, vorzugsweise kleiner oder gleich $100 \text{ Ohm} \times \text{cm}$ bei 20°C auf.

- Die dotierten Kunststoffmembranen besitzen nur eine geringe Permeabilität für Wasserstoff, Sauerstoff und Methanol.

- Auch extrem dünne Membranen des erfindungsgemäßen Polymers mit einer Gesamtdicke zwischen 10 und $100 \mu\text{m}$ besitzen hinreichend gute Materialeigenschaften bei Temperaturen zwischen 60° und 82°C , insbesondere eine hohe mechanische Stabilität und eine geringe Permeabilität für Wasserstoff, Sauerstoff und Methanol.

- Die dotierte Kunststoffmembran ist für den Einsatz in Brennstoffzellen oberhalb von 80°C , in einigen Fällen oberhalb von 100°C und in besonderen Fällen auch oberhalb von 110°C geeignet.

- Die dotierte Kunststoffmembran ist für den Einsatz in Brennstoffzellen oberhalb von 82°C , insbesondere unter Normaldruck geeignet.

- Die dotierte Kunststoffmembran ist großtechnisch herstellbar.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist das Polymer kovalent ^{und/oder} ~~und gegebenenfalls~~ ~~zusätzlich noch~~ ionisch vernetzt. Erfindungsgemäß bezeichnet vernetzte Polymere ^{als} solche Polymere, deren in Kollektiven vorliegenden lineare oder verzweigte Makromoleküle gleicher oder unterschiedlicher chemischer Identität miteinander zu dreidimensionalen polymeren Netzwerken verknüpft werden. Dabei kann die Vernetzung sowohl über die Ausbildung von kovalenten als auch über die Ausbildung von ionischen Bindungen erfolgen.

Das erfindungsgemäße vernetzte Polymer ist vorzugsweise mit Säure dotiert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnen dotierte Polymere solche Polymere, die aufgrund der Gegenwart von Dotierungsmitteln eine erhöhte Protonenleitfähigkeit im Vergleich mit den nicht dotierten Polymeren zeigen. Dotierungsmittel für die erfindungsgemäßen Polymere sind Säuren. Säuren umfassen in diesem Zusammenhang alle bekannten Lewis- und Brönsteds-Säuren, vorzugsweise anorganische Lewis- und Brönsted-Säuren. Weiterhin ist auch der Einsatz von Polysäuren möglich, insbesondere Isopolysäuren und Heteropolysäuren sowie von Mischungen verschiedener Säuren. Dabei bezeichnen im Sinne der vorliegenden Erfindung Heteropolysäuren anorganische Polysäuren mit mindestens zwei verschiedenen Zentralatomen, die aus jeweils schwachen, mehrbasischen Sauerstoff-Säuren eines Metalls (vorzugsweise Cr, Mo, V, W) und eines Nichtmetalls (vorzugsweise As, I, P, Se, Si, Te) als partielle gemischte Anhydride entstehen. Zu

ihnen gehören unter anderen die 12-Molybdato-phosphorsäure und die 12-Wolframatophosphorsäure.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Dotierungsmittel sind Schwefelsäure und Phosphorsäure. Ein ganz besonders bevorzugtes Dotierungsmittel ist Phosphorsäure (H₃PO₄).

Weiterhin sind besonders bevorzugt das Einbringen von Zirkonphosphat und Titansulfat über dem Fachmann bekannte Methoden und weiterhin sind bevorzugt modifizierte und unmodifizierte Schicht- und Gerüstsilikate. Bei dieser Modifizierungsmethode ist besonders Montmorillonit bevorzugt, der während der Membranherstellung hinzugegeben wird.

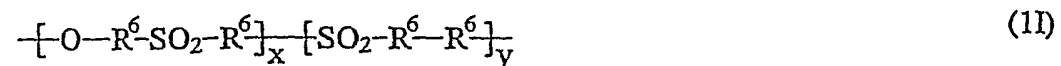
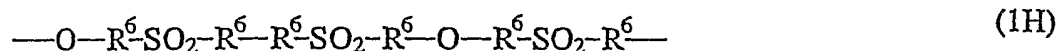
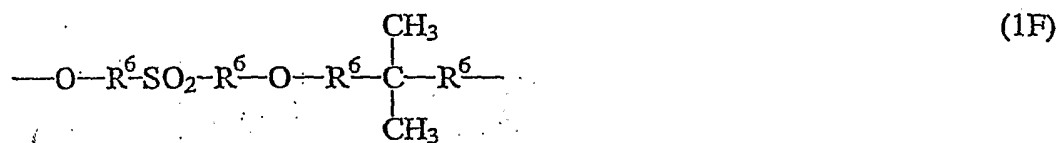
Verfahren zur Herstellung von dotierten Kunststoffmembranen sind bekannt.

Die Dotierungsmittel werden gegebenenfalls durch einen Kalzinierungsprozeß in der Membran fixiert und in die stark Lewis-Saure-Form überführt. Besonders bevorzugt ist die Kalzinierung von Titansulfat und Zirkonphosphat in der Membran. Optional schließt sich an die Kalzinierung eine erneute und/oder weitere Dotierung an. Als Dotierungsmittel sind wieder die Phosphorsäure, Schwefelsäure und die oben genannten Heteropolysäuren besonders bevorzugt. Der Vorgang kann gegebenenfalls mehrfach wiederholt werden.

Als Kalzinierungstemperatur ist der Temperaturbereich von 60°C bis kurz unterhalb der thermischen Zersetzungstemperatur des zu dotierenden Polymers geeignet. Für die fluorierten Hauptketten Polymere und Polybenzimidazol ist dies über 300°C. Besonders bevorzugt ist der Temperaturbereich von 100°C bis 300°C.

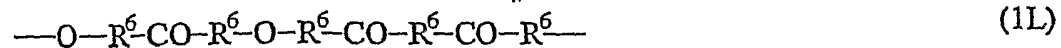
Durch die Kalzinierung werden einige Dotierungsmittel in der Membran für eine technisch anwendbare Zeit fixiert.

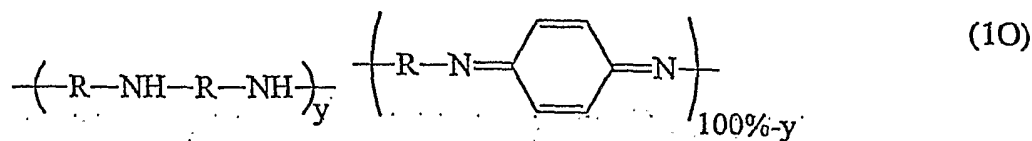
Das erfindungsgemäße vernetzte Polymer weist wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1), insbesondere wiederkehrende Einheiten entsprechend den allgemeinen Formeln (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J), (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T), auf:



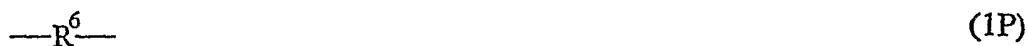
mit $0 < x, y < 100\%$

bezogen auf die Anzahl aller wiederkehrenden Einheiten





mit $0 < y < 100\%$



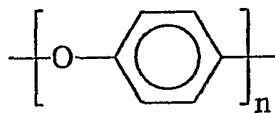
Dabei sind die Reste R^6 unabhängig voneinander gleich oder verschieden 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenyl, ein zweiwertiger Rest eines Heteroaromaten, ein zweiwertiger Rest eines C_{10} -Aromaten, ein zweiwertiger Rest eines C_{14} -Aromaten und/oder ein zweiwertiger Pyren-Rest. Ein Beispiel für einen C_{10} -Aromaten ist Naphthalin, für einen C_{14} -Aromaten Phenanthren. Das Substitutionsmuster des Aromaten und/oder Heteroaromaten ist beliebig, im Falle von Phenylen beispielsweise kann R^6 ortho-, meta- und para-Phenylen sein.

Die Reste R^7 , R^8 und R^9 bezeichnen ein-, vier- bzw. dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen und die Reste U, die innerhalb einer Wiederholungseinheit gleich sind, stehen für ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1-20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt.

Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugten Polymeren mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (1) gehören Homo- und Copolymere, beispielsweise statistische Copolymere, wie [®]Victrex 720 P und [®]Astrel an. Ganz besonders bevorzugte Polymere sind Polyarylether, Polyarylothioether, Polysulfone, Polyetherketone, Polypyrrole, Polythiophene, Polyazole, Polyphenylene, Polyphenylenvinylene, Polyaniline, Polyazulene, Polycarbazole, Polypyrene, Polyindophenine und Polyvinylpyridine, insbesondere:

Polyarylether:

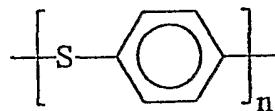
Polyphenylenoxid



(1A-1)

Polyarylothioether:

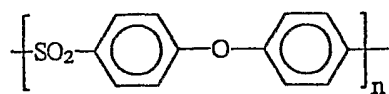
Polyphenylensulfid



(1B-1)

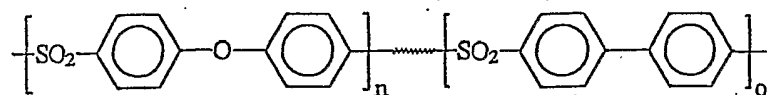
Polysulfone:

[®]Victrex 200 P



(1C-1)

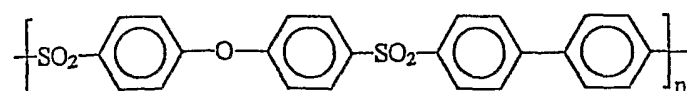
[®]Victrex 720 P



(1I-1)

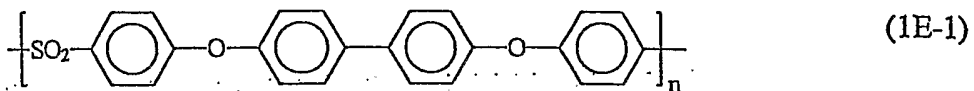
mit $n > 0$

[®]Radel

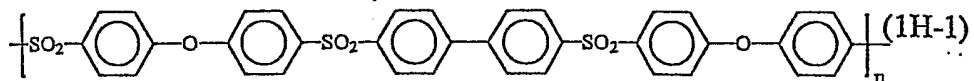


(1G-1)

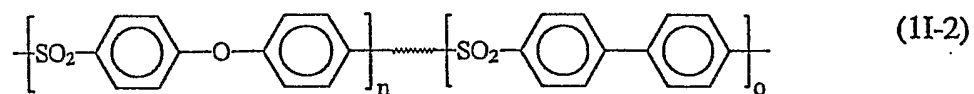
®Radel R



®Vitrex HTA

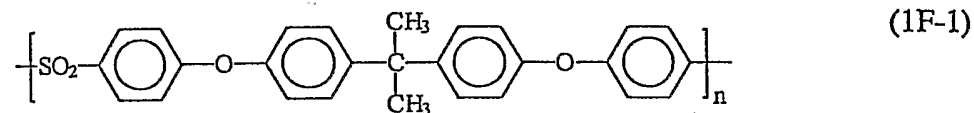


®Astrel



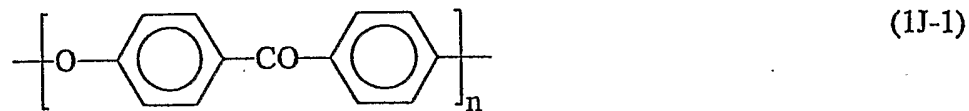
mit $n < o$

®Udel

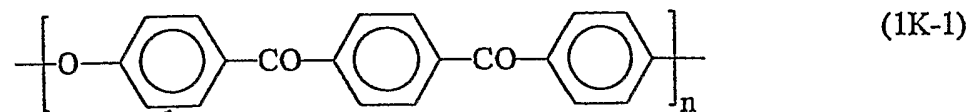


Polyetherketone:

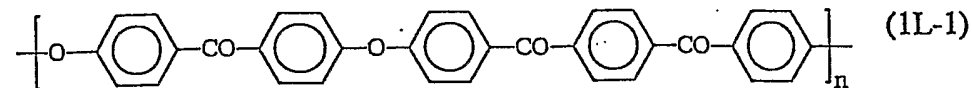
PEK



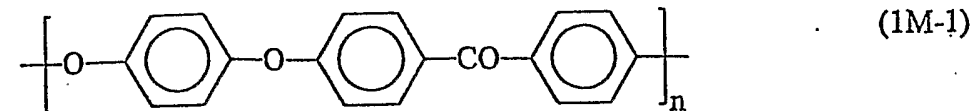
PEKK



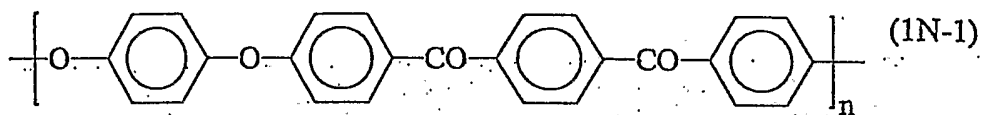
PEKEKK



PEEK



PEEKK



Polypyrrole:

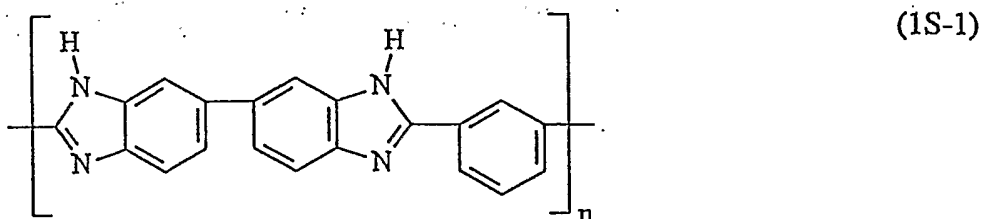


Polythiophene:



Polyazole:

Polybenzimidazol



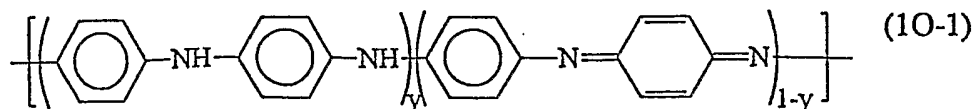
Polyphenylene:



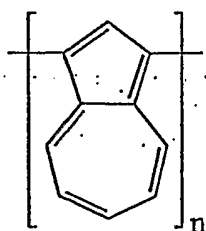
Polyphenylenvinylen:



Polyanilin:

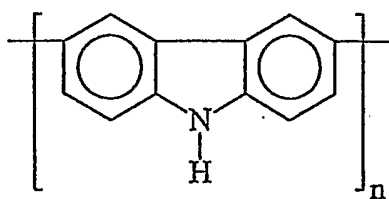


Polyazulen:



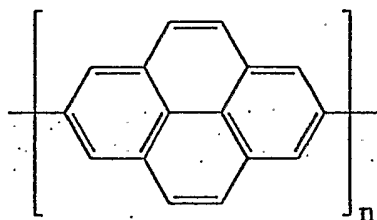
(1P-4)

Polycarbazol:



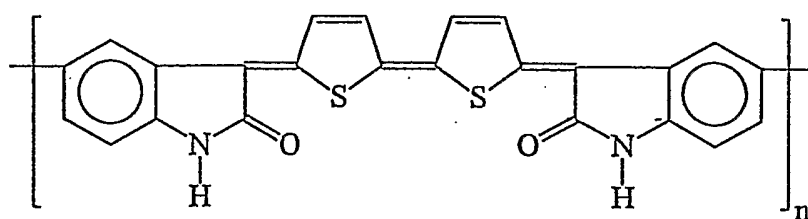
(1P-5)

Polypyren:



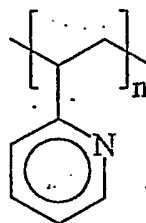
(1P-6)

Polyindophenine:

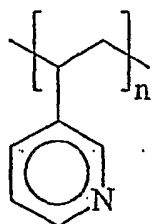


(1P-7)

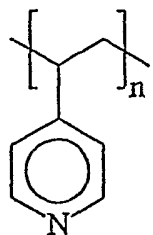
Polyvinylpyridin:



(1R-1)



(1R-2)



(1R-3)

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden vernetzte Polymere mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (1A-1), (1B-1); (1C-1), (1I-1), (1G-1), (1E-1), (1H-1), (1I-1), (1F-1), (1J-1), (1K-1), (1L-1), (1M-1) und/oder (1N-1).

