

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-534785

(P2005-534785A)

(43) 公表日 平成17年11月17日(2005. 11. 17)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08 J 5/22	C08 J 5/22 1 O 2	4 F O 7 1
C08 F 2/44	C08 F 2/44 C	4 J O 1 1
C08 F 283/04	C08 F 283/04	4 J O 2 6
C08 G 73/08	C08 G 73/08	4 J O 4 3
H01 B 1/06	H01 B 1/06 A	5 G 3 O 1
	審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-526831 (P2004-526831)	(71) 出願人	504416611
(86) (22) 出願日	平成15年7月31日 (2003. 7. 31)		ペメアス ゲーエムベーパー
(85) 翻訳文提出日	平成17年4月1日 (2005. 4. 1)		ドイツ国 6 5 9 2 6 フランクフルト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/008462		アン マイン
(87) 国際公開番号	W02004/015803	(74) 代理人	100112335
(87) 国際公開日	平成16年2月19日 (2004. 2. 19)		弁理士 藤本 英介
(31) 優先権主張番号	10235357.3	(72) 発明者	キーファー, ヨアヒム
(32) 優先日	平成14年8月2日 (2002. 8. 2)		ドイツ国 6 6 6 7 9 ロースハイム ア
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ム ゼー シャイデネル シュトラーセ
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), BR, CA, CN, JP, KR, MX, US	(72) 発明者	ユンザル, エーマー
			ドイツ国 5 5 1 2 8 マインツ ズード
			リング 3 8 7
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホン酸基含有ポリマーを含むプロトン伝導性高分子電解質膜および燃料電池におけるその使用

(57) 【要約】

本発明は、A) ビニル含有スルホン酸を、カルボン酸モノマー当たり少なくとも2つの酸基を含む、1以上の芳香族カルボン酸、そのエステル、その酸ハライドまたはその酸無水物を含む1以上の芳香族テトラアミノ化合物と混合し、および／または

ビニル含有スルホン酸を、1以上の芳香族および／またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸、そのエステル、その酸ハライドまたはその酸無水物と混合し、

B) 工程A) により得られる混合物を、不活性ガス下で、350℃までの温度に加熱して、ポリアゾールポリマーを形成し、

C) 工程A) および／またはB) による混合物を用いて、支持体に層を塗布し、

D) 工程C) により得られるシート状構造体に存在するビニル含有スルホン酸を重合する 10

工程を含む方法によって得ることができる、スルホン酸基含有ポリマーを含むプロトン伝導性ポリマー膜に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) ビニル含有スルホン酸を、カルボン酸モノマー当たり少なくとも2つの酸基を含む1以上の芳香族カルボン酸、そのエステル、その酸ハライドまたはその酸無水物を含む1以上の芳香族テトラアミノ化合物と混合し、および／または

ビニル含有スルホン酸を1以上の芳香族および／またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸、そのエステル、その酸ハライドまたはその酸無水物と混合し、

B) 工程A)により得られる混合物を、不活性ガス下で、350℃までの温度に加熱して、ポリアゾールポリマーを形成し、

C) 工程A) および／またはB) による混合物を用いて、支持体に層を塗布し、

D) 工程C) により得られるシート状構造体に存在するビニル含有スルホン酸を重合する

工程を含む方法によって得られるスルホン酸基含有ポリマーを含むプロトン伝導性ポリマー膜。

【請求項 2】

芳香族テトラアミノ化合物として、3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル、2, 3, 5, 6-テトラアミノピリジン、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルメタンおよび3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルジメチルメタンを用いることを特徴とする請求項1記載の膜。

【請求項 3】

芳香族カルボン酸として、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシテレフタル酸、5-アミノイソフタル酸、5-N, N-ジメチルアミノイソフタル酸、5-N, N-ジエチルアミノイソフタル酸、2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸、2, 5-ジヒドロキシイソフタル酸、2, 3-ジヒドロキシイソフタル酸、2, 3-ジヒドロキシフタル酸、2, 4-ジヒドロキシフタル酸、3, 4-ジヒドロキシフタル酸、3-フルオロフタル酸、5-フルオロイソフタル酸、2-フルオロテレフタル酸、テトラフルオロフタル酸、テトラフルオロイソフタル酸、テトラフルオロテレフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、1, 8-ジヒドロキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル4, 4'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン4, 4'-ジカルボン酸、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、4-トリフルオロメチルフタル酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-スチルベンジカルボン酸、4-カルボキシ桂皮酸、またはそのC1~C20アルキルエステル、そのC5~C12アリールエステル、その酸無水物またはその酸塩化物を用いることを特徴とする請求項1または2記載の膜。

【請求項 4】

芳香族カルボン酸として、トリカルボン酸、そのC1~C20アルキルエステル、そのC5~C12アリールエステル、その酸無水物またはその酸塩化物、またはテトラカルボン酸、そのC1~C20アルキルエステル、C5~C12アリールエステル、その酸無水物またはその酸塩化物を用いることを特徴とする前記請求項の1つ以上の項に記載の膜。

【請求項 5】

芳香族カルボン酸として、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸(トリメシン酸); 2, 4, 5-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸); (2-カルボキシフェニル)イミノジ酢酸、3, 5, 3'-ビフェニルトリカルボン酸; 3, 5, 4'-ビフェニルトリカルボン酸、2, 4, 6-ピリジントリカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸; ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、3, 5, 3', 5'-ビフェニルトetraカルボン酸、ベンゾフェノントetraカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビ

10

20

30

40

50

フェニルテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸および／または1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸を用いることを特徴とする請求項4記載の膜。

【請求項6】

トリカルボン酸および／またはテトラカルボン酸の量が、用いるジカルボン酸に対して0～30モル%、好ましくは0.1～20モル%、特に0.5～10モル%であることを特徴とする請求項4記載の膜。

【請求項7】

ヘテロ芳香族カルボン酸として、芳香族部位に少なくとも1つの窒素、酸素、硫黄またはリン原子を含むヘテロ芳香族ジカルボン酸、ヘテロ芳香族トリカルボン酸および／またはヘテロ芳香族テトラカルボン酸を用いることを特徴とする請求項1記載の膜。

10

【請求項8】

ピリジン-2, 5-ジカルボン酸、ピリジン-3, 5-ジカルボン酸、ビリジン-2, 6-ジカルボン酸、ピリジン-2, 4-ジカルボン酸、4-フェニル-2, 5-ビリジンジカルボン酸、3, 5-ピラゾールジカルボン酸、2, 6-ピリミジンジカルボン酸、2, 5-ピラジンジカルボン酸、2, 4, 6-ピリジントリカルボン酸、ベンゾイミダゾール-5, 6-ジカルボン酸、およびそのC1～C20アルキルエステルまたはC5～C12アリールエステル、またはその酸無水物またはその酸塩化物を用いることを特徴とする請求項7記載の膜。

【請求項9】

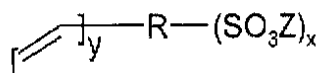
20

芳香族ジアミノカルボン酸として、ジアミノ安息香酸および／またはそのモノーおよびジ塩酸塩誘導体を用いることを特徴とする請求項1記載の膜。

【請求項10】

工程A)で調製された混合物が、式：

【化1】



〔式中、Rは結合、C1～C15アルキル基、C1～C15アルコキシ基、エチレンオキシ基またはC5～C20アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、-OH、COOZ、-CN、NZ₂によって置換されていてもよく、

30

Zは、独立して、各々が水素、C1～C15アルキル基、C1～C15アルコキシ基、エチレンオキシ基またはC5～C20アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、-OH、-CNによって置換されていてもよく、

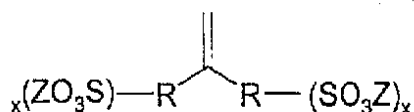
xは整数1、2、3、4、5、6、7、8、9または10であり、

yは整数1、2、3、4、5、6、7、8、9または10である〕

および／または式：

【化2】

40



〔式中、Rは結合、C1～C15アルキル基、C1～C15アルコキシ基、エチレンオキシ基またはC5～C20アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、-OH、COOZ、-CN、NZ₂によって置換されていてもよく、

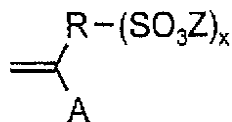
Zは、独立して、各々が水素、C1～C15アルキル基、C1～C15アルコキシ基、エチレンオキシ基またはC5～C20アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、-OH、-CNによって置換されていてもよく、

50

x は整数 1、2、3、4、5、6、7、8、9、または 10 である]

および／または式：

【化 3】



[式中、A は式 COOR^2 、 CN 、 CONR^2_2 、 OR^2 、および／または R^2 の基であり、

10

ここに、 R^2 は水素、C1～C15 アルキル基、C1～C15 アルコキシ基、エチレンオキシ基または C5～C20 アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 COOZ 、 $-\text{CN}$ 、 NZ_2 によって置換されていてもよく、

R は結合、二価の C1～C15 アルキレン基、エチレンオキシ基のような二価の C1～C15 アルキレンオキシ基、または C5～C20 アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 COOZ 、 $-\text{CN}$ 、 NZ_2 によって置換されていてもよく、

Z は、独立して、各々が水素、C1～C15 アルキル基、C1～C15 アルコキシ基、エチレンオキシ基または C5～C20 アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ によって置換されていてもよく、

20

x は整数 1、2、3、4、5、6、7、8、9 または 10 である]

の化合物を含むことを特徴とする請求項 1 記載の膜。

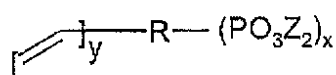
【請求項 11】

工程 A) および／または工程 B) で調製される混合物が、ビニル含有ホスホン酸を含むことを特徴とする請求項 1 記載の膜。

【請求項 12】

工程 A) および／または工程 B) で調製される混合物が、式：

【化 4】



30

[式中、R は結合、C1～C15 アルキル基、C1～C15 アルコキシ基、エチレンオキシ基、または C5～C20 アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 COOZ 、 $-\text{CN}$ 、 NZ_2 によって置換されていてもよく、