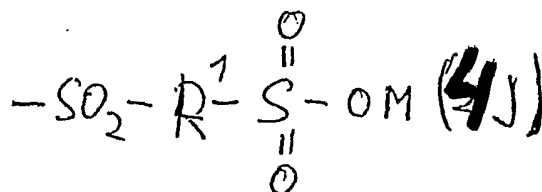
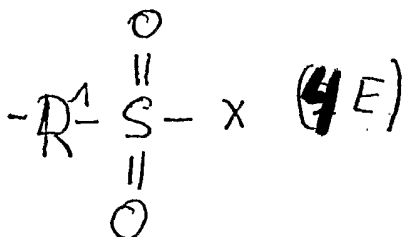
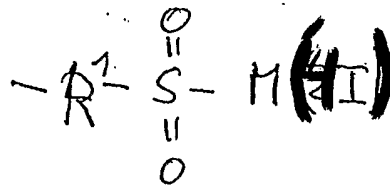
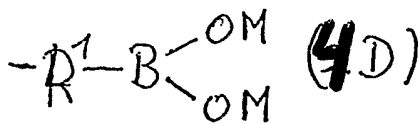
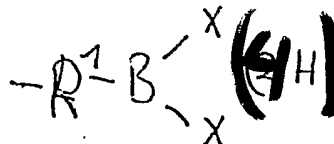
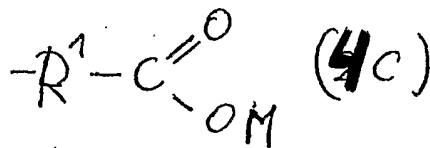
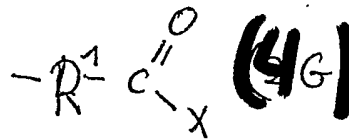
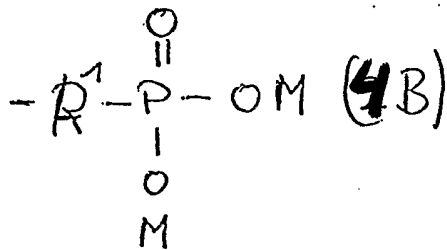
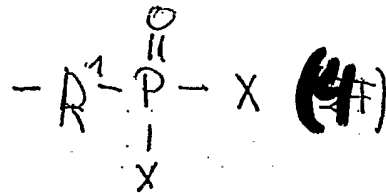
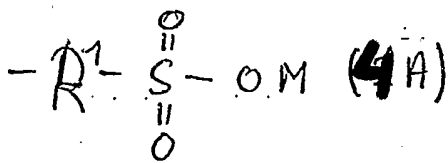
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet n die Anzahl der wiederkehrenden Einheiten entlang einer Makromolekülkette des vernetzten Polymers. Diese Anzahl der wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (1) entlang einer Makromolekülkette des vernetzten Polymers ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10, insbesondere größer gleich 100.

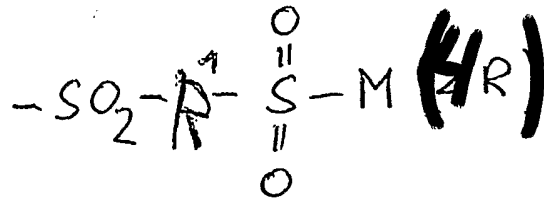
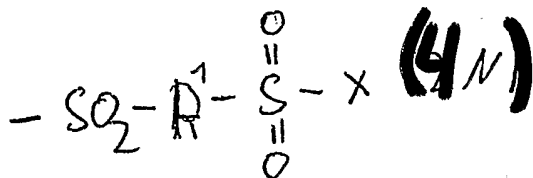
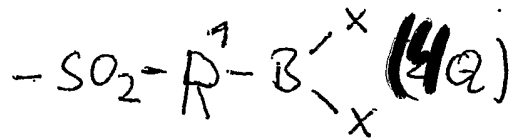
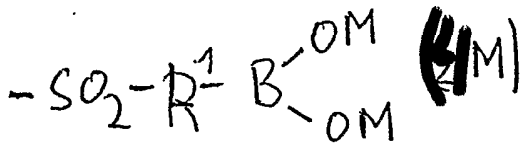
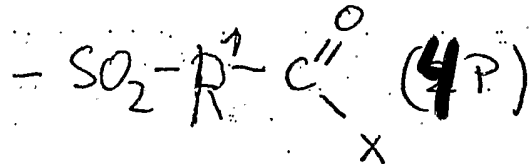
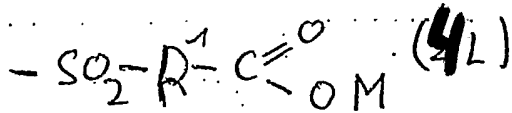
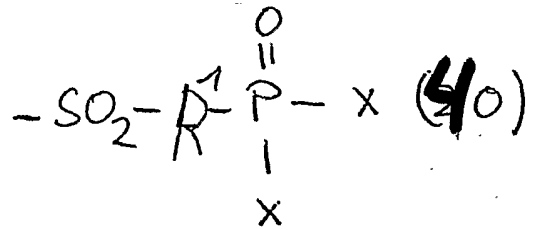
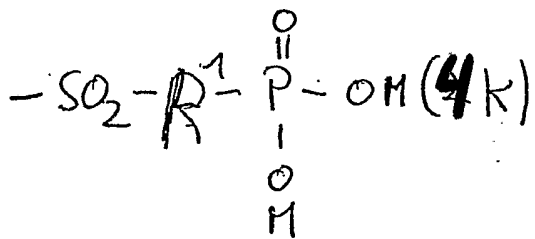
Vorzugsweise ist die Anzahl der wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J), (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T) entlang einer Makromolekülkette des vernetzten Polymers eine ganze Zahl größer gleich 10, insbesondere größer gleich 100.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Zahlenmittel des Molekulargewichts der Makromolekülkette größer als 25.000 g/mol, zweckmäßigerweise größer 50.000 g/mol, insbesondere größer 100.000 g/mol.

Das erfindungsgemäße vernetzte Polymer kann ¹⁹grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten entlang einer Makromolekülkette aufweisen. Vorzugsweise jedoch weist es entlang einer Makromolekülkette nur gleiche wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J), (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T) auf.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung weist der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (4A), (4B), (4C), (4D), (4E), (4F), (4G), (4H), (4I), (4J), (4K), (4L), (4M), (4N), (4O), (4P), (4Q) und/oder (4R) vorzugsweise der allgemeinen Formel (4A), (4B), (4C), (4D), (4J), (4K), (4L) und/oder (4M), zweckmäßiger Weise der allgemeinen Formel (4A), (4B), (4C), (4J), (4K) und/oder (4L), insbesondere der allgemeinen Formel (4J) und/oder (4K) auf.





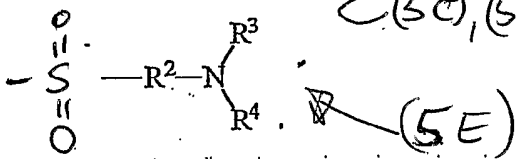
Dabei bezeichnen die Reste R^1 unabhängig voneinander eine Bindung oder eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe, die gegebenenfalls ein oder mehrere Fluoratome enthalten.

Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R^1 eine Methylengruppe ($-\text{CH}_2-$) und/oder eine teil- oder ganz fluorierte Methylengruppe ($-\text{CFH}-$) oder ($-\text{CF}_2-$). Zusätzlich bezeichnet R^1 in einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform, zur im vorigen Satz bestimmten Struktur, noch eine Bindung. R^1 enthält die Formel (888-1) oder (888-2)

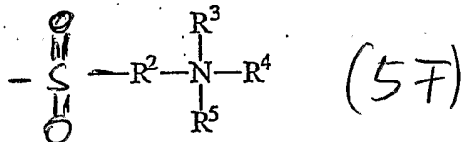
M steht für Wasserstoff, ein ein- oder mehrwertiges Metallkation, vorzugsweise Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Zr^{4+} , Ti^{4+} , ZrO^{2+} oder ein gegebenenfalls alkyliertes Ammoniumion, zweckmäßigerweise für Wasserstoff oder Li^+ , insbesondere für Wasserstoff.

X ist ein Halogen oder eine gegebenenfalls alkylierte Aminogruppe.

Weiterhin ~~der Rest R~~ der Rest R erfindungsgemäß ~~teilweise~~ teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (5A) und/oder (5B), vorzugsweise (5A) auf, (5E)

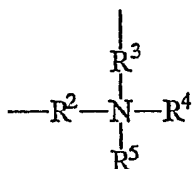
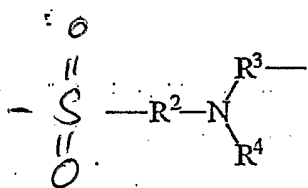


(5C), (5D), (5E), (5F), (5G), (5H)



und/oder der Rest R ist ~~teilweise~~ teilweise ein Gruppe der allgemeinen Formel

(5G) und/oder (5H) vorzugsweise (5G).



In diesem Zusammenhang kennzeichnen die Reste R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe, wobei mindestens zwei der Reste R², R³ und R⁴ zu einem gegebenenfalls aromatischen Ring geschlossen sein können.

Besonders vorteilhafte Effekte können erzielt werden, wenn R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (5A-1) und/oder (5A-2) aufweist.



Dabei kennzeichnet die Reste R¹⁰ eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe, die mindestens eine gegebenenfalls alkylierte Aminogruppe aufweist, oder eine gegebenenfalls alkylierten Heteroaromaten, der entweder mindestens eine gegebenenfalls alkylierte Aminogruppe aufweist oder mindestens ein Stickstoffatom im heteroaromatischen Kern aufweist. R¹¹ ist Wasserstoff, eine Alkyl-, eine Cycloalkyl-, eine Aryl-, oder eine Heteroarylgruppe oder ein Rest R¹⁰ mit der vorstehend genannten Bedeutung, wobei R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sein können.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden Substituenten der Formel (5A-1), bei welchen R¹⁰ ein gegebenenfalls alkylierter Anilinrest oder Pyridinrest, vorzugsweise ein alkylierter Anilinrest ist. Weiterhin werden auch Substituenten der Formel (5A-2) besonders bevorzugt, bei welchen R¹⁰ und R¹¹ gegebenenfalls alkylierte Anilinreste oder Pyridinreste, vorzugsweise alkylierte Anilinreste sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ^{kann} ~~weist~~ der Rest R ~~zusammen~~ teilweise Brücken der allgemeinen Formel (6) aufweisen,



die mindestens zwei Reste R miteinander verbinden, wobei Y eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe, zweckmäßigerweise eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende lineare oder verzweigte Alkylgruppe, ist.

Z bezeichnet Hydroxyl, eine Gruppe der allgemeinen Formel



oder eine Gruppe mit einem Molekulargewicht größer 20 g/mol bestehend aus den optionalen Komponenten H, C, O, N, S, P und Halogenatomen. und m steht für eine ganze Zahl größer gleich 2, vorzugsweise 2.

Das erfindungsgemäße v[REDACTED] Polymer ist vorzugsweise mit Säure dotiert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnen dotierte Polymere solche Polymere, die aufgrund der Gegenwart von Dotierungsmitteln eine erhöhte Protonenleitfähigkeit im Vergleich mit den nicht dotierten Polymeren zeigen. Dotierungsmittel für die erfindungsgemäßen Polymere sind Säuren.

Säuren umfassen in diesem Zusammenhang alle bekannten Lewis- und Brønsted-Säuren, vorzugsweise anorganische Lewis- und Brønsted-Säuren. Weiterhin ist auch der Einsatz von Polysäuren möglich, insbesondere Isopolysäuren und Heteropolysäuren sowie von Mischungen verschiedener Säuren. Dabei bezeichnen im Sinne der vorliegenden Erfindung Heteropolysäuren anorganische Polysäuren mit mindestens zwei verschiedenen Zentralatomen, die aus jeweils schwachen, mehrbasischen Sauerstoff-Säuren eines Metalls (vorzugsweise Cr, Mo, V, W) und eines Nichtmetalls (vorzugsweise As, I, P, Se, Si, Te) als partielle gemischte Anhydride entstehen. Zu ihnen gehören unter anderen die 12-Molybdatophosphorsäure und die 12-Wolframatophosphorsäure.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Dotierungsmittel sind Schwefelsäure und Phosphorsäure. Ein ganz besonders bevorzugtes Dotierungsmittel ist Phosphorsäure (H_3PO_4).

Über den Dotierungsgrad kann die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Kunststoffmembran beeinflusst werden. Dabei nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration an Dotierungsmittel solange zu, bis ein maximaler Wert erreicht ist. Erfindungsgemäß wird der Dotierungsgrad angegeben als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Dotierungsgrad zwischen 3 und 15, insbesondere zwischen 6 und 12, bevorzugt.

Verfahren zur Herstellung von dotierten Kunststoffmembran sind bekannt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden sie erhalten, indem man ein erfindungsgemäße Polymer eine geeignete Zeit, vorzugsweise 0,5 - 96 Stunden, besonders bevorzugt 1 - 72 Stunden, bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100°C und gegebenenfalls erhöhtem Druck mit konzentrierter Säure, vorzugsweise mit hochkonzentrierter Phosphorsäure benetzt.

Das Eigenschaftsspektrum des erfindungsgemäßen vernetzten Polymers kann durch Variation seiner Ionenaustauscherkapazität verändert werden:

Vorzugsweise liegt die Ionenaustauscherkapazität zwischen 0,5 meq/g und 1,9 meq/g, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Polymers.

Das erfindungsgemäße Polymer weist einen niedrigen spezifischen Durchgangswiderstand, vorzugsweise von höchstens 100 Ωcm , zweckmäßigerweise von höchstens 50 Ωcm , insbesondere von höchstens 20 Ωcm , jeweils bei 25°C, auf.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kunststoffmembran können zum Teil durch ihre Gesamtdicke gesteuert werden. Jedoch besitzen auch äußerst dünne Kunststoffmembranen schon sehr gute mechanische Eigenschaften und eine geringere Permeabilität für Wasserstoff, Sauerstoff und Methanol. Daher sind sie für den Einsatz in Brennstoffzellen oberhalb von 80°C, zweckmäßigerweise oberhalb von 100°C, insbesondere für den Einsatz in Brennstoffzellen oberhalb von 120°C geeignet, ohne daß der Randbereich der Membran-Elektroden-Einheit verstärkt werden muß. Vorzugsweise beträgt die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen, dotierten Kunststoffmembran zwischen 5 und 100 μm , zweckmäßigerweise zwischen 10 und 90 μm , insbesondere zwischen 20 und 80 μm .

Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung quillt es bei einer Temperatur von 90°C in deionisiertem Wasser um weniger als 100 %.

Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen vernetzten Polymers sind dem Fachmann offensichtlich. Jedoch hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Vorgehensweise als ganz besonders geeignet erwiesen, bei der man ein oder

mehrere Eduktpolymere, das oder die jeweils oder in Summe die funktionelle Gruppen a), b) und d) aufweisen, wobei d) Sulfinat-Gruppen der allgemeinen Formel (6) bezeichnet



mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (7) umgesetzt



wobei L eine Abgangsgruppe, vorzugsweise eine F, Cl, Br, I, Tosylat, und n eine ganze Zahl größer gleich 2, vorzugsweise 2, ist. Dabei weist jedes Eduktpolymer vorzugsweise wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1) auf.

Weiterhin ist es zweckmäßigerweise nicht kovalent vernetzt.

Für den Fall, daß bei mindestens einem Eduktpolymer der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (5A) aufweist oder zumindest teilweise eine Gruppe der allgemeinen Formel (5C) ist, kann die Umsetzung mit der Verbindung (7) weiterhin auch zur Bildung von Brücken der allgemeinen Formel (8) und/oder (9) führen.



Auch die Ausbildung von Brücken zwischen verschiedenen Substituenten der allgemeinen Formel (5A) bzw. zwischen verschiedenen Gruppen der allgemeinen Formel (5C) ist denkbar.

Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Polymermischung aus

- 1) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a),
- 2) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b) und
- 3) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen d) eingesetzt.

Im Rahmen einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Polymermischung aus

- 1) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und b) und
- 2) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen d) eingesetzt.

Gemäß einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann es auch besonders vorteilhaft sein, eine Polymermischung aus

- 1) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und d) und
- 2) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b) einzusetzen.

Weiterhin stellt auch Verfahren, bei welchem man eine Polymermischung aus

- 1) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und
- 2) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b) und d) einsetzt, eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

Erfindungsgemäß kann es auch überaus zweckmäßig sein, mindestens ein Polymer aufweisend funktionelle Gruppen der allgemeinen Formel a), b) und d) einzusetzen.

Das oder die erfindungsgemäß einzusetzenden Eduktpolymere können grundsätzlich unterschiedliche wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1) aufweisen. Vorzugsweise jedoch weisen sie nur gleiche

wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J), (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T) auf.

Die Anzahl der wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J), (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T) ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise mindestens 100 wiederkehrende Einheiten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Zahlenmittel des Molekulargewichts des oder der Eduktpolymere größer als 25.000 g/mol, zweckmäßigerweise größer 50.000 g/mol, insbesondere größer 100.000 g/mol.

Die Synthese der Eduktpolymere aufweisend funktionelle Gruppen der allgemeinen Formel a), b) und/oder d) ist bereits bekannt. Sie kann beispielsweise erfolgen, indem man ein Polymer der allgemeinen Formel (1) mit n-Butyllithium in einem getrockneten aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise Tetrahydrofuran (THF), unter Inertgasatmosphäre, vorzugsweise Argon umsetzt und auf diese Weise lithiiert.

Zur Einführung der funktionellen Gruppen wird das lithiierte Polymer in an sich bekannter Weise mit geeigneten Funktionalisierungsmitteln, vorzugsweise mit Alkylierungsmitteln der allgemeinen Formel



wobei Subst. der einzuführende Substituent ist, mit Ketonen und/oder Aldehyden, die zu den entsprechenden Alkoholaten umgesetzt werden, und/oder mit Carbonsäureestern und/oder Carbonsäurehalogeniden, die zu den entsprechenden Ketonen umgesetzt werden. Die Einführung von Sulfonatgruppen kann auch durch die Umsetzung des lithiierten Polymers mit SO_3 , die Einführung von

Sulfonatgruppen auch durch die Umsetzung des lithiierten Polymers mit SO_2 erfolgen.

Durch sukzessive Umsetzung mit mehreren unterschiedlichen Funktionalisierungsmitteln werden Polymere erhalten, die mindestens zwei verschiedene Substituenten aufweisen.

Für weitere Details wird auf den Stand der Technik, insbesondere auf die Druckschriften US 4,833,219, J. Kerres, W. Cui, S. Reichle; New sulfonated engineering polymers via the melation route. 1. Sulfonated poly(ethersulfone) PSU Udel[®] via metalation-sulfination-oxidation“ J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 34, 2421-2438 (1996), WO 00/09588 A1 verwiesen, auf deren Offenbarung hiermit explizit Bezug genommen wird.