Z は、独立して、各々が水素、C1～C15 アルキル基、C1～C15 アルコキシ基、エチレンオキシ基または C5～C20 アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ によって置換されていてもよく、

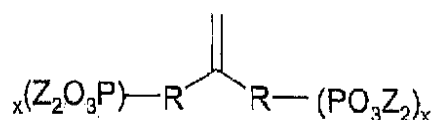
x は整数 1、2、3、4、5、6、7、8、9 または 10 であり、

y は整数 1、2、3、4、5、6、7、8、9 または 10 である]

40

および／または式：

【化 5】



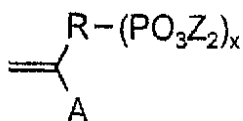
[式中、R は結合、C1～C15 アルキル基、C1～C15 アルコキシ基、エチレンオキシ基または C5～C20 アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 COOZ 、 $-\text{CN}$ 、 NZ_2 によって置換されていてもよく、

50

Zは、独立して、各々が水素、C 1～C 1 5アルキル基、C 1～C 1 5アルコキシ基、エチレンオキシ基またはC 5～C 2 0アリアルもしくはヘテロアリアル基であり、前記の基は、ハロゲン、－OH、－CNによって置換されていてもよく、

xは整数1、2、3、4、5、6、7、8、9、または10である]
 および／または式：

【化6】



10

[式中、Aは式 C O O R^2 、 C N 、 C O N R^2 、 O R^2 および／または R^2 の基であり

、ここに、 R^2 は水素、C 1～C 1 5アルキル基、C 1～C 1 5アルコキシ基、エチレンオキシ基またはC 5～C 2 0アリアルもしくはヘテロアリアル基であり、前記の基は、ハロゲン、－OH、 C O O Z 、－CN、 N Z_2 によって置換されていてもよく、

Rは結合、二価のC 1～C 1 5アルキレン基、エチレンオキシ基のような二価のC 1～C 1 5アルキレンオキシ基、または二価のC 5～C 2 0アリアルもしくはヘテロアリアル基であり、前記の基は、ハロゲン、－OH、 C O O Z 、－CN、 N Z_2 によって置換されていてもよく、

20

Zは、独立して、各々が水素、C 1～C 1 5アルキル基、C 1～C 1 5アルコキシ基、エチレンオキシ基、またはC 5～C 2 0アリアルもしくはヘテロアリアル基であり、前記の基は、ハロゲン、－OH、－CNによって置換されていてもよく、

xは整数1、2、3、4、5、6、7、8、9または10である]

の化合物を含むことを特徴とする請求項11記載の膜。

【請求項12】

ビニル含有スルホン酸に対するビニル含有ホスホン酸の重量比が1：100～99：1までの範囲にあることを特徴とする請求項10または11記載の膜。

【請求項13】

工程D)において、少なくとも2つの炭素－炭素二重結合を含む架橋することができるモノマーが重合されることを特徴とする請求項1記載の膜。

30

【請求項14】

工程D)による重合が、ラジカルを形成することができる物質の作用によって行われることを特徴とする請求項1記載の膜。

【請求項15】

工程D)による重合が、IRまたはNIR光、UV光、 β 、 γ および／または電子線の照射によって起こることを特徴とする請求項1記載の膜。

【請求項16】

工程A)および／または工程B)で製造される混合物が、溶解、分散および／または懸濁されたポリマーを含むことを特徴とする請求項1記載の膜。

40

【請求項17】

工程C)において、20～4000 μm 、好ましくは30～3500 μm 、特に50～3000 μm の厚みを有する層が、生成されることを特徴とする請求項1記載の膜。

【請求項18】

工程D)によって形成された膜が、15～3000 μm 、好ましくは20～2000 μm 、特に20～1500 μm の厚みを有することを特徴とする請求項1記載の膜。

【請求項19】

A)カルボン酸モノマー当たり少なくとも2つの酸基を含む1以上の芳香族カルボン酸、そのエステル、その酸ハライドまたはその酸無水物を含む1以上の芳香族テトラアミノ化合物、または1以上の芳香族および／またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸、そのエ

50

ステル、その酸ハライドまたはその酸無水物を、ビニル含有スルホン酸と混合し、

B) 工程A) により得られる混合物を、不活性ガス下で、350℃までの温度に加熱して、ポリアゾールポリマーを形成し、

C) 工程A) および／またはB) による混合物を用いて、電極に層を塗布し、

D) ビニル含有スルホン酸を重合する

工程を含む方法によって得られるポリアゾール系プロトン伝導性ポリマーコーティングを有する電極。

【請求項20】

該コーティングが、2～3000μm、好ましくは3～2000μm、特に5～1500μmの厚みを有する請求項19記載の電極。

10

【請求項21】

少なくとも1つの電極および請求項1から18の1つ以上の項に記載の少なくとも1つの膜を含む膜電極接合体。

【請求項22】

請求項19または20記載の少なくとも1つの電極、および請求項1から18の1つ以上の項に記載の少なくとも1つの膜を含む膜電極接合体。

【請求項23】

請求項21または22記載の1以上の膜電極接合体を含む燃料電池。

【請求項24】

A) カルボン酸モノマー当たり少なくとも2つの酸基を含む1以上の芳香族カルボン酸、そのエステル、その酸ハライドまたはその酸無水物を含む1以上の芳香族テトラアミノ化合物、または1以上の芳香族および／またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸、そのエステル、その酸ハライドまたはその酸無水物を、ビニル含有スルホン酸と混合し、

20

B) 工程A) により得られる混合物を、不活性ガス下で、350℃までの温度に加熱して、ポリアゾールポリマーを形成し、

C) 工程A) および／またはB) による混合物を用い、支持体に層を塗布し、

D) ビニル含有スルホン酸を重合する

工程を含む、スルホン酸基含有ポリマーを含むプロトン伝導性ポリマー膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、スルホン酸基含有ポリマーを含むプロトン伝導性高分子電解質膜に関し、これは、その顕著な化学的および熱的特性のため、多様な用途が可能で、特に、PEM燃料電池における高分子電解質膜（PEM）として適当である。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、通常、電解質、および該電解質によって分離された2つの電極を含む。燃料電池では、2つの電極のうち1つには水素ガスまたはメタノール／水混合物のような燃料を供給し、他の電極には酸素ガスまたは空気のような酸化剤を供給し、その結果、燃料の酸化による化学エネルギーが直接電気エネルギーに変換される。酸化反応においては、プロトンはおよび電子が形成される。

40

電解質は、水素イオン、すなわち、プロトン透過させるが、水素ガスまたはメタノールのような反応性燃料および酸素ガスは透過させない。

【0003】

燃料電池は、一般に、各々が、電解質、および該電解質によって分離された2つの電極を含むMEA（膜電極接合体）として知られる2以上の個別のセルを含む。

燃料電池で使用される電解質は、高分子電解質膜のような固体、またはリン酸のような液体を含む。高分子電解質膜は、近年、燃料電池用の電解質として注目を引いている。原理的には、ポリマー膜は2つのカテゴリーに分けることが可能である。

50

【0004】

第一のカテゴリーは、共有結合した酸基、好ましくはスルホン酸基を含むポリマーを素地として構成される陽イオン交換膜を含む。スルホン酸基は、水素イオンを放出してアニオンへ変換し、それによって、プロトンを伝導する。プロトンの移動度および、従って、プロトン伝導性は、水含有量に直接関連している。メタノールと水の非常に高い混和性のため、そのような陽イオン交換膜は、高いメタノール透過性を有し、従って、直接メタノール燃料電池への利用には適切でない。例えば、高温の結果、もし膜が乾燥すれば、膜の伝導性、従って、燃料電池の性能が劇的に低下する。そのような陽イオン交換膜を含む燃料電池の作動温度は、従って、水の沸点までに限定される。燃料の加湿は、例えばナフィオンのような汎用的スルホン化膜が用いられる高分子電解質膜燃料電池（PEMFC）の使用においては、大きな技術的課題である。 10

【0005】

かくして、例えば、ペルフルオロスルホン酸ポリマーは、高分子電解質膜のための材料として用いられる。ペルフルオロスルホン酸ポリマー（例えばナフィオン）は、一般に、ペルフルオロアルキレン基に結合したスルホン酸基を含有する側鎖のような、スルホン酸基を含む側鎖が結合しているテトラフルオロエチレンとトリフルオロビニルのコポリマーのようなペルフルオロ炭化水素骨格を有する。

陽イオン交換膜は、好ましくは、共有結合した酸基、特にスルホン酸を含有する有機ポリマーを含む。ポリマーをスルホン化する方法はF. Kuceraら、Polymer Engineering and Science 1988、Vol. 38、No. 5 20、783-792に記載されている。

【0006】

以下に挙げるのは、燃料電池での使用に商業的重要性を得るに至った主なタイプの陽イオン交換膜である。

最も重要な代表は、ペルフルオロスルホン酸ポリマー ナフィオン（登録商標）（Nafion）（US3692569）である。US4453991に記載されているように、このポリマーは溶解させることができ、アイオノマーとして用いられる。陽イオン交換膜は、多孔性支持体材料にそのようなアイオノマーを充填することによっても得られる。好ましい支持体材料は発泡テフロン（登録商標）である（US5635041）。

【0007】

もう1つのペルフルオロ化陽イオン交換膜は、トリフルオロスチレンとスルホニル変性トリフルオロスチレンの共重合によって、US5422411に記載されているようにして製造することができる。そのようなスルホニル変性トリフルオロスチレンコポリマーからなるアイオノマーを充填した多孔性支持体材料、特に発泡テフロン（登録商標）からなる複合体膜がUS5834523に記載されている。