Der Funktionalisierungsgrad der Eduktpolymere liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 3 Gruppen pro Wiederholungseinheit, vorzugsweise zwischen 0,2 und 2,2 Gruppen pro Wiederholungseinheit. Besonders bevorzugt werden Eduktpolymere mit 0,2 bis 0,8 Gruppen a), vorzugsweise Sulfonatgruppen, pro Wiederholungseinheit. Weiterhin haben sich Eduktpolymere mit 0,8 bis 2,2 Gruppen b) pro Wiederholungseinheit besonders bewährt. Darüber hinaus werden mit Eduktpolymeren, die 0,8 bis 1,3 Gruppen d) pro Wiederholungseinheit aufweisen, besonders vorteilhafte Resultate erzielt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich als ganz besonders zweckmäßig erwiesen, das eine oder die Eduktpolymere in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise in N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan, zu lösen und mit der Halogenverbindung unter Rühren umzusetzen.

Besonders vorteilhafte Ergebnisse können dabei erzielt werden, wenn

- a) man die Polymerlösung als Film auf einer Unterlage, vorzugsweise auf einer Glasplatte, einem Gewebe oder einem Vlies, spreitet und
- b) das Lösungsmittel gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur größer 25°C und/oder reduziertem Druck kleiner 1000 mbar abdampft und auf diese Weise eine Polymermembran erhält.

Die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Polymers lassen sich auch dadurch verbessern, indem man das Polymer

- a) in einem ersten Schritt mit einer Säure behandelt und
- b) in einem weiteren Schritt mit deionisiertem Wasser behandelt.

wobei man das Polymer vor dem ersten Schritt gegebenenfalls mit einer Lauge behandelt.

Mögliche Einsatzgebiete für das erfindungsgemäße ~~kanalartige komisch-vernetzte~~ Polymer sind dem Fachmann offensichtlich. Es eignet sich insbesondere für alle Anwendungen, die für vernetzte Polymere mit niedrigen spezifischen Durchgangswiderständen, vorzugsweise kleiner 100 Ωcm bei 25°C, vorgezeichnet sind. Aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaften sind sie vor allem für Anwendungen in elektrochemischen Zellen, vorzugsweise in Sekundärbatterien, Elektrolysezellen und in Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen, insbesondere in Wasserstoff- und Direkt-Methanol-Brennstoffzellen geeignet.

Weiterhin können sie auch in Membrantrennprozessen, vorzugsweise bei der Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Nanofiltration, Elektrodialyse und der Diffusionsdialyse, auf besonders vorteilhafte Weise eingesetzt werden.

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiele eingehender erläutert, ohne daß die erfindungsgemäße Lehre auf diese Beispiele beschränkt werden soll. Dabei wurden die angegebenen Eigenschaftswerte, ebenso wie die vorstehend beschriebenen Werte, wie folgt ermittelt:

Zur Bestimmung der Ionenaustauscherkapazität IEC wurde ein Stück protonierter Ionomermembran bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 1 mg der Membran wurden in etwa 50 ml gesättigte NaCl-Lösung gegeben. Dadurch erfolgte ein Ionenaustausch der Sulfonatgruppen, die H⁺-Ionen gingen in die gesättigte Lösung über. Man rührte oder schüttelte die Lösung mit der Membran etwa 24 Stunden. Danach wurden zur Lösung 2 Tropfen des Indikators Bromthymolblau zugegeben und mit 0,1-normaler NaOH-Lösung bis zum Farbumschlag gelb/blau titriert. Die IEC wurde wie folgt berechnet:

$$\text{IEC [meq/g]} = \frac{(\text{Normalität NaOH [meq/ml]} * \text{Verbrauch NaOH [ml]} * \text{Faktor NaOH})}{\text{Masse Membran [g]}}$$

Der spezifische Durchgangswiderstand R^{sp} der Membranen wurde mittels Impedanz-Spektroskopie (IM6 Impedanzmeßgerät, Zahner elektrik) in einer Plexiglaseinheit mit goldbeschichteten Kupferelektroden (Elektrodenfläche 0,25 cm²) bestimmt. Dabei bezeichnet erfindungsgemäß die Impedanz, bei welcher der Phasenwinkel zwischen Stromstärke und Spannung 0 war, den spezifischen Durchgangswiderstand. Die konkreten Meßbedingungen waren wie folgt: es wurde 0,5 N HCl verwendet, die zu vermessende Membran wurde zwischen zwei Nafion 117-Membranen gepackt, die Mehrschichtanordnung Nafion 117/Membran/ Nafion 117-Membran wurde zwischen die zwei Elektroden gepreßt. Auf diese Weise wurden die Grenzflächen-Widerstände zwischen Membran und Elektrode eliminiert, indem man zunächst die Mehrschichtanordnung aller 3 Membranen und dann die zwei Nafion 117-Membranen alleine gemessen hat. Die Impedanz der Nafion-Membranen wurde von der Impedanz aller 3 Membranen substrahiert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurden die spezifischen Durchgangswiderstände bei 25°C bestimmt.

Zur Bestimmung der Quellung wurden die Membranen in deionisiertem Wasser bei der jeweiligen Temperatur äquilibriert, und dann gewogen (= m^{gequollen}).

Danach wurden die Membranen in einem Trockenschrank bei erhöhter Temperatur getrocknet und wiederum gewogen ($= m^{\text{trocken}}$). Der Quellungsgrad errechnet sich wie folgt:

$$Q = (m^{\text{gequollen}} - m^{\text{trocken}}) / m^{\text{trocken}}$$

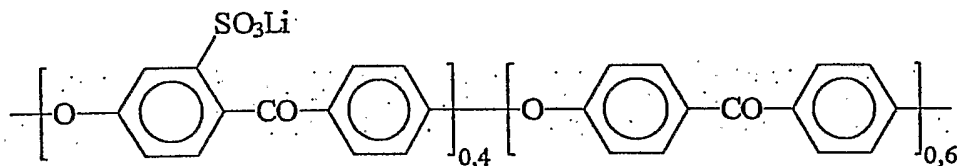
a.) eingesetzte Polymere

a-1) PSU Udel®:

PSU P 1800 (Fa. Amoco)

a-2) PEK-SO₃Li:

Lithiumsalz von sulfoniertem Polyetherketon PEK;

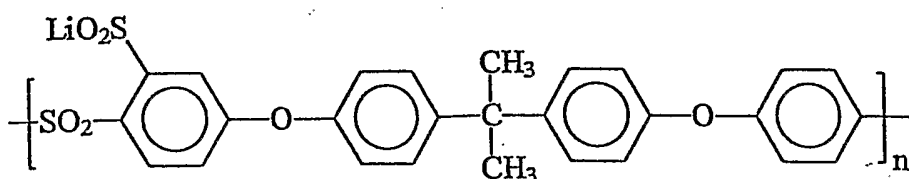


Herstellung:

100 g PEK-SO₃H mit einer Ionenaustauscherkapazität von 1,8 meq SO₃H/g Polymer wurden in 1000 ml einer 10 Gew-%igen wäßrigen LiOH-Lösung für 24 Stunden gerührt. Danach wurde das Li-ausgetauschte PEK-SO₃Li abfiltriert, bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers mit Wasser gewaschen und danach bei 100°C für 48 h getrocknet. Das resultierende Polymer enthielt 0,4 SO₃Li-Einheiten pro Wiederholungseinheit (Ionenaustauscherkapazität (IEC) der protonierten Form = 1,8 meq SO₃H/g).

a-3) PSU-SO₂Li:

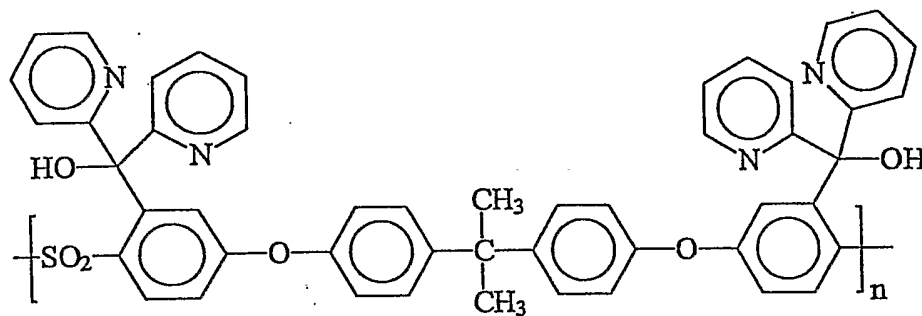
Lithiumsalz von sulfiniertem Polyethersulfon PSU Udel®



erhalten gemäß US 4,833,219 oder J. Kerres, W. Cui, S. Reichle; New sulfonated engineering polymres via the melation route. 1. Sulfonated poly(ethersulfone) PSU Udel[®] via metalation-sulfination-oxidation“ J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 34, 2421-2438 (1996)

IEC der protonierten Form = 1,95 meq SO₂Li/g

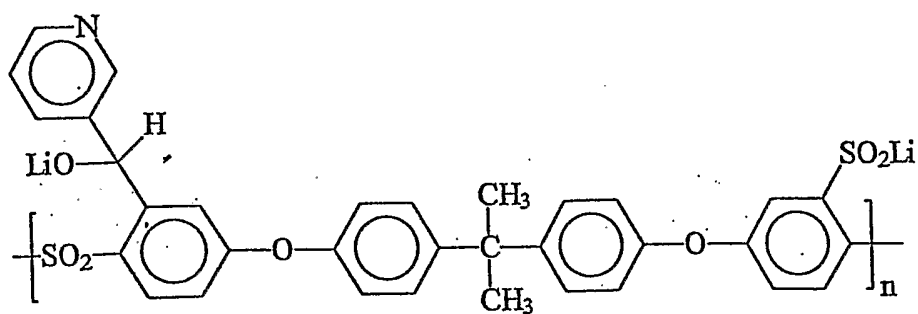
a-4) PSU-DPK:



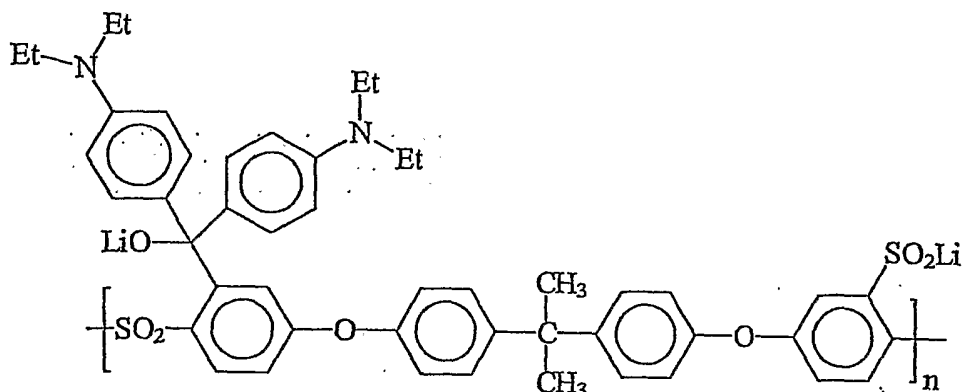
erhalten durch Umsetzung von 2,2'-Dipyridylketon mit lithiiertem PSU Udel (gemäß WO 00/09588 A1);
eine 2,2'-Dipyridylketon-Einheit pro Wiederholungseinheit

a-5) Synthese von PSU-P3-SO₂Li, PSU-EBD-SO₂Li

PSU-P3-SO₂Li,



PSU-EBD-SO₂Li



Zunächst wurde PSU Udel[®] in trockenem THF gelöst und unter Argon auf -75°C heruntergekühlt. Spuren von Wasser im Reaktionsansatz wurden mit 2,5 M n-Butyllithium (n-BuLi) entfernt. Anschließend wurde das gelöste Polymer mit 10 M n-BuLi lithiiert. Man ließ den Ansatz eine Stunde lang reagieren und gab dann Pyridin-3-aldehyd oder 4,4'-Bis-(N,N-diethylamino)benzophenon zu. Die Reaktionstemperatur wurde danach auf -20°C für eine Stunde erhöht. Für die Umsetzung mit SO₂ wurde anschließend wieder auf -75°C abgekühlt und das SO₂ eingeleitet.

Zur Aufarbeitung spritzte man 10 ml einer Isopropanol-Wasser-Mischung in die Reaktionslösung, erwärmte auf Raumtemperatur, fällte das Polymer in einem Überschuß Isopropanol aus, filtrierte das resultierende Polymer ab und wusch es gegebenenfalls mit Isopropanol. Zur Reinigung wurde das Polymer in Methanol aufgeschlämmt und erneut abfiltriert. Die Trocknung des Polymers erfolgte im Vakuum, vorzugsweise bei 80°C . Die Substitutionsgrade wurden durch quantitative Auswertung der ¹H-NMR-Spektren erhalten.

Tabelle 1: Synthese von PSU-P3-SO₂Li und PSU-EBD-SO₂Li

	Ansatz	Substitutionsgrad pro Wiederholungseinheit
PSU-P3-SO ₂ Li	10 ml 10 M BuLi 1000 ml THF 22,1 g PSU Udel® 5,35 g Pyridin-3-aldehyd SO ₂	0,8 Pyridin-3-aldehyd 1,2 SO ₂ Li
PSU-DEB-SO ₂ Li	10 ml 10 M BuLi 1000 ml THF 22,1 g PSU Udel® 16,22 g 4,4'-Bis-(N,N-diethylamino)benzophenon SO ₂	0,4 4,4-Bis(N,N-diethylamino)benzophenon 1,6 SO ₂ Li

b.) Membranherstellung

Die Polymere PEK-SO₃Li, PSU-P3-SO₂Li, PSU-EBD-SO₂Li, PSU-DPK und/oder PSUSO₂Li wurden gemäß Tabelle 2 in NMP gelöst und filtriert. Die Polymerlösung wurde dann im Vakuum entgast und anschließend mit 1,4-Dijodbutan versetzt. Danach wurde sie auf eine Glasplatte gegossen und ausgerakelt. Die Glasplatte wurde in einem Ofen bei 60°C für eine Stunde, dann bei 90°C für eine weitere Stunde und schließlich bei 120°C unter Vakuum über Nacht getrocknet. Die Platte wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und in ein Wasserbad gelegt. Die Membran wurde von der Glasplatte abgetrennt und in 10% HCl bei 90°C für einen Tag im Ofen gelagert. Anschließend wurde sie in deionisiertem Wasser bei 60°C konditioniert.

c.) ~~Charakterisierung der Membranen~~

Das bis hier beschriebene erfindungsgemäße Polymer und auch alle möglichen Kombinationen ist dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens einen Substituenten aus der allgemeinen Formel (4J), (4K), (4L), (4M), (4N), (4O), (4P), (4Q), und/oder (4R) aufweist. Wenn es keinen Substituenten aus der obengenannten Gruppe aufweist, dann hat es wenigstens einen Substituenten aus der allgemeinen Formel (5C), (5D), (5G), (5H) oder dass es vernetzt ist über eine Vernetzungsbrücke aus der allgemeinen Formel (6B) und/ oder (6C).

Besonders bevorzugt ist das Vorhandensein des Rest (2J) und/oder (2K).