US6110616は、ブタジエンおよびスチレンのコポリマー、および燃料電池用の陽イオン交換膜を製造するためのそれらに続くスルホン化について記載している。

【0008】

さらなるクラスの部分的にフッ素化された陽イオン交換膜は、放射線グラフト化およびそれに続くスルホン化によって製造することができる。この場合、EP667983またはDE19844645に記載されているように、グラフト化反応は、好ましくはスチレンを用い、予め照射されたポリマーフィルムに対して行われる。引き続いてのスルホン化反応において、側鎖がスルホン化される。グラフト化と同時に架橋を行ってもよく、これにより、機械的特性を改変することができる。 40

【0009】

前記膜以外に、さらなるクラスの非フッ素化膜が、高温安定性を有する熱可塑性樹脂をスルホン化することによって開発された。例えば、スルホン化ポリエーテルケトン（DE4219077、EP96/01177）、スルホン化ポリスルホン（J. Membr. Sci. 83（1993）p. 211）またはスルホン化ポリフェニレンスルフィド（DE19527435）の膜が知られている。スルホン化ポリエーテルケトンから製造さ 50

れるアイオノマーはW O O O / 1 5 6 9 1に記載されている。

加えて、D E 1 9 8 1 7 3 7 4またはW O O 1 / 1 8 8 9 4に記載されているように、スルホン化ポリマーと塩基性ポリマーの混合物によって、製造された酸-塩基のブレンド膜が知られている。

【0010】

膜特性をさらに改良するために、先行技術の陽イオン交換膜を高温安定性を有するポリマーと混合することが可能である。スルホン化P E Kとa) ポリスルホン (D E 4 4 2 2 1 5 8)、b) 芳香族ポリアミド (4 2 4 4 5 2 6 4) またはc) ポリベンズイミダゾール (D E 1 9 8 5 1 4 9 8) のブレンドからなる陽イオン交換膜の製造および特性が記載されている。

10

【0011】

これらの全ての陽イオン交換膜の不利は、膜を加湿しなければならず、作動温度が1 0 0 °Cに制限され、膜が高いメタノール透過性を有するという事実である。これらの不利の理由は、プロトンの輸送が水分子の輸送と連動している膜の伝導性メカニズムである。これは、「ビヒクルメカニズム」として知られている (K. -D. K r e u e r, C h e m . M a t e r . 1 9 9 6, 8, 6 1 0 - 6 4 1)。

【0012】

第二のカテゴリーとして、塩基性ポリマーと強酸の複合体を含む高分子電解質膜が開発されている。例えば、W O 9 6 / 1 3 8 7 2および対応する米国特許第5, 5 2 5, 4 3 6号は、ポリベンズイミダゾールのような塩基性ポリマーがリン酸、硫酸等のような強酸

20

で処理される、プロトン伝導性高分子電解質膜の製造方法を記載している。J. E l e c t r o c h e m . S o c . V o l . 1 4 2, N o . 7, 1 9 9 5, p p . L 1 2 1 - L 1 2 3は、リン酸中でポリベンズイミダゾールをドーピングすることを記載している。

【0013】

先行技術で公知の塩基性ポリマー膜の場合には、必要なプロトン伝導性を得るために用いられる鉱酸 (通常、濃リン酸) が、通常はポリアゾールフィルムを形成した後に添加される。該ポリマーは、この場合、高度に濃縮されたリン酸よりなる電解質のための支持体として働く。ポリマー膜は、この場合、さらに重要な機能を果たす。特に、高い機械的安定性を有し、前記の2つの燃料のためのセパレーターとして働くことが要求される。

30

【0014】

この種のリン酸をドーブした膜の主要な利点は、このタイプの高分子電解質膜が用いられる燃料電池は、そうでなければ必要となる燃料の加湿をせずに1 0 0 °Cを超える温度で作動させることができるという事実である。この能力は、いわゆるグロチウスメカニズム (K. -D. K r e u e r, C h e m . M a t e r . 1 9 9 6, 8, 6 1 0 - 6 4 1) によって、さらなる水なくしてプロトンを輸送することができるリン酸の特性にある。

【0015】

1 0 0 °Cを超える温度での作動が可能であると、燃料電池システムについて、さらなる利点が開かれる。まず、ガス汚染、特にCOに対するPt触媒の感受性が、大きく低下する。COは、天然ガス、メタノールまたはベンジンのような炭素含有化合物の水素リッチガスへの改質における副産物として、またはメタノールの直接酸化における中間体として生成する。典型的には、1 0 0 °C未満の温度における燃料のCO含有量は、1 0 0 p p mより低くなければならない。しかしながら、1 5 0 ~ 2 0 0 °Cの範囲の温度においては、1 0 0 0 0 p p m以上のCOでさえ許容することができる (N. J. B j e r r u mら、J o u r n a l o f A p p l i e d E l e c t r o c h e m i s t r y, 2 0 0 1, 3 1, 7 7 3 - 7 7 9)。これは、上流の改質プロセスの実質的な簡素化および、従って、燃料電池システム全体のコスト低下に繋がる。

40

【0016】

燃料電池の大きな利点は、電気化学反応の間に、燃料のエネルギーが直接、電気エネルギーおよび熱に変換されるという事実である。陰極では、反応生成物としては水が生成す

50

る。また、電気化学反応における副産物として熱がでる。例えば、自動車への適用、または種々の蓄電池システムの代替として電気モーターを駆動するために電気のみを利用する適用では、熱を除去して、システムがオーバーヒートするのを防ぐ必要がある。冷却は、燃料電池の全電気効率をさらに下げるさらなるエネルギー消費器具を必要とする。集中されたまたは集中されていない電気および熱の発生用のような静的応用では、熱は、熱交換器のような現存の技術によって効果的に利用することができる。そのような場合、効率を増大させるために高温にすることが求められる。もし作動温度が100℃を超え、周囲温度と作動温度の間の温度差が大きければ、膜の加湿のため100℃未満で作動させなければならない燃料電池と比べて、燃料電池システムを効率的に冷却すること、またはより小さな冷却面積を用いること、そしてさらなる器具をなしで済ますことが可能となる。

10

【0017】

しかしながら、これらの利点に加え、この種の燃料電池システムは不利も有する。例えば、リン酸でドーブされた膜の耐久性は比較的限られている。その寿命は、特に、100℃未満、例えば80℃で燃料電池を作動させることによってかなり低下する。しかしながら、その意味では、燃料電池は起動、停止の際には、それらの温度で作動させなければならないことに注意すべきである。

【0018】

さらに、リン酸でドーブされた膜の製造は、比較的高価である。というのは、通常は、まずプレポリマーが形成され、引き続いて、溶媒の助けを借りて注型してフィルムを形成するからである。フィルムを乾燥した後、最後の工程でそれを酸でドーブする。

20

【0019】

さらなる問題は、リン酸でドーブされたポリアゾールフィルムの比較的低い機械的安定性である。かくして、もし機械的安定性が余りにも低ければ、膜は、燃料として利用される燃料電池に流入するガスによって生じる圧力によって損傷されるかもしれない。

加えて、公知の膜の伝導性のような性能は、比較的制限されている。

【0020】

さらに、公知のリン酸をドーブした膜は、直接メタノール燃料電池(DMFC)で用いることができない。にもかかわらず、その種の電池は特に興味深い。というのは、燃料としては、メタノール／水の混合物が使用できるからである。もしリン酸をベースとする公知の膜を用いれば、燃料電池は非常に短時間後に動かなくなる。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

従って、本発明は、前記した目的を達成する新しい種類の高分子電解質膜を提供するという目的に基づく。特に、燃料電池の寿命を非常に急激に低下させることなく、0℃未満から200℃までに作動温度を拡大することを可能にすることである。

【0022】

さらなる目的は、多くの異なる燃料電池で使用することができる高分子電解質膜を提供することである。かくして、該膜は、水素単独、および多数の炭素含有燃料、特に天然ガス、ベンジン、メタノールおよびバイオマスをそのエネルギー源として利用する燃料電池用として適していることになる。特に、該膜は、水素燃料電池および直接メタノール燃料電池(DMFC)で用いることができるべきである。

40

また、本発明の膜は、安価であって、製造が簡単にできる。加えて、従って、高い性能、特に、広い温度範囲にわたって高い伝導性を呈する高分子電解質膜を提供するのが本発明の目的である。伝導性は、特に高温においてさらなる加湿なくして達成されるべきである。

【0023】

さらなる目的は、例えば、高い弾性率、高い引張強度および高い破壊靱性のような高い機械的安定性を示す高分子電解質膜を提供することである。

従って、本発明のもう1つの目的は、操作においても、例えば水素またはメタノールの

50

ような種々の燃料に対して低い透過性を有する膜を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0024】

これらの目的は、請求項1の全ての特徴を有する、スルホン酸基含有ポリマーを含むプロトン伝導性ポリマー膜によって達成される。さらに、基礎となる目的は、請求項19の全ての特徴を持つ、ポリアゾールをベースとするプロトン伝導性ポリマーコーティングを有する電極によって達成される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明は、

A) ビニル含有スルホン酸を、カルボン酸モノマー当たり少なくとも2つの酸基を有する、1以上の芳香族カルボン酸、そのエステル、その酸ハライドまたはその酸無水物を含む1以上の芳香族テトラアミノ化合物と混合する、および／または

ビニル含有スルホン酸を、1以上の芳香族および／またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸、そのエステル、その酸ハライドまたはその酸無水物と混合し、

B) 工程A)により得られる混合物を、不活性ガス下で、350℃までの温度に加熱して、ポリアゾールポリマーを形成し、

C) 工程A)および／またはB)による混合物を用いて、支持体に層を塗布し、

D) 工程C)により得られるシート状構造体に存在するビニル含有スルホン酸を重合する

工程を含む方法によって得ることができる、スルホン酸基含有ポリマーを含むプロトン伝導性ポリマー膜を提供する。

【0026】

本発明の膜は、大きな温度範囲にわたって、さらなる加湿なしでも達成される、高い伝導性を示す。さらに、本発明の膜を備えた燃料電池は、それにより、燃料電池の寿命を大きく低下させることなく、低温にて、例えば80℃で作動させることができる。