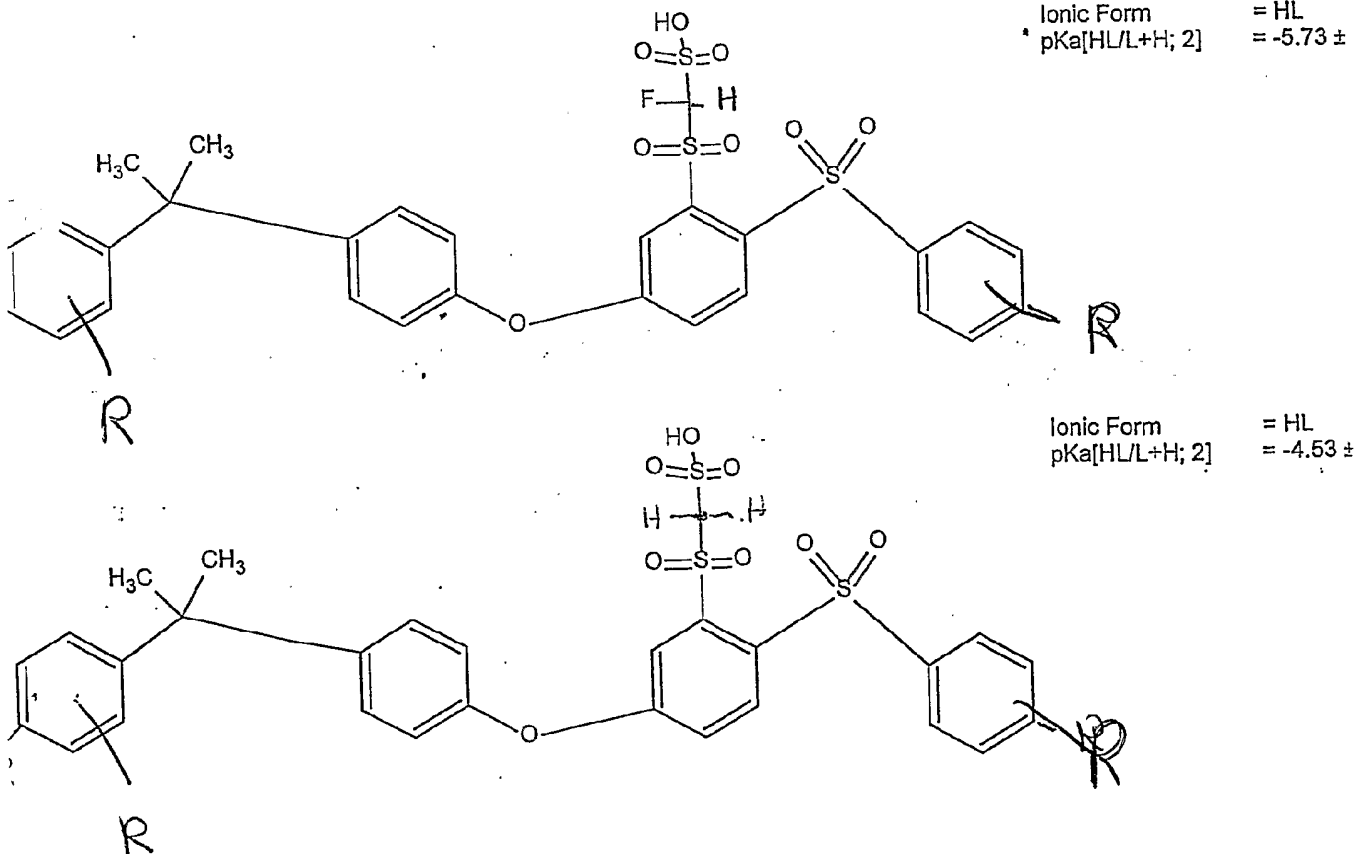
Polymer-(2J)

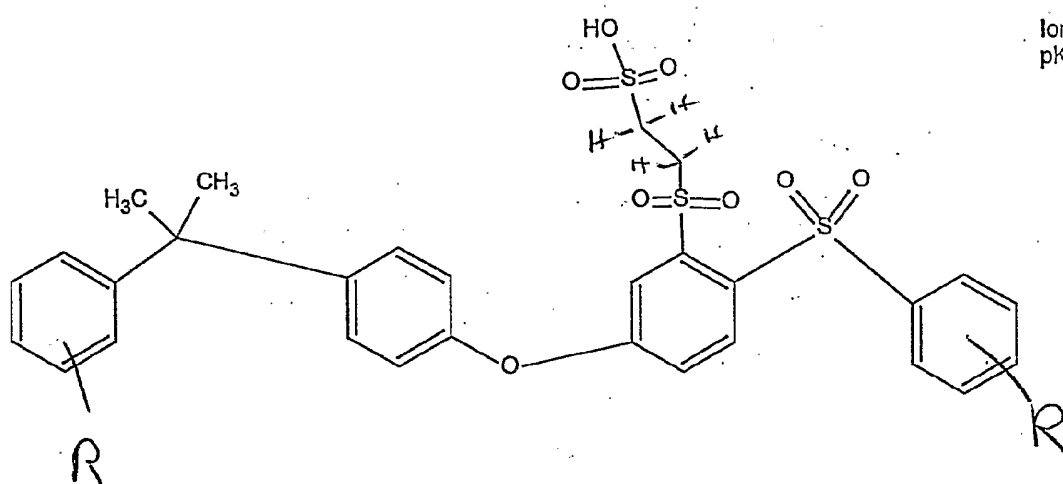
Polymer-(2K)

Es wurde überraschender Weise festgestellt, dass sich die Säurestärke einer protonenabspaltenden Säure, insbesondere der Sulfonsäure und Phosphonsäure, durch das Vorhandensein einer Sulfonylgruppe, an dem die protonenabspaltende Gruppe tragenden C-Atom, erhöht.

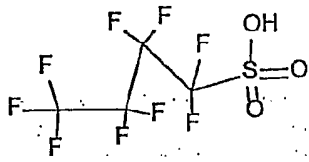
Nachfolgende Abbildungen machen die Strukturen anschaulich:

In den Beispielen ist R = Polymerrest



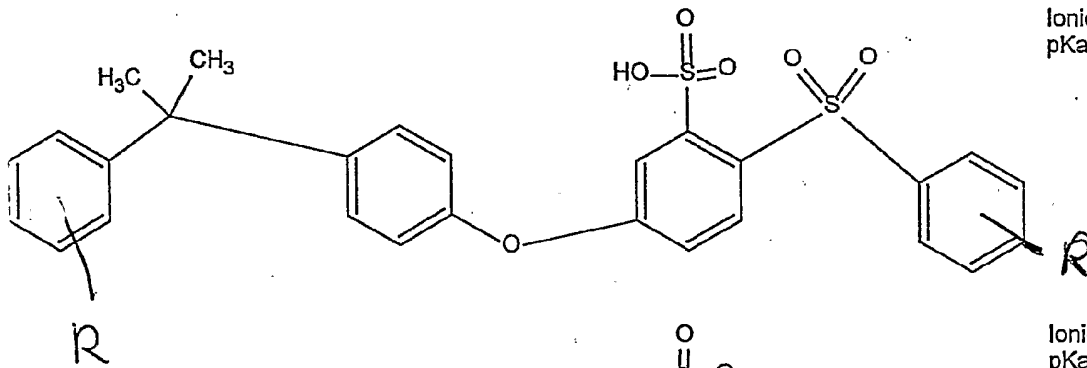


Ionic Form = HL
 pKa[HL/L+H; 4] = -2.83

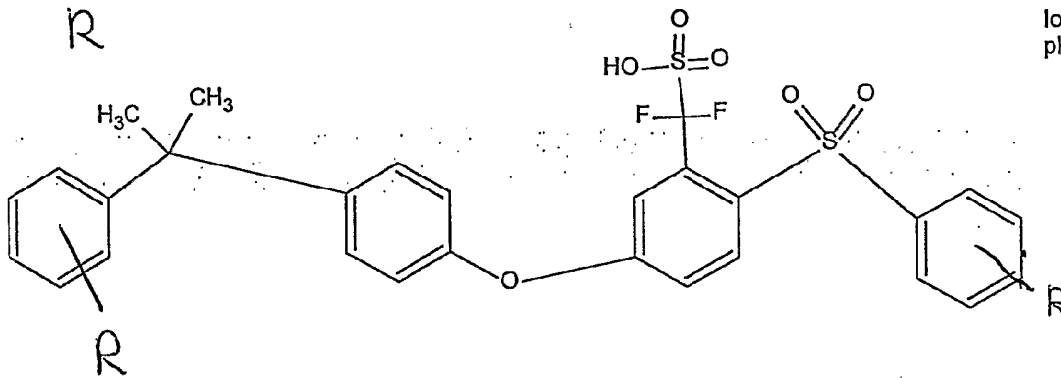


Ionic Form
 $pK_a[HL/L+H; 3]$ = HL
 $= -5.96 \pm 0.20$

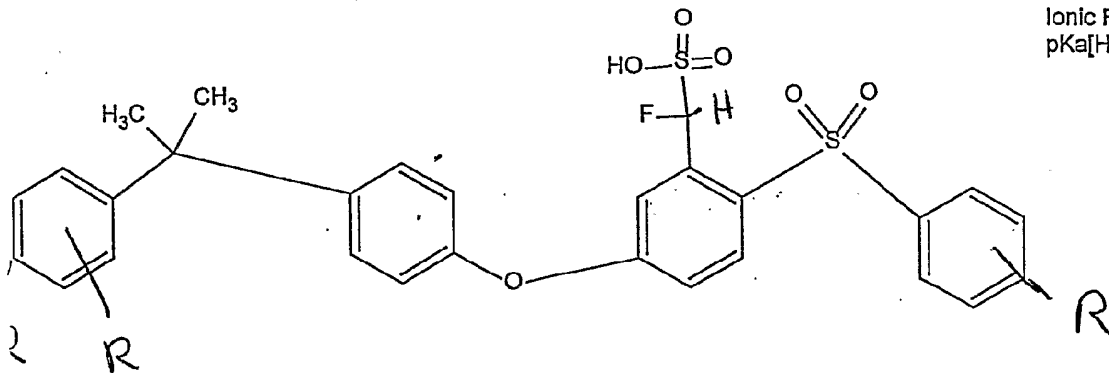
*Na fion analog
 zum Vergleich*



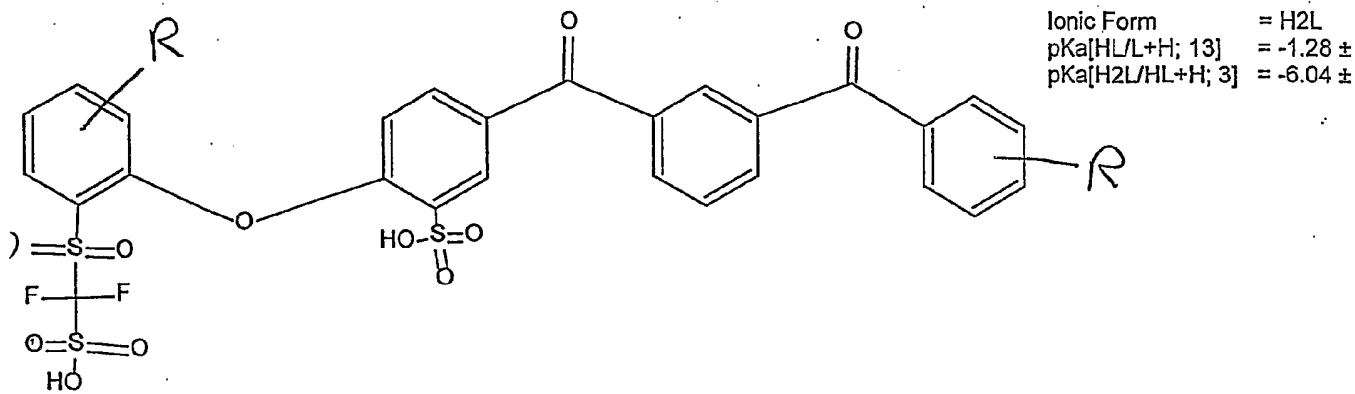
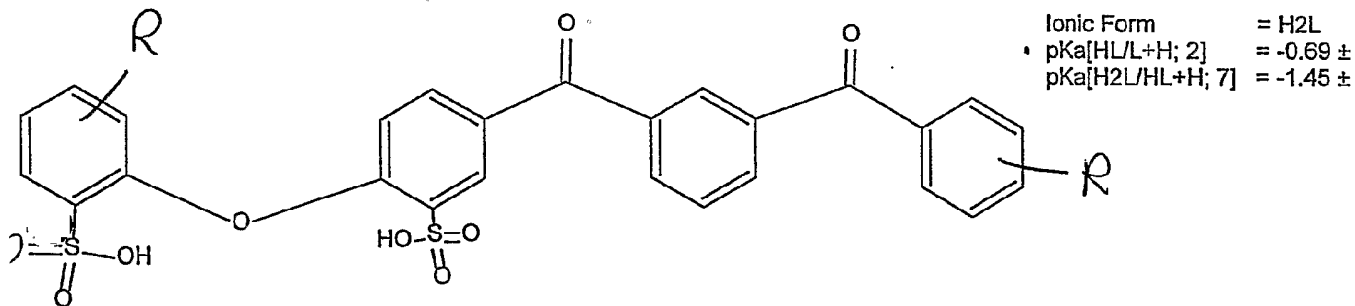
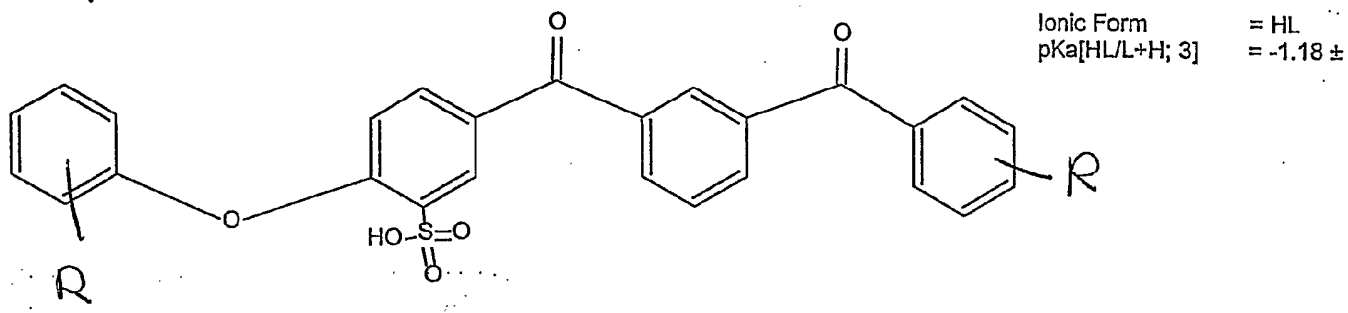
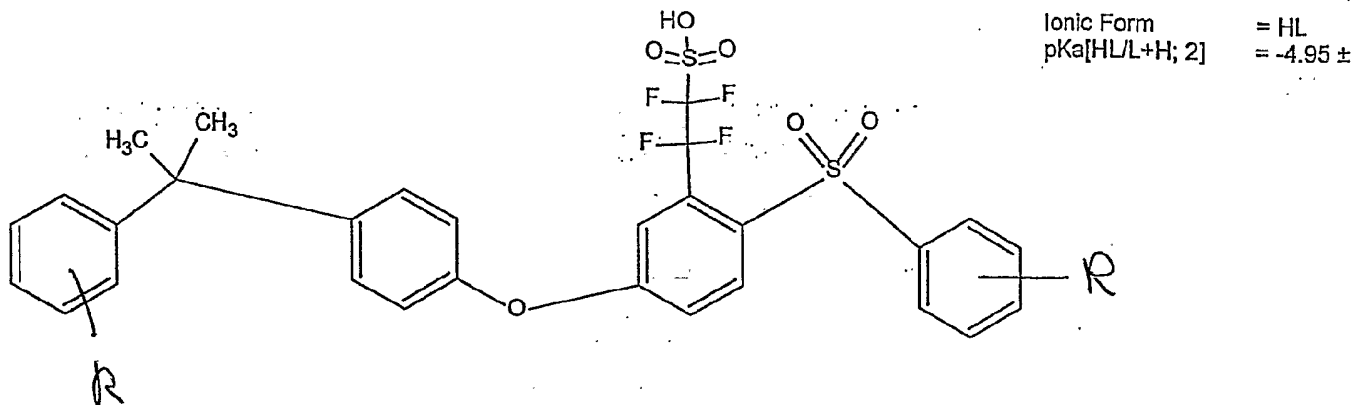
Ionic Form
 $pK_a[HL/L+H; 3]$ = HL
 $= -1.39 \pm$

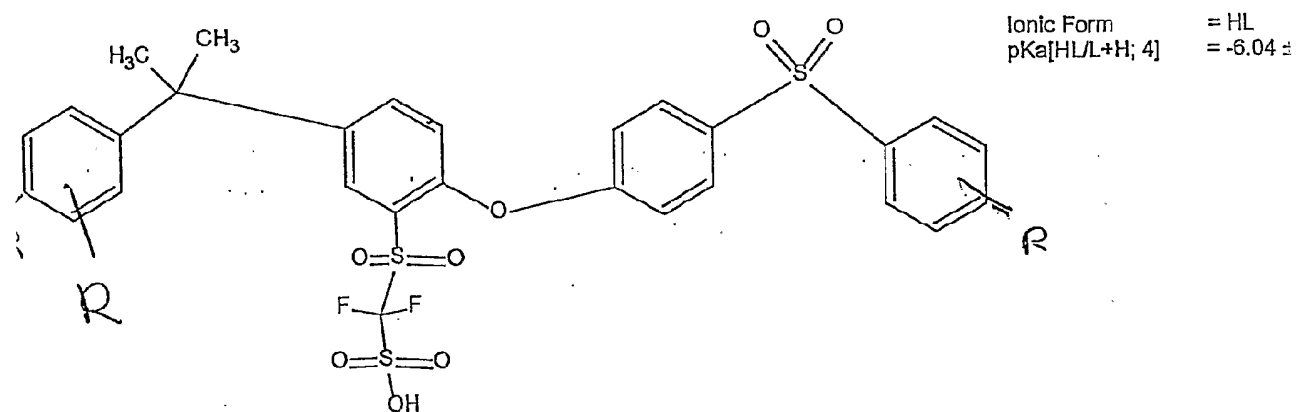
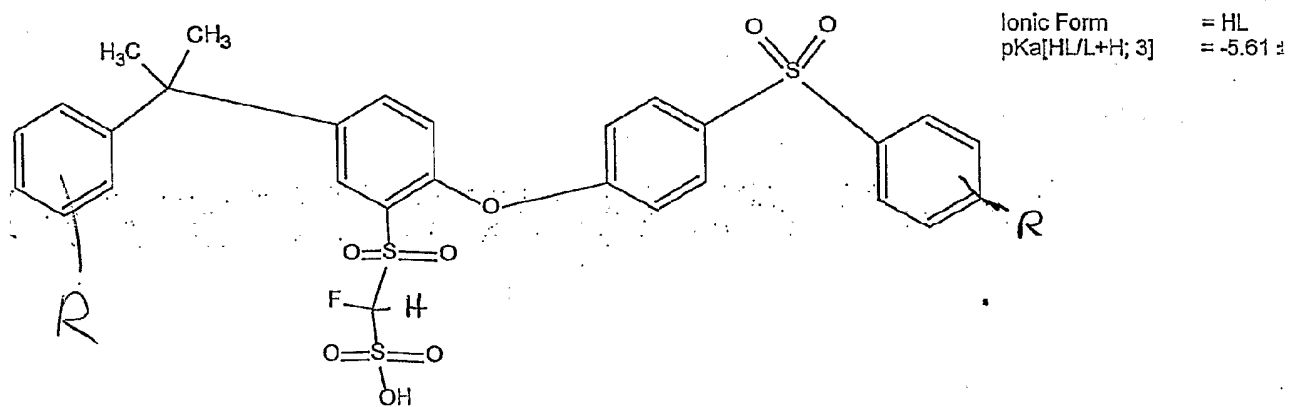
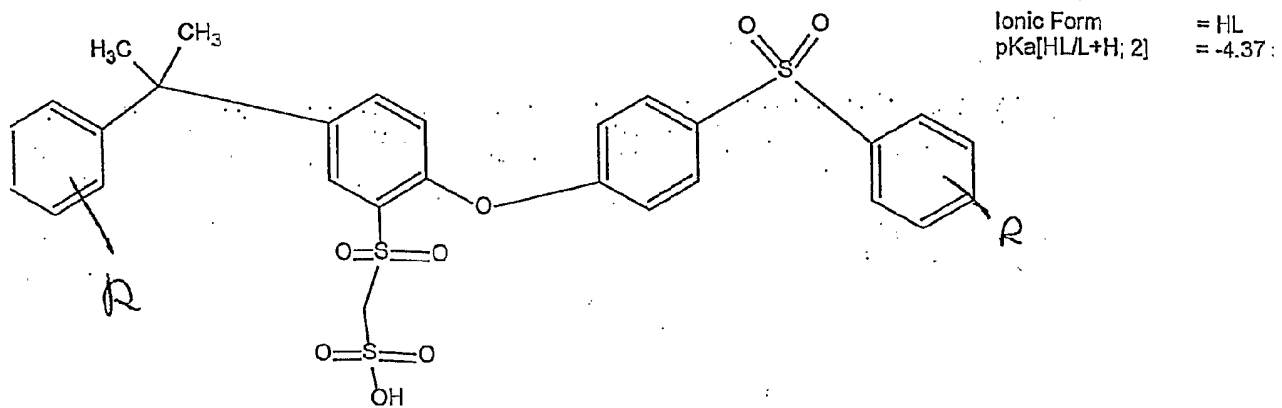