本発明の高分子電解質膜は、メタノール透過性が非常に低く、従って、DMFCで用いるのに特に適している。かくして、水素、天然ガス、ベンジン、メタノールまたはバイオマスのような非常に多数の燃料で長時間燃料電池を作動させることが可能である。

また、本発明の膜は、簡単に、かつ安価に製造することができる。特に、ジメチルアセトアミドのような高価で、健康に害のある溶媒を大量に使う必要がない。

さらに、本発明の膜は、高い機械的安定性、特に、高い弾性率、高い引張強度および高い破壊靱性を示す。これらの膜は、加えて、驚くべき長い寿命を有する。

【0027】

ビニル含有スルホン酸は当該分野で公知である。これらは、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのスルホン酸基を含む化合物である。好ましくは、炭素-炭素二重結合を形成する2つの炭素原子には、少なくとも2つの、好ましくは3つの基が結合し、それは、二重結合の低い立体障害を生む。とりわけ、これらの基は、水素原子およびハロゲン原子、特にフッ素原子を含む。本発明においては、ポリビニルスルホン酸は、ビニル含有スルホン酸を単独で、またはさらなるモノマーおよび／または架橋剤と共に重合することによって得られる重合生成物である。

【0028】

ビニル含有スルホン酸は、1、2、3以上の炭素-炭素二重結合を含むことができる。ビニル含有スルホン酸は、さらに、1、2、3以上のスルホン酸基を含むことができる。一般的に言えば、ビニル含有スルホン酸は2~20、好ましくは2~10の炭素原子を含む。

【0029】

工程A)で用いるビニル含有スルホン酸は、好ましくは、次式の化合物含む：式

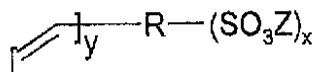
10

20

30

40

【化 1】



【0030】

〔式中、Rは結合、C1～C15アルキル基、C1～C15アルコキシ基、エチレンオキシ基またはC5～C20アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 COOZ 、 $-\text{CN}$ 、 NZ_2 によって置換されていてもよく、

Zは、互いに独立して、各々が水素、C1～C15アルキル基、C1～C15アルコキシ基、エチレンオキシ基またはC5～C20アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ によって置換されていてもよく、

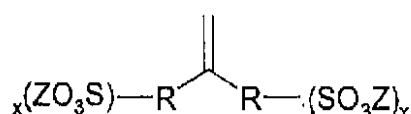
xは整数1、2、3、4、5、6、7、8、9または10であり、

yは整数1、2、3、4、5、6、7、8、9または10である〕

および／または式

【0031】

【化 2】



【0032】

〔式中、Rは結合、C1～C15アルキル基、C1～C15アルコキシ基、エチレンオキシ基またはC5～C20アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 COOZ 、 $-\text{CN}$ 、 NZ_2 によって置換されていてもよく、

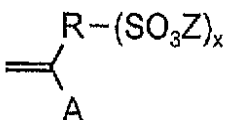
Zは、互いに独立して、各々が水素、C1～C15アルキル基、C1～C15アルコキシ基、エチレンオキシ基またはC5～C20アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ によって置換されていてもよく、

xは整数1、2、3、4、5、6、7、8、9または10である〕

および／または式

【0033】

【化 3】



【0034】

〔式中、Aは式 COOR^2 、 CN 、 CONR^2_2 、 OR^2 、および／または R^2 の基であり、ここに、 R^2 は水素、C1～C15アルキル基、C1～C15アルコキシ基、エチレンオキシ基またはC5～C20アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 COOZ 、 $-\text{CN}$ 、 NZ_2 によって置換されていてもよく、

Rは結合、二価のC1～C15アルキレン基、エチレンオキシ基のような二価のC1～C15アルキレンオキシ基、または二価のC5～C20アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 COOZ 、 $-\text{CN}$ 、 NZ_2 によって置換されていてもよく、

Zは、互いに独立して、各々が水素、C1～C15アルキル基、C1～C15アルコキシ基、エチレンオキシ基またはC5～C20アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ によって置換されていてもよく、

zは整数1、2、3、4、5、6、7、8、9または10である。〕

【0035】

好ましいビニル含有スルホン酸は、エテンスルホン酸、プロペンスルホン酸、ブテンス

10

20

30

40

50

ルホン酸のようなスルホン酸基を含有するアルケン；例えば、２－スルホメチルアクリル酸、２－スルホメチルメタクリル酸、２－スルホメチルアクリルアミドおよび２－スルホメチルメタクリルアミドのようなスルホン酸基を含有するアクリル酸および／またはメタクリル酸化合物を含む。

特に好ましいのは、例えば、A l d r i c h社またはC l a r i a n t G m b Hから得ることができるような市販のビニルスルホン酸（エテンスルホン酸）が用いられる。好ましいビニルスルホン酸は７０％を超える純度、特に９０％、より好ましくは９７％を超える純度を有する。

【００３６】

ビニル含有スルホン酸は、あとで酸に変換することができる誘導体の形態で用いることができ、該酸への変換は、重合化状態でも行うことが可能である。そのような誘導体は、特に、ビニル含有スルホン酸の塩、エステル、アミドおよびハライドを含む。