Ionic Form
 $pK_a[HL/L+H; 5]$ = HL
 $= -4.76 \pm$



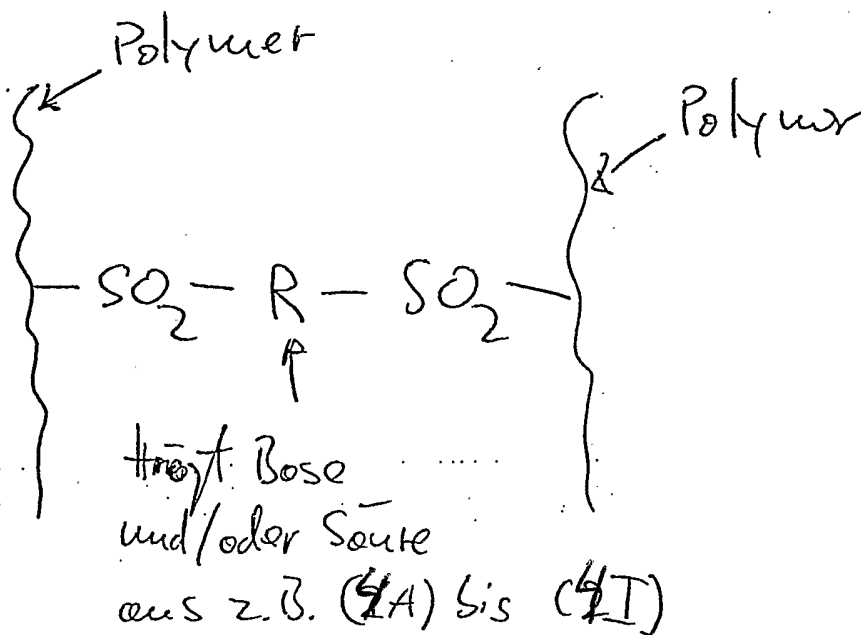
Ionic Form
 $pK_a[HL/L+H; 4]$ = HL
 $= -4.34 \pm$





oder allgemeinen Formel (1)

Erfindungsgemäß sind auch Polymere, die ausschließlich von sulfinierten Polymeren, aus ~~1~~ ausgehen und wobei die Sulfinatgruppe im weiteren Verlauf der Reaktionen in Sulfongruppen umgewandelt werden, die über einen Kohlenstoffhaltigen Rest wieder z.T. oder vollständig mit einem weiteren sulfinierten Polymer vernetzt werden. Der Kohlenstoffhaltige Rest trägt die funktionellen Gruppen. Diese können Säuren oder ~~und~~ Basen sein.



Die erfindungsgemäßen Polymere und die daraus hergestellten Membranen sind geeignet zur Herstellung von Membranelektrodeneinheiten. Durch nicht vollständiges Abreagieren der Sulfinatgruppe lassen sich die auf die Membran aufgetragenen Elektroden, z.B. in Form einer Paste, Tinte oder über Pulverbeschichtungsverfahren, mit reaktiven Gruppen über Alkylierungsvernetzer mit der Membran kovalent vernetzen. Sowohl die Membran als auch die aufgetragenen Elektroden enthalten vor der Reaktion noch nicht abreagierte Sulfinatgruppen, besonders bevorzugt sind die Sulfinatgruppen. Setzt man nun der Elektrodenpaste, die sowohl Vorstufen von polymeren Kationenaustauschern als auch polymere Sulfinat enthält Di- oder Oligohalogenvernetzer zu, die gegebenenfalls funktionelle Gruppen aus (4A) bis (4R) enthalten, so reagieren die polymeren Sulfinat der Elektrodenpaste mit den freien polymeren Sulfinaten der Membran. Die entstehende kovalente Vernetzung löst ein bestehendes Problem in der mangelnden Anbindung der Elektroden an die Membran.

Mögliche Einsatzgebiete für das erfindungsgemäße Polymer und erfindungsgemäße kovalent vernetzte und ~~oder~~ ionisch vernetzte Polymer sind dem Fachmann offensichtlich. Es eignet sich insbesondere für alle Anwendungen, die für vernetzte Polymere, insbesondere mit Ionenleitfähigkeiten vorgezeichnet sind. Besonders geeignet sind Anwendungen in elektrochemischen Zellen, vorzugsweise in

Sekundärbatterien, Elektrolysezellen und Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen, insbesondere in Wasserstoff- und Direkt-Methanol-Brennstoffzellen.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Polymere eingesetzt werden in anderen Membranprozessen, vorzugsweise bei der Gastrennung, Pervaporation, Umkehrosmose, Nanofiltration, Elektrodialyse, Perstraktion und Diffusionsdialyse.

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele erläutert, ohne dass die erfindungsgemäße Lehre auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

Die neuen Polymere könnendurch verschiedene Verfahren hergestellt werden.

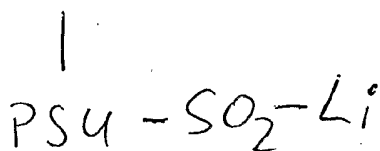
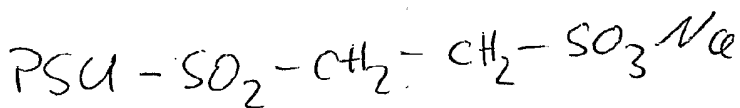
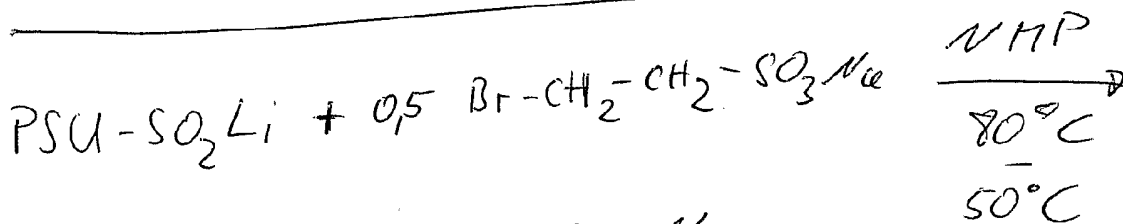
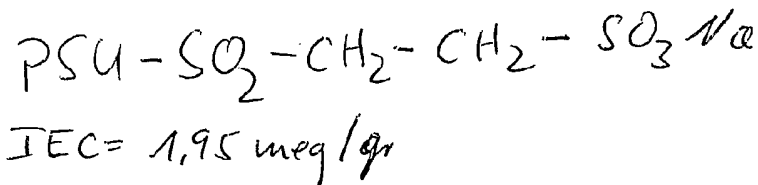
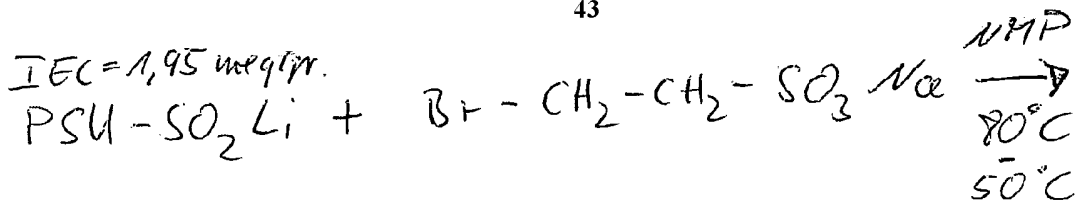
Beispielhaft soll der Weg über eine polymere Sulfinsäure dargestellt werden. Polymere Sulfinsäuren sind unter anderem über die von Guiver et.al. und auch von Kerres et.al. beschriebenen Verfahren zugänglich. Das polymere Sulfinsäuresalz reagiert unter Abspaltung von Li-Halogenid mit einer Mono- oder Oligohalogenverbindung unter Schwefelalkylierung bzw. Schwefelarylierung, die noch wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe von (4A) bis (4I) tragen. Die Halogenverbindung enthält vorzugsweise die Halogene Fluor, Chlor, Brom und/oder Jod als abspaltbares Anion. Jodid wird bereits bei Raumtemperatur (25°C), Brom bei Temperaturen über 30°C und Chlor läßt sich nur unter drastischen Bedingungen abspalten. Fluor ist eine Abgangsgruppe wenn das Fluoratom sich an einer Arylgruppe bzw. an einer heteroarylgruppe befindet, ein einfaches Beispiel ist p-Fluorbenzensulfonat. Der verbleibende Rest z.B. (4A) bis (4I) trägt nun die gewünschte funktionelle Gruppe. Durch die vorgelagerte Sulfongruppe steigt die Säurestärke erheblich an. Zwischen der Sulfongruppe und der Protonenabspaltenden Gruppe, z.B. Sulfonsäure, ist wenigstens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt sind die Methylengruppe -CH₂- und die Ethylengruppe -CH₂-CH₂-. Die Erhöhung der Säurestärke ist bis zu zwei Kohlenstoffatome in direkter Linie zur Protonenabspaltenden Gruppe deutlich nachweisbar. Aus diesen erfindungsgemäßen Polymeren hergestellte Membranen zeigen eine bessere Protonenleitfähigkeit gegenüber identischen Polymeren in denen die Protonenabspaltende Gruppe direkt am Aromaten sich befindet. Wird eines der benachbarten Wasserstoffatome noch zusätzlich durch Fluor ersetzt so steigt die Säurestärke noch einmal an.

Nachfolgend die Darstellung von einer Sulfonsäure deren Säurestärke durch die vorgelagerte Gruppierung -SO₂-CH₂- stark erhöht wird.

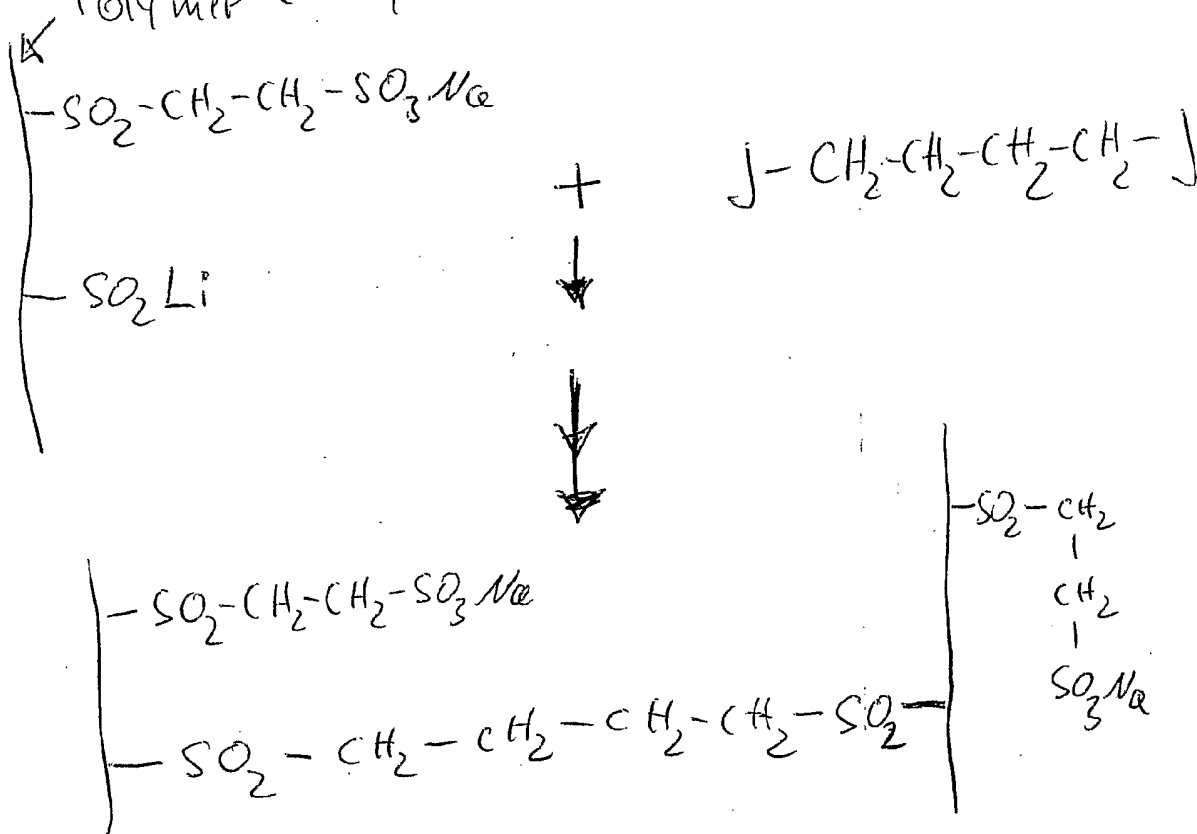
Sulfiniertes Polysulfon PSU-SO₂-Li wird wie unter a-3) beschrieben dargestellt. Der IEC der protonierten Form beträgt 1,95 meq SO₂Li/g. Es wird auf gelöst in NMP und dazu wird eine äquivalente Menge des Natriumsalzes von Brom-Methansulfonat gegeben. Nach Erwärmen erhält man folgende Verbindung in NMP gelöst PSU-SO₂-CH₂-SO₃⁻Na⁺ mit einem IEC von 1,95 meq SO₃Li/g.

Statt Brom-Methansulfonat wird im nächsten Beispiel Brom-Ethansulfonat (Natriumsalz) mit PSU-SO₂-Li umgesetzt. Die Reaktion verläuft glatt und nach Abdampfen des Lösungsmittel und Umkristallisierens erhält man die reine Verbindung PSU-SO₂-CH₂CH₂-SO₃⁻Na⁺.

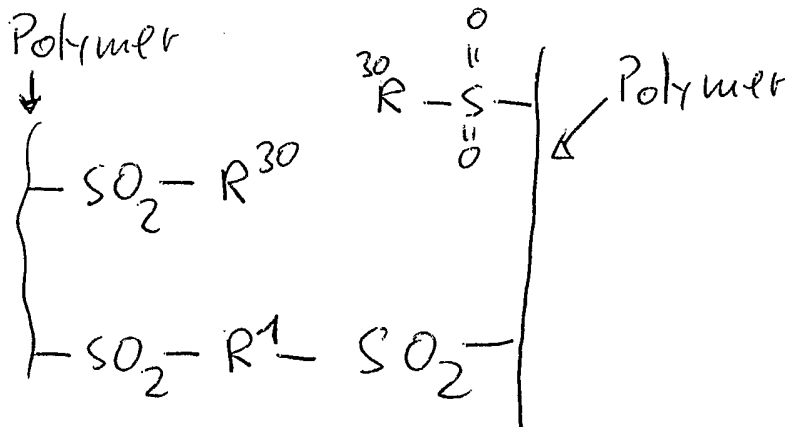
Gibt man nun im letztgenannten Beispiel nicht die äquivalente Menge Brom-Ethansulfonat (Natriumsalz) hinzu sondern nur die Hälfte, so erhält man PSU-SO₂-CH₂CH₂-SO₃⁻Na⁺ mit einem IEC von 0,9 meq SO₃Li/g. Und es verbleibt noch ein IEC von 1,0 meq SO₂Li/g in demselben Molekül. Das Lösungsmittel wird im Trockenschrank bei einer Temperatur von ca. 80°C so weit eingedampft bis die Lösung eine Konzentration von ca. 10-15%Gew. hat. Danach läßt man auf Raumtemperatur (25°C) abkühlen und gibt eine äquivalente Menge an Dijodbutan zu. Die Menge an Dijodbutan ist berechnet auf die Vernetzung der freien Sulfonatgruppen. Die Lösung wird sofort danach zu einer Membran auf einer Glasplatte ausgerakelt und das verbleibende Lösungsmittel NMP im Trockenschrank abgedampft. Man erhält eine kovalent vernetzte Membran deren protonenabspaltende Gruppierung eine deutlich größere Säurestärke aufweist als die Kontrolle. Zusätzlich spart man sich die Oxidation der überschüssigen Sulfinsäuregruppen zu Sulfonsäuregruppen, wie sie in der Kontrolle getan werden mußte. Die Protonenleitfähigkeit der Membran mit PSU-SO₂-CH₂CH₂-SO₃H war um 20% niedriger als in der Kontrolle, die nur PSU-SO₃H als Protonenabspaltende Gruppe hatte. Eine deutliche Erhöhung der Stabilität der Membran konnte erreicht werden durch die Verwendung von PEEK-SO-Li mit einem IEC von 2,3 meq SO₂Li/g. Nachfolgende Grafik erläutert die Reaktion:



Polymer (PSU, PEEK, PEKEK, PEK, PES)



Die Membran wird durch eine Nachbehandlung in wässriger Mineralsäure und Wasser in die Säureform übergeführt. Zusätzlich werden dabei noch die entstandenen Salze entfernt. Die nachfolgende Grafik erläutert eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Polymere.

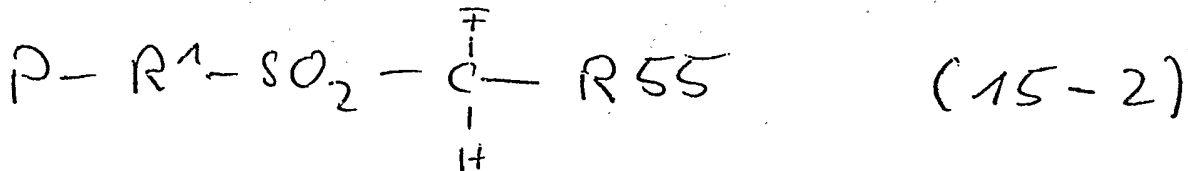
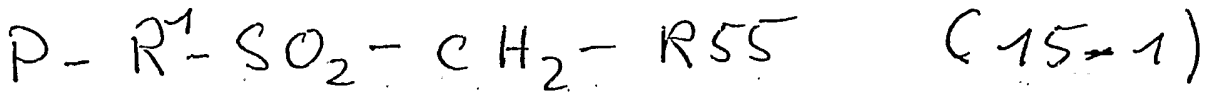


R^{30} ist (4A), (4B), (4C), (4F), (4G), (4H)

und/oder $-\text{R}^1 - \text{N} - \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$, wobei H am Stickstoff substituiert sein kann durch eine Aryl- oder Alkylgruppe.

R^1 kann ~~die~~ zusätzlich die funktionellen Gruppen aus (4A) bis (4R) enthalten, und die ~~funktion~~ Gruppen aus (5A) bis (5H).

In einer weiteren besonders bevorzugten Form werden Polymere bereitgestellt, die eine der folgenden Gruppierung aufweisen:

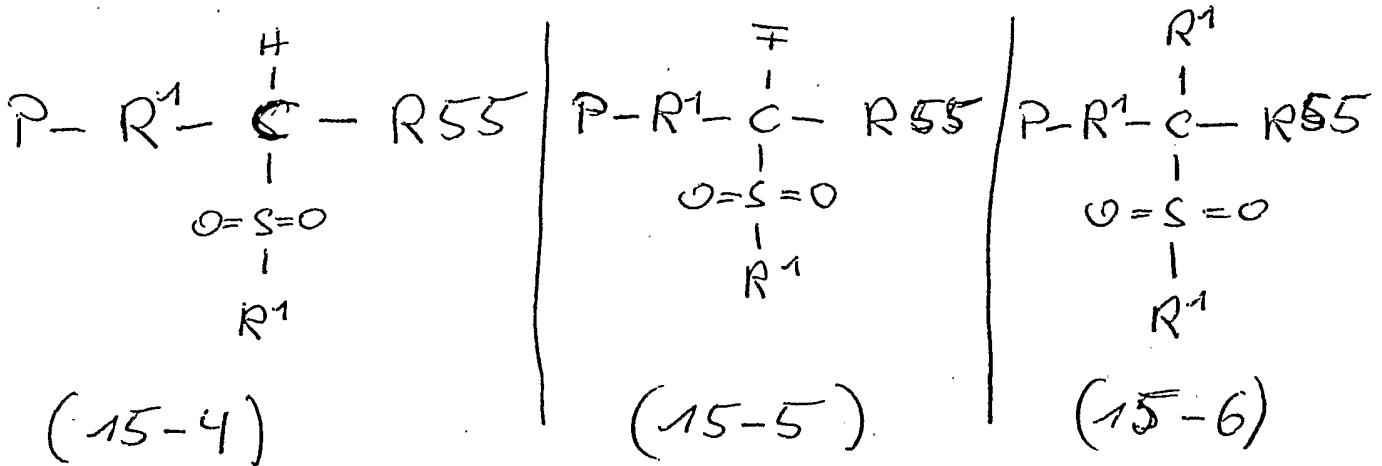


Wobei P ein Polymer darstellt wie es auf den Seiten 9 bis 16 beschrieben worden ist.

R¹. R¹ ist definiert wie in der Beschreibung von R¹ für die Substituenten (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (I), (J), (K), (L), (M), (N), (O), (P), (Q) oder (R).

R55 ist einer der Substituenten aus (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (I), (J), (K), (L), (M), (N), (O), (P), (Q) oder (R).

Es sind ebenso bevorzugt Polymere, die eine der folgenden Gruppierung aufweisen



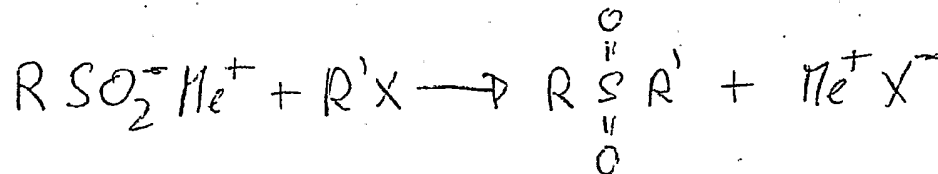
Wobei P ein Polymer darstellt wie es auf den Seiten 9 bis 16 beschrieben worden ist.

R¹. R¹ ist definiert wie in der Beschreibung von R¹ für die Substituenten (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (I), (J), (K), (L), (M), (N), (O), (P), (Q) oder (R).

R55 ist einer der Substituenten aus (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (I), (J), (K), (L), (M), (N), (O), (P), (Q) oder (R).

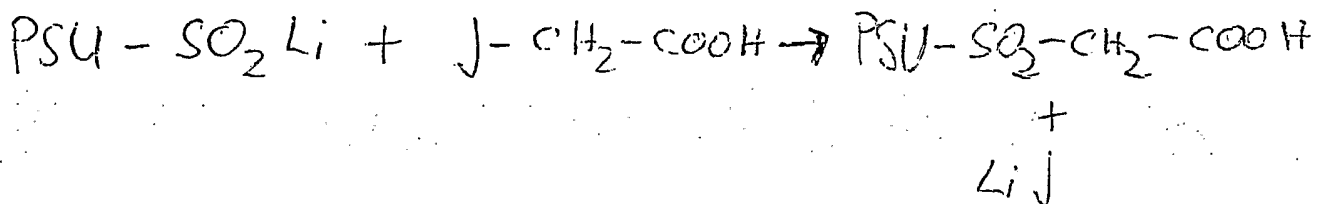
Im folgenden werden weitere Wege für den Fachmann offenbart wenigstens eine der Gruppierungen (15-1), (15-1), (15-2), (15-3), (15-4), (15-5) oder (15-6) darzustellen.

Nach Guiver et. al. bzw. Kerres et.al. und nach einer noch nicht veröffentlichten Anmeldung sind Polymere Sulfinsäuren stand der Technik. Die polymere Sulfinsäure wird nach der allgemeinen Formel

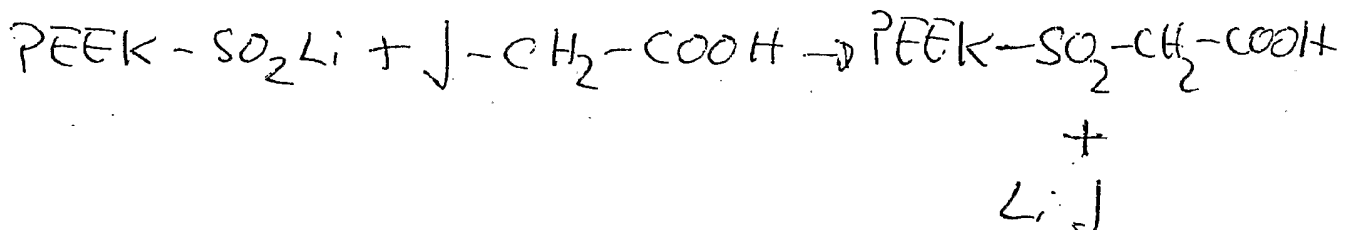


alkyliert.

Dazu wird z.B. sulfiniertes Polysulfon in NMP aufgelöst und mit der äquivalenten Menge Jodessigsäure versetzt. Bereits nach leichtem Erwärmen spaltet sich Lithiumjodid ab und es bildet sich das entsprechende Sulfon mit einer endständigen Carboxylgruppe.

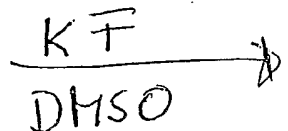
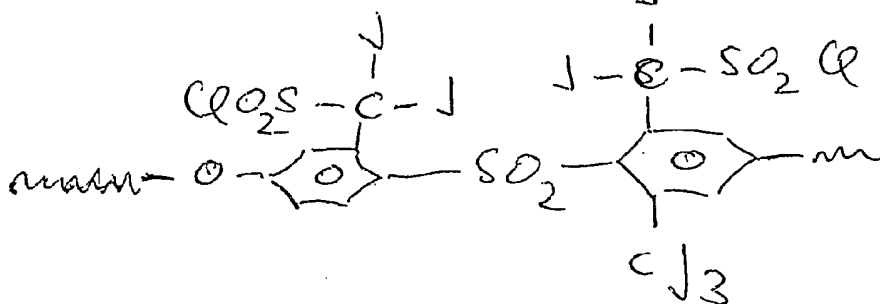
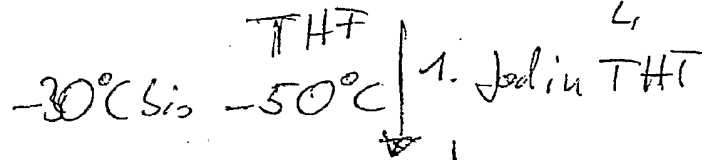
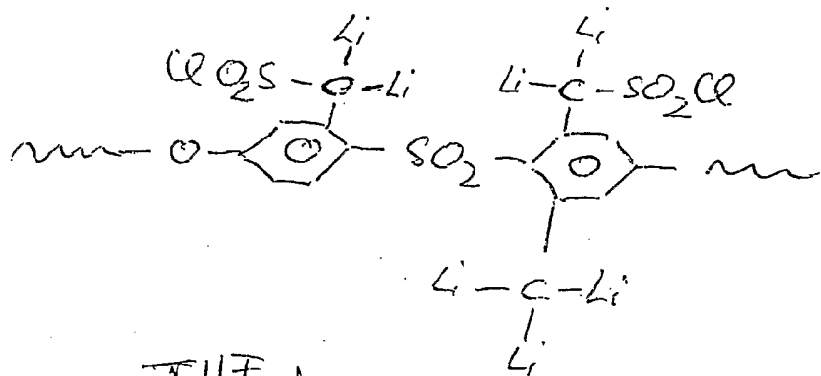
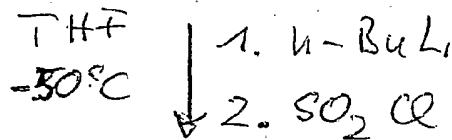
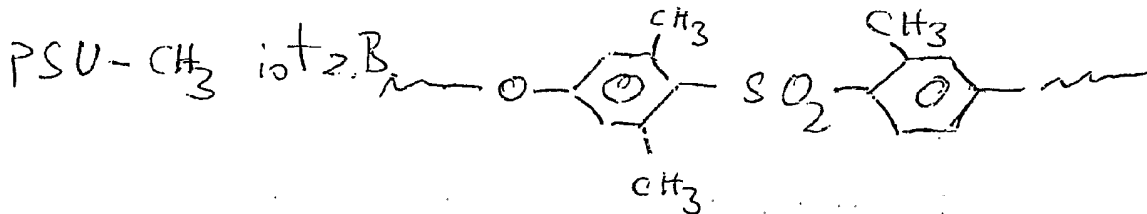


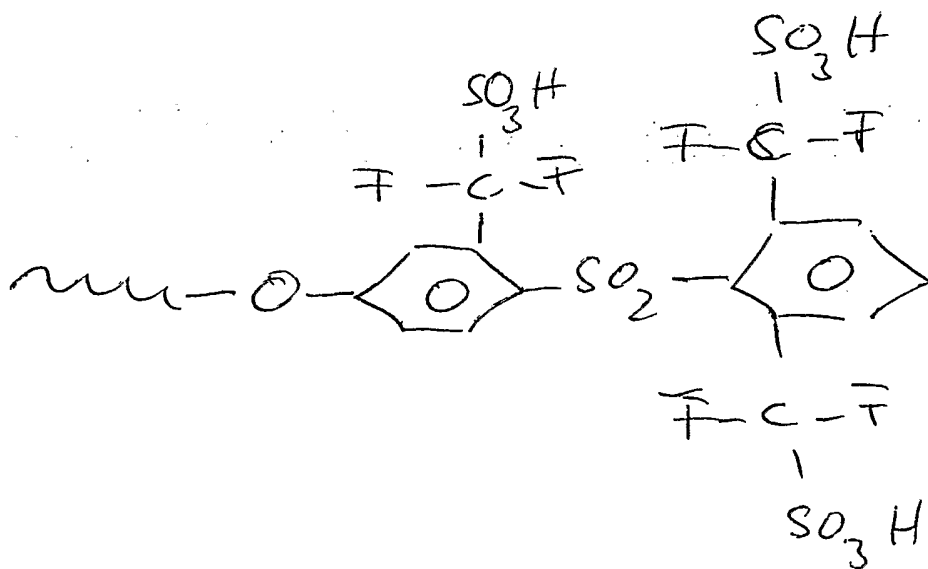
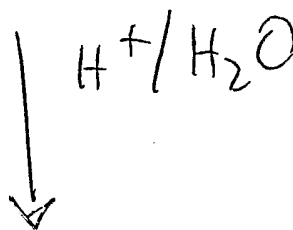
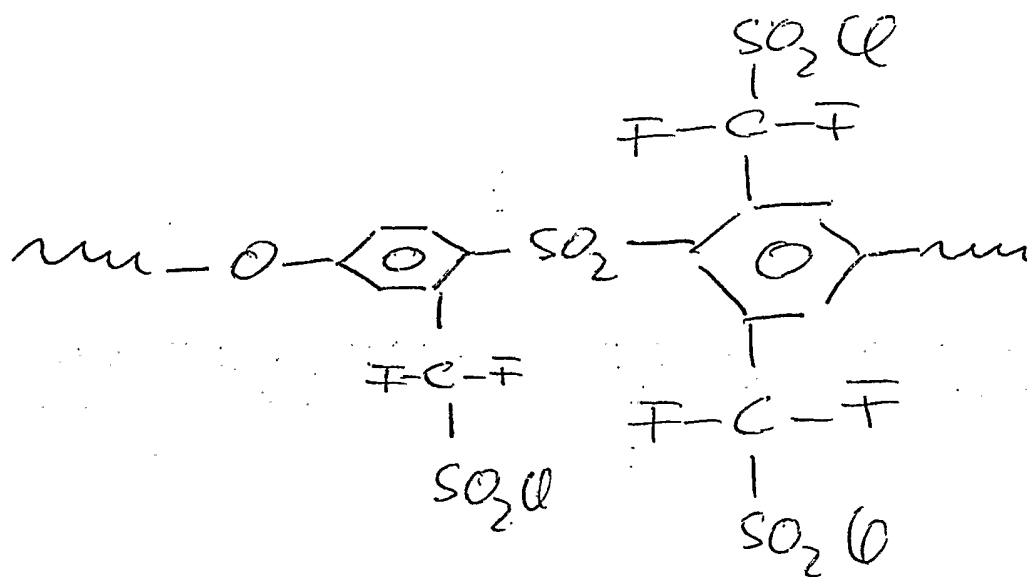
Weiters Beispiel ist sulfiniertes PEEK oder PEK oder PEKEK oder PEEKK.



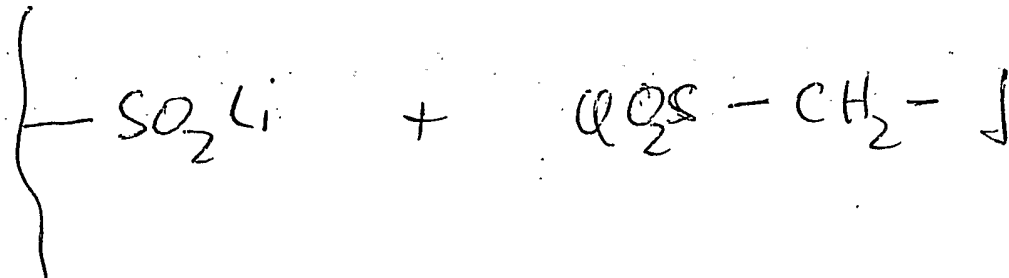
Ein weiterer Weg:

Polysulfon wird nach dem Stand der Technik, beschrieben z.B. von Guiver et.al, mit Butyllithium bei -60°C metalliert. Danach wird es mit der äquivalenten Menge Methyljodid versetzt. Man läßt auf -10°C erwärmen, damit das Polysulfon vollständig methyliert wird. Das methylierte Polysulfon wird erneut auf -60°C abgekühlt und die äquivalente Menge Butyllithium hinzugegeben zur Metallerung hinzugegeben. Nun gibt man die äquivalente Menge von einem Molekül SO₂Cl₂ je wenigstens mehr als einfach methalierter Methylgruppe hinzu und danach spritzt man in THF gelöstes Jod ein. Die Vorgehensweise ist detailliert in der Offenlegungsschrift DE 3636854 A1 beschrieben. Das resultierende Polymer wird über die allgemein bekannte Finkelsteinreaktion über den Halogenaustausch fluoriert und vom Lösungsmittel befreit. Das Polymer wird danach in Wasser, Säure und/oder Lauge hydrolysiert und die Sulfonsäure wird freigesetzt.

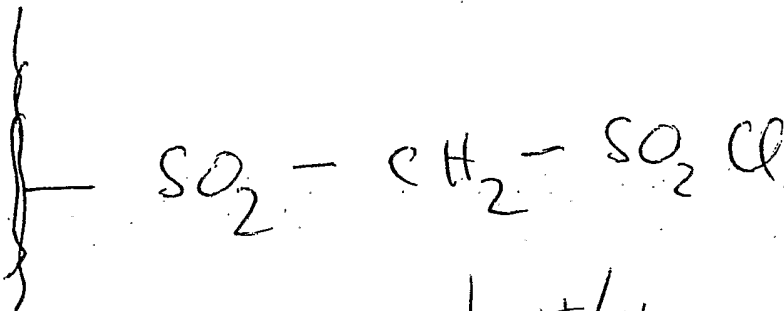
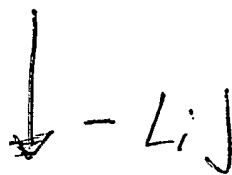




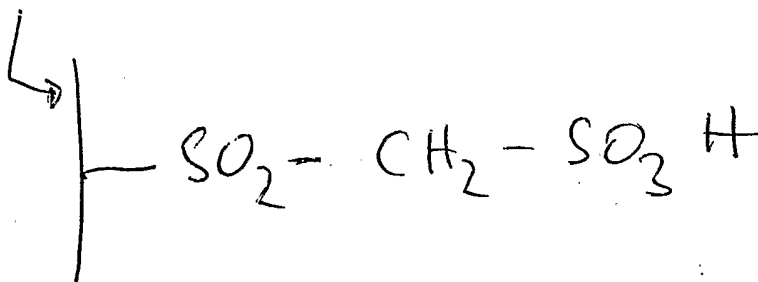
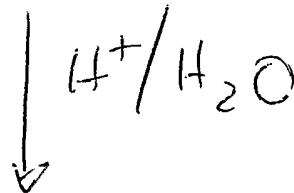
Weiterer Weg:



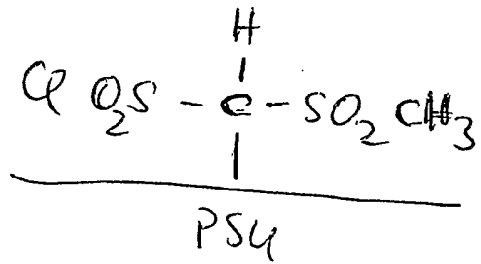
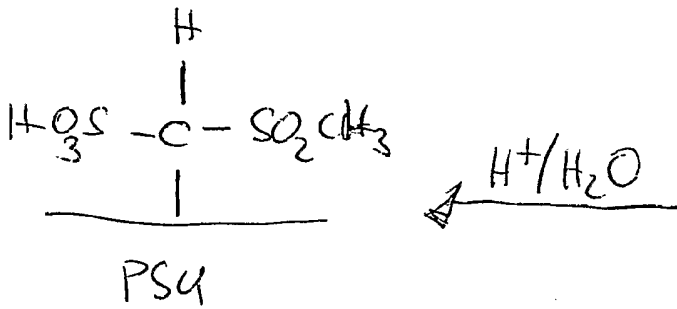
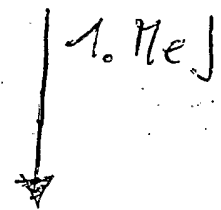
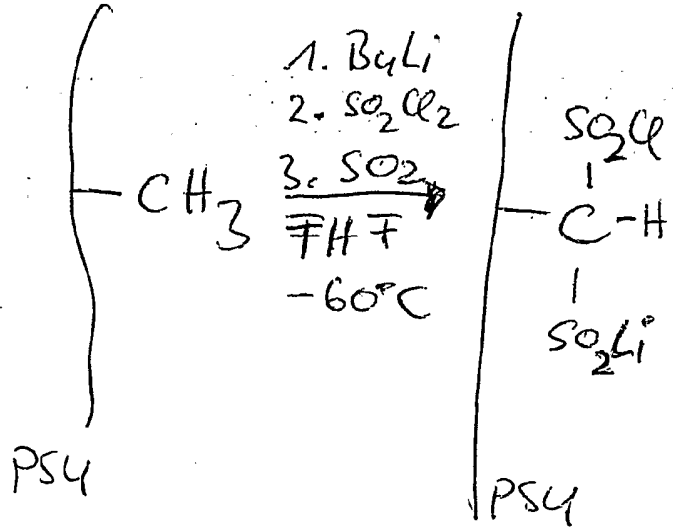
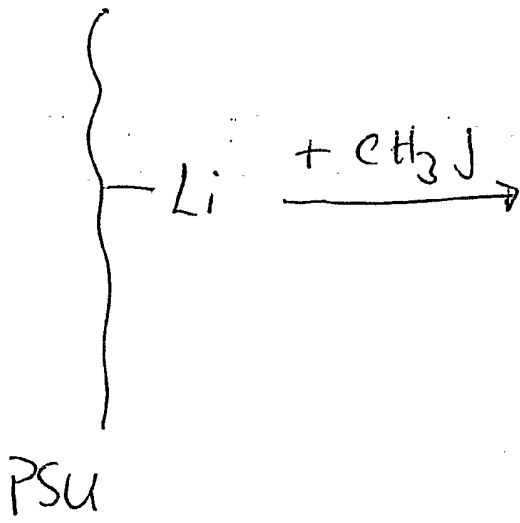
Sulfiniertes Polymer



↑
Polymer

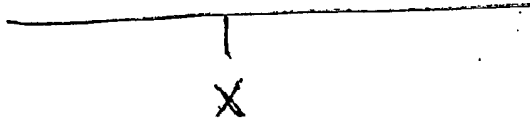


Wittig-Weg



Weiterer Weg:

Polymerbackbone
(z.B. PCU / PEEK / PEKEKK)

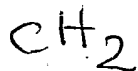


X = Br oder J

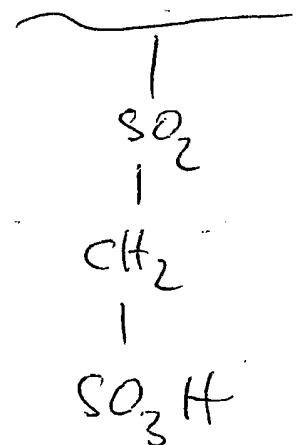
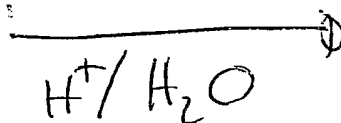
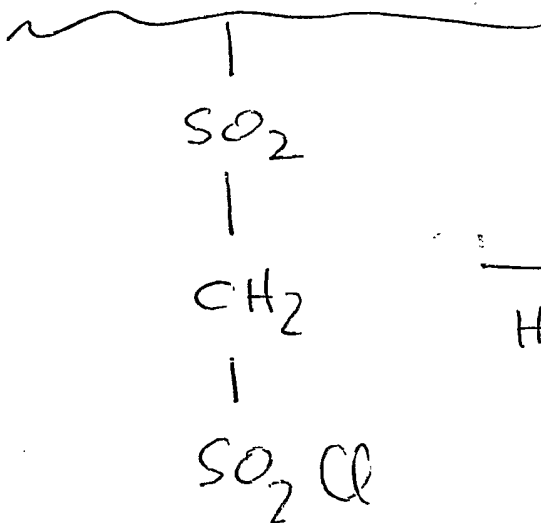
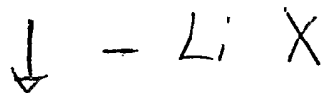
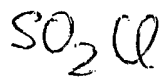
+



|

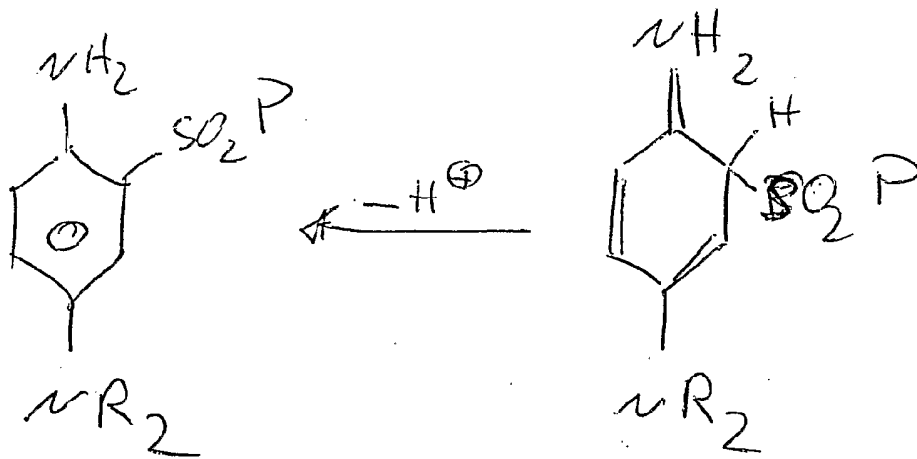
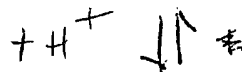
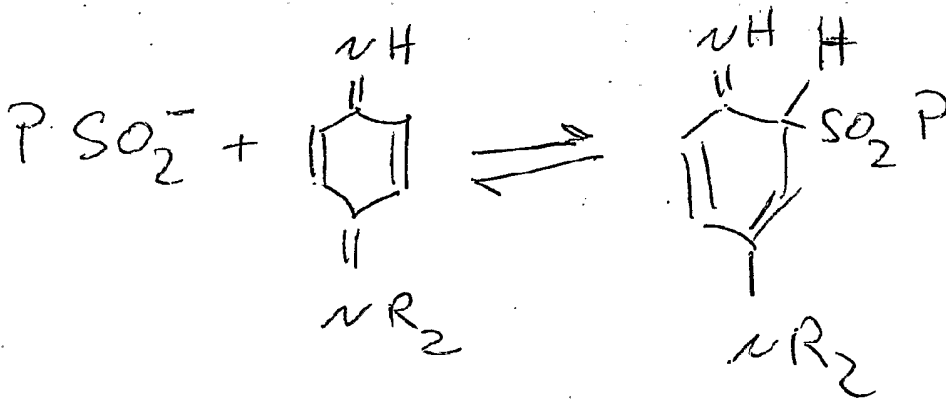


|



(P-SO₂Li) P = Polymer

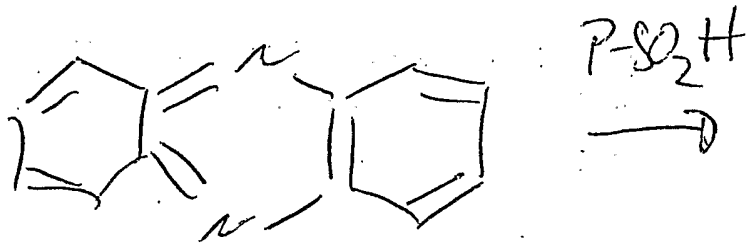
Die polymeren Sulfinsäuren können als Nucleophil reagieren mit:



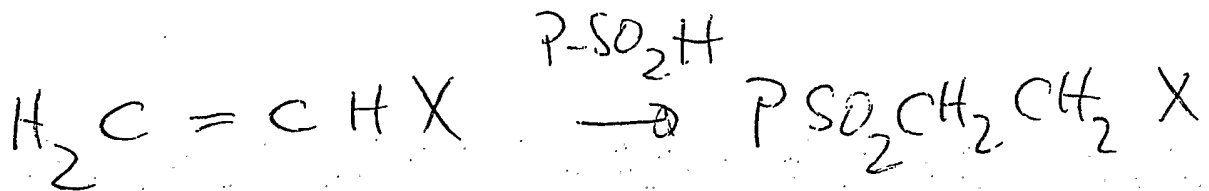
Wobei R entnommen sein kann aus



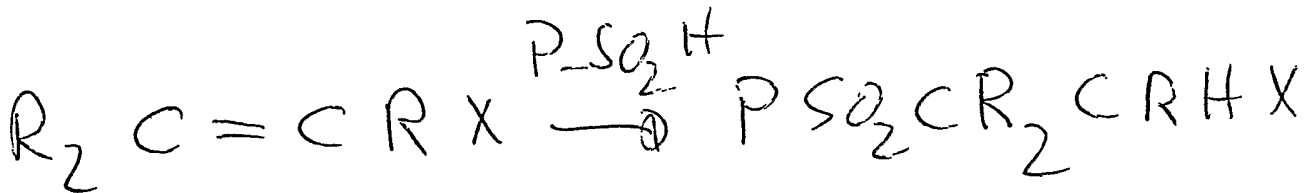
Weitere Alkylierungsmittel sind:



und



und



R kann unabhängig von einander
R¹ entnommen sein.

Patentansprüche:

1. Unvernetztes, kovalent vernetztes und/oder ionisch vernetztes Polymern aufweisend wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel



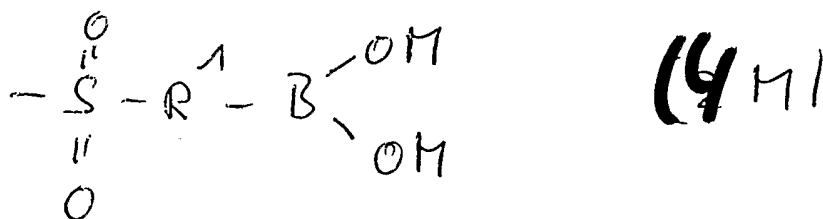
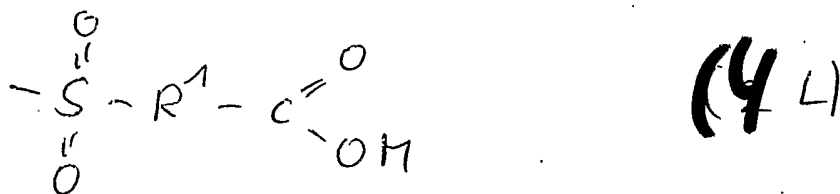
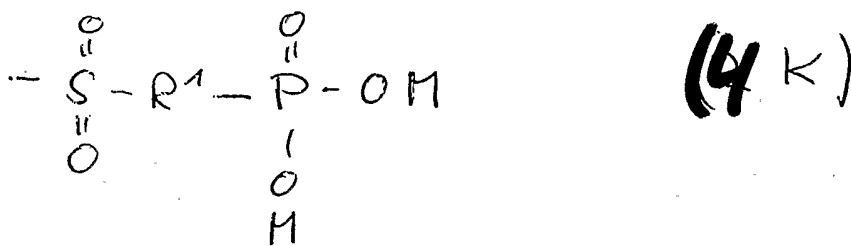
worin K eine Bindung, Sauerstoff, Schwefel,

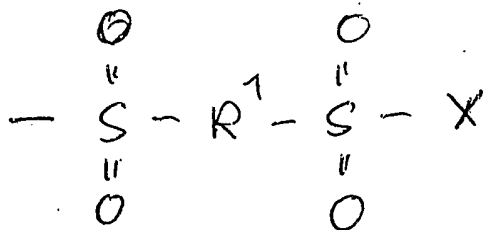


der Rest R ein zweiwertiger Rest einer aromatischen oder heteroaromatischen Verbindung ist,

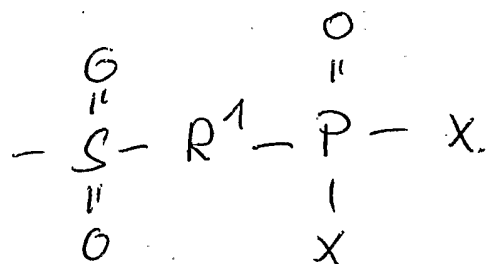
dadurch gekennzeichnet, daß

- a) der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (2I), (2K), (2L), (2M), (2N), (2O), (2P) oder (2Q), ~~oder (2R)~~ aufweist

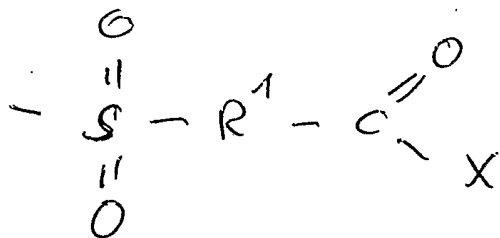




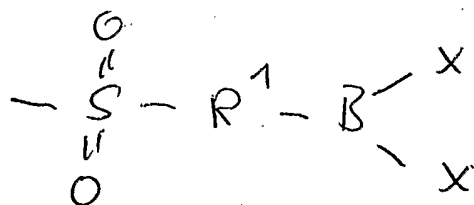
(4v)



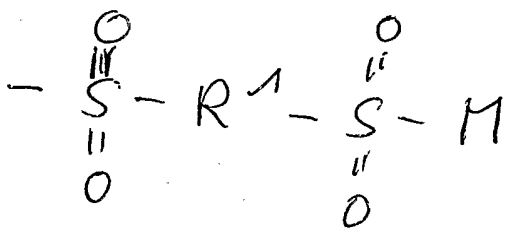
(4σ)



(4P)



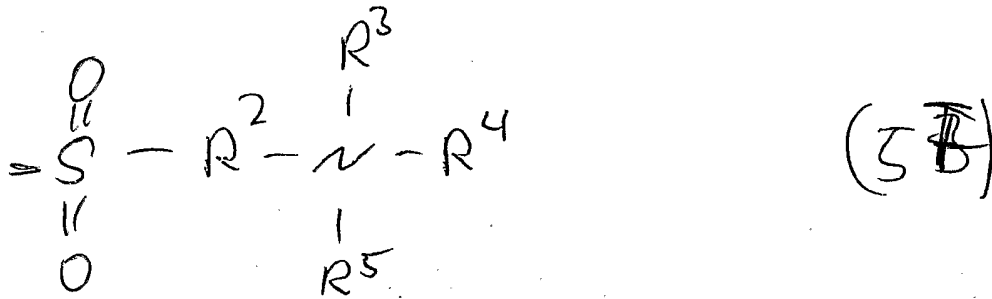
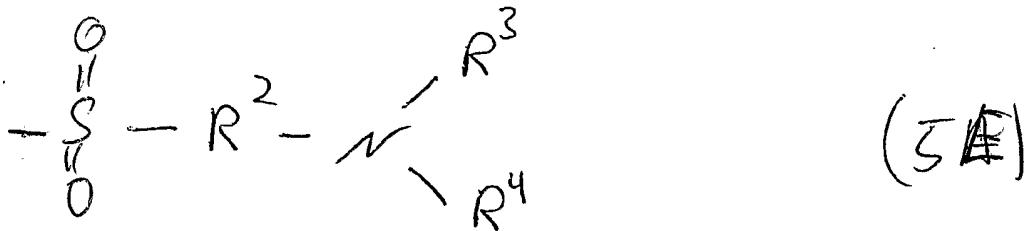
(4Q)



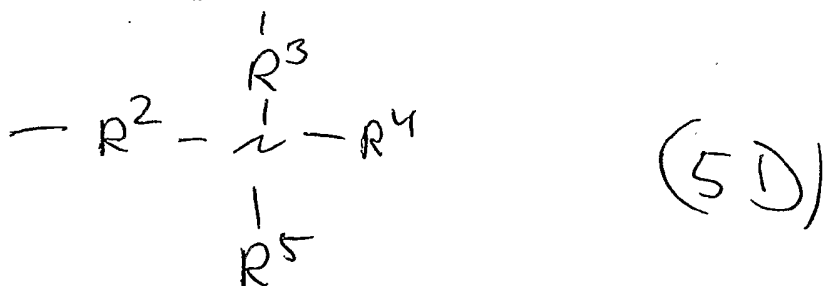
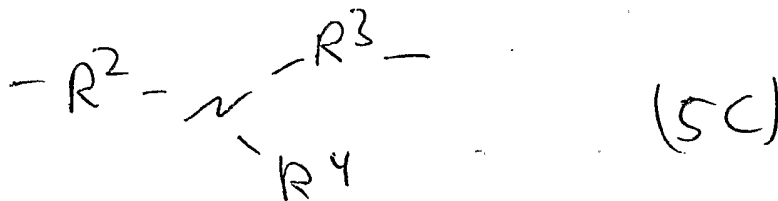
(4R)

wobei die Reste R^1 unabhängig voneinander eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe sind, M Wasserstoff, ein Metallkation, vorzugsweise Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs , TiO_2^+ , ZrO_2^+ oder ein gegebenenfalls alkyliertes Ammoniumion ist und X ein Halogen oder eine gegebenenfalls alkylierte Aminogruppe ist,

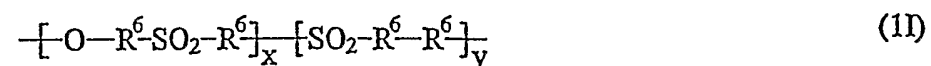
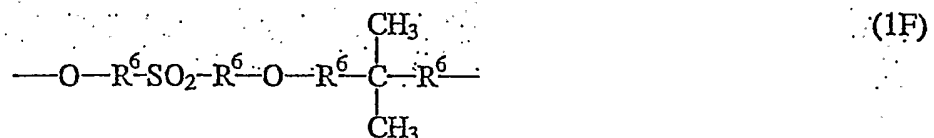
- b) der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (5A) und/oder (5B) enthalten kann,



worin R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe sind, wobei mindestens zwei der Reste R^2 , R^3 und R^4 zu einem gegebenenfalls aromatischen Ring geschlossen sein können, und/oder der Rest R zumindest teilweise eine Gruppe der allgemeinen Formel (5C) und/oder (5D) ist

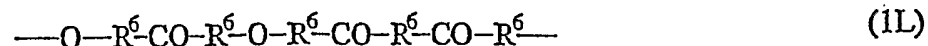


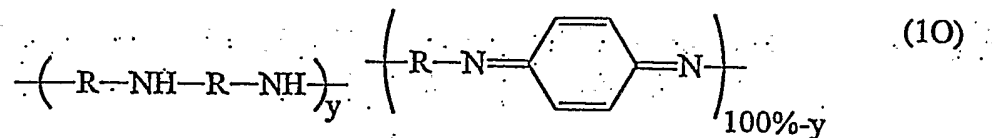
2. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1) Einheiten entsprechend den allgemeinen Formeln (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J), (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T) sind,



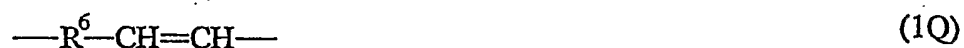
mit $0 < x, y < 100\%$

bezogen auf die Anzahl aller wiederkehrenden Einheiten





mit $0 < y < 100\%$



worin die Reste R^6 unabhängig voneinander gleich oder verschieden 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenyl, ein zweiwertiger Rest eines Heteroaromaten, ein zweiwertiger Rest eines C_{10} -Aromaten, ein zweiwertiger Rest eines C_{14} -Aromaten und/oder ein zweiwertiger Pyren-Rest sind,

die Reste R^7 , R^8 und R^9 ein-, vier- bzw. dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen sind,

und die Reste U, die innerhalb einer Wiederholungseinheit gleich sind, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt, sind.

3. Polymer gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es mit Säure dotiert ist.

4. Polymer gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bei 25°C einen spezifischen Durchgangswiderstand von höchstens 100 Ωcm aufweist.
5. Polymer gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer Temperatur von 90°C in deionisiertem Wasser um weniger als 100 % quillt.
6. Polymer gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Ionenaustauscherkapazität zwischen 0,5 meq/g und 1,9 meq/g, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Polymers, aufweist.
7. Verfahren zur Herstellung eines Polymers gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Eduktpolymere, das oder die jeweils oder in Summe die funktionelle Gruppen a), b) und d) aufweisen,
wobei a) und b) gemäß Anspruch 1 definiert sind und d) Sulfinat-Gruppen der allgemeinen Formel (6) bezeichnet



mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (7) umgesetzt



wobei L eine Abgangsgruppe und n eine ganze Zahl größer gleich 2 ist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Polymermischung aus
- 1) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a),
 - 2) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b) und
 - 3) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen d)
- einsetzt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - 1) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und b) und
 - 2) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen d) einsetzt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - 1) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und d) und
 - 2) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b) einsetzt.

11. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - 1) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und
 - 2) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b) und d) einsetzt.

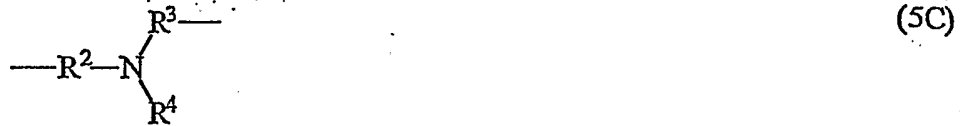
12. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein Polymer aufweisend funktionelle Gruppen der allgemeinen Formel a), b) und d) einsetzt.

13. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 7-12, dadurch gekennzeichnet, daß man das eine oder die Eduktpolymere in einem polaraprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise in N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan, löst und mit der Halogenverbindung unter Rühren umsetzt.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) man die Polymerlösung als Film auf einer Unterlage spreitet und

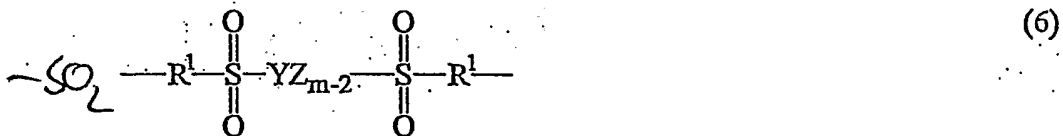
- b) das Lösungsmittel gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur größer 25°C und/oder reduziertem Druck kleiner 1000 mbar abdampft und auf diese Weise eine Polymermembran erhält.
15. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymer
- a) in einem ersten Schritt mit einer Säure behandelt und
 - b) in einem weiteren Schritt mit deionisiertem Wasser behandelt,
- wobei man das Polymer vor dem ersten Schritt gegebenenfalls mit einer Lauge behandelt.
16. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymer mit einer Säure, vorzugsweise mit Phosphorsäure dotiert.
17. Verwendung des Polymers gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 in elektrochemischen Zellen, vorzugsweise in Sekundärbatterien, Elektrolysezellen und in Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen, insbesondere in Wasserstoff- und Direkt-Methanol-Brennstoffzellen.
18. Verwendung des Polymers gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 in Membrantrennprozessen, vorzugsweise bei der Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Nanofiltration, Elektrodialyse und der Diffusionsdialyse.

R^4 zu einem gegebenenfalls aromatischen Ring geschlossen sein können, und/oder der Rest R zumindest teilweise ein Gruppe der allgemeinen Formel (5C) und/oder (5D) ist



und

c) der Rest R zumindest teilweise Brücken der allgemeinen Formel (6) aufweist,



die mindestens zwei Reste R miteinander verbinden, wobei Y eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe ist, Z ist Hydroxyl, eine Gruppe der allgemeinen Formel



oder eine Gruppe mit einem Molekulargewicht größer 20 g/mol bestehend aus den optionalen Komponenten H, C, O, N, S, P und Halogenatomen ist und m eine ganze Zahl größer gleich 2 ist.

Ansprüche:

19. ^{der Formel (1)} Kovalent vernetztes Polymer ~~PSR~~ wie in der Beschreibung dargestellt.
20. Erfindungsgemäßes Polymer, das wenigstens eine der Gruppen ~~(4)~~ bis ~~(5)~~ ⁽⁴⁾ bis ⁽⁵⁾ enthält.
21. Kovalent vernetzte Anbindung der Elektrode an die Membran.
22. Verwendung der Polymere und Elektroden in Membranverfahren, insbesondere in Brennstoffzellen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No
PC I/DE 02/04414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L81/06 C08L71/00 C08J5/22 C08G65/48 C08G75/23
H01M8/10 H01M8/02 B01D71/68

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L C08J C08G H01M B01D

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, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KERRES J ET AL: "Preparation and characterisation of novel basic polysulphone polymers " J. POLYMER SCI. PART A , vol. 39, no. 17, 1 September 2001 (2001-09-01), pages 2874-2888, XP002241680 figure 4 page 2888	1,17-22
A	KERRES J. ET AL: "Development and characterisation of crosslinked ionomer membranes based upon sulfinated and sulphonated PSU" J. MEMBRANE SCIENCE , vol. 139, 1998, pages 227-241, XP002241681 page 228	1-22

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

26 May 2003

Date of mailing of the International search report

10/06/2003

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

O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT/DE 02/04414

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KERRES J E AL : "New sulfonated engineering polymers etc" J. POLYMERR SCI.PART A , vol. 36, 1998, pages 1441-1448, XP002241682 page 1442 -----	1-22
A	US 6 221 923 B1 (CUI WEI ET AL) 24 April 2001 (2001-04-24) column 5, line 32 -column 6, line 30 -----	1-22
A	US 5 438 082 A (RITTER HELMUT ET AL) 1 August 1995 (1995-08-01) column 5, line 15 -column 5, line 45 -----	1-22
A	US 6 264 857 B1 (KREUER KLAUS-DIETER ET AL) 24 July 2001 (2001-07-24) claims 1,4,5 column 2, line 37 - line 39 -----	1-22

Continuation of I.2

Claims: All claims searched in part.

The current Claims 1-22 relate to a disproportionately large number of possible compounds. In fact they encompass so many alternatives, variables, possible permutations and/or restrictions that they appear unclear (and/or too broadly worded) to the extent that it is impossible to conduct a meaningful search. Therefore, the search was directed to the parts of the claims that can be considered clear (and/or concise), that is to functionalized polyether sulfones and polyether ketones as described on pages 43-53 of the present description and in the present Claim 1.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int Application No
 PCT/DE 02/04414

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6221923	B1	24-04-2001	DE 19622337 C1 12-03-1998
			FR 2749311 A1 05-12-1997
			US 2001002408 A1 31-05-2001
US 5438082	A	01-08-1995	CA 2098238 A1 14-12-1993
			DE 59309908 D1 27-01-2000
			EP 0574791 A2 22-12-1993
			JP 3342106 B2 05-11-2002
			JP 6093114 A 05-04-1994
			JP 2002220458 A 09-08-2002
			JP 2003086023 A 20-03-2003
			SG 73410 A1 20-06-2000
			US 5741408 A 21-04-1998
			US 5561202 A 01-10-1996
US 6214488 B1 10-04-2001			
US 6264857	B1	24-07-2001	DE 19632285 A1 19-02-1998
			WO 9807164 A1 19-02-1998
			EP 0917716 A1 26-05-1999
			JP 2000517462 T 26-12-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter: s Aktenzeichen
PCT/DE 02/04414

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08L81/06 C08L71/00 C08J5/22 C08G65/48 C08G75/23
 H01M8/10 H01M8/02 B01D71/68

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08L C08J C08G H01M B01D

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, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KERRES J ET AL: "Preparation and characterisation of novel basic polysulphone polymers " J. POLYMER SCI. PART A , Bd. 39, Nr. 17, 1. September 2001 (2001-09-01), Seiten 2874-2888, XP002241680 Abbildung 4 Seite 2888	1,17-22
A	KERRES J. ET AL: "Development and characterisation of crosslinked ionomer membranes based upon sulfinated and sulphonated PSU" J. MEMBRANE SCIENCE , Bd. 139, 1998, Seiten 227-241, XP002241681 Seite 228	1-22
	--- -/--	

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
- * & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
26. Mai 2003	10/06/2003

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 O'Sullivan, T
---	--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	KERRES J E AL : "New sulfonated engineering polymers etc" J. POLYMERR SCI.PART A , Bd. 36, 1998, Seiten 1441-1448, XP002241682 Seite 1442 -----	1-22
A	US 6 221 923 B1 (CUI WEI ET AL) 24. April 2001 (2001-04-24) Spalte 5, Zeile 32 -Spalte 6, Zeile 30 -----	1-22
A	US 5 438 082 A (RITTER HELMUT ET AL) 1. August 1995 (1995-08-01) Spalte 5, Zeile 15 -Spalte 5, Zeile 45 -----	1-22
A	US 6 264 857 B1 (KREUER KLAUS-DIETER ET AL) 24. Juli 2001 (2001-07-24) Ansprüche 1,4,5 Spalte 2, Zeile 37 - Zeile 39 -----	1-22

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr. _____ **All claims searched in part**
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210

3. Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: All claims searched in part

Die geltenden Patentansprüche 1-22 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen. In der Tat umfassen sie so viele Wahlmöglichkeiten, Veränderliche, mögliche Permutationen und/oder Einschränkungen, daß sie im Sinne von Art. 6 PCT in einem solchen Maße unklar (und/oder zu weitläufig gefasst) erscheinen, als daß sie eine sinnvolle Recherche ermöglichen. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, die als klar (und/oder knapp gefaßt) gelten können, nämlich funktionalisierte Polyethersulfone und Polyetherketone wie auf Seiten 43-53 vorliegender Beschreibung und in vorliegendem Anspruch 1 beschrieben.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

es Aktenzeichen

PCT/DE 02/04414

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6221923	B1	24-04-2001	DE	19622337 C1	12-03-1998
			FR	2749311 A1	05-12-1997
			US	2001002408 A1	31-05-2001
US 5438082	A	01-08-1995	CA	2098238 A1	14-12-1993
			DE	59309908 D1	27-01-2000
			EP	0574791 A2	22-12-1993
			JP	3342106 B2	05-11-2002
			JP	6093114 A	05-04-1994
			JP	2002220458 A	09-08-2002
			JP	2003086023 A	20-03-2003
			SG	73410 A1	20-06-2000
			US	5741408 A	21-04-1998
			US	5561202 A	01-10-1996
			US	6214488 B1	10-04-2001
US 6264857	B1	24-07-2001	DE	19632285 A1	19-02-1998
			WO	9807164 A1	19-02-1998
			EP	0917716 A1	26-05-1999
			JP	2000517462 T	26-12-2000