【００３７】

工程Ａ）で調製される混合物は、ビニル含有スルホン酸を全重量にたいして、好ましくは、少なくとも１重量％、特に少なくとも５重量％、より好ましくは少なくとも２０重量％を含む。本発明の１つの特別の態様によると、工程Ａ）で調製される混合物は、全重量にたいして、６０重量％以下のポリアゾール調製用モノマー、特に５０重量％以下のポリアゾール調製用モノマー、より好ましくは３０重量％以下のポリアゾール調製用モノマーを含む。

【００３８】

本発明の１つの特別な実施態様によると、工程Ａ）による混合物はビニル含有ホスホン酸を含む。ビニル含有ホスホン酸の添加によって、驚くべきことに、膜の高温特性を改良することができる。これらのホスホン酸を比較的少量用いるだけで、加湿しなくても、結果として膜が破壊されることなく、本発明の膜を短時間作動することができる。もしビニル含有ホスホン酸の分率が増加すれば、性能は、温度が上昇するにつれて上がり、この能力は加湿なしでも得られる。

【００３９】

反応性基によって架橋することもできる膜に存在するポリビニルホスホン酸は、高温安定性を有するポリマーとで相互に入り込んだネットワークを形成する。従って、生成物の水による、またはＤＭＦＣの場合には、水性燃料による電解質の浸食が顕著に減少する。本発明の高分子電解質膜は、メタノール透過性が非常に低く、特に、ＤＭＦＣで用いるのに適している。かくして、水素、天然ガス、ベンジン、メタノールまたはバイオマスのような複数の燃料での燃料電池の長期間作動が可能である。該膜は、これらの燃料が特に高い活性を示すのを可能とする。メタノールの酸化は、高温で高い活性で可能である。１つの特別の実施態様において、これらの膜は、特に１００～２００℃の範囲の温度で、いわゆる蒸気形態のＤＭＦＣでの作動に適している。

【００４０】

１００℃を超える温度で作動させることが可能になった結果、ガス汚染、特にＣＯに対するＰｔ触媒の感度が著しく低下する。ＣＯは、例えば天然ガス、メタノールまたはベンジンのような炭素含有化合物の水素リッチガスへの改質における副産物として、あるいはメタノールの直接酸化における中間体として生成される。典型的には、１２０℃を超える温度における燃料のＣＯ含有率を、５０００ｐｐｍよりも大きくすることができ、それでもＰｔ触媒の触媒作用が劇的に低下することがない。しかしながら、１５０～２００℃の範囲の温度においては、１００００ｐｐｍ以上のＣＯでも許容される（N. J. B j e r r u mら、J o u r n a l o f A p p l i e d E l e c t r o c h e m i s t r y、２００１、３１、７７３－７７９）。これは、上流の改質プロセスの実質的簡素化、および燃料電池システム全体のコスト削減に繋がる。

【００４１】

ホスホン酸含有量が高い本発明の膜は、さらなる加湿なしでも達成される、大きな温度範囲にわたる高い導電性を示す。さらに、本発明の膜を備えた燃料電池は、スルホン酸含

有量が比較的高ければ、低温でも、例えば 5℃ で加湿しながら作動させることができる。

【0042】

ビニル含有ホスホン酸は当該分野で公知である。これらは、少なくとも 1 つの炭素－炭素二重結合および少なくとも 1 つのホスホン酸基を含む化合物である。好ましくは、炭素－炭素二重結合を形成する 2 つの炭素原子には少なくとも 2 つの、好ましくは 3 つの基が結合し、それは、二重結合の低い立体障害を生む。これらの基としては、とりわけ、水素原子およびハロゲン原子、特にフッ素原子が挙げられる。本発明においては、ポリビニルホスホン酸は、ビニル含有ホスホン酸を単独で、またはさらにモノマーおよび／または架橋剤と共に重合することによって得られる重合産物である。

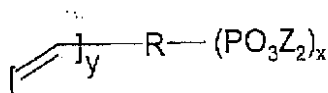
ビニル含有ホスホン酸は 1、2、3 以上の炭素－炭素二重結合を含むことができる。さらに、ビニル含有ホスホン酸は、1、2、3 以上のホスホン酸基を含むことができる。 10

一般的に言えば、ビニル含有ホスホン酸は 2～20、好ましくは 2～10 の炭素原子を含む。

【0043】

工程 A) で用いるビニル含有ホスホン酸としては、好ましくは、次式の化合物が挙げられる：式

【化 4】



20

【0044】

〔式中、R は結合、C 1～C 15 アルキル基、C 1～C 15 アルコキシ基、エチレンオキシ基または C 5～C 20 アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－OH、COOZ、－CN、NZ₂ によって置換されていてもよく、

Z は、互いに独立して、各々が水素、C 1～C 15 アルキル基、C 1～C 15 アルコキシ基、エチレンオキシ基または C 5～C 20 アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－OH、－CN によって置換されていてもよく、

x は整数 1、2、3、4、5、6、7、8、9 または 10 であり、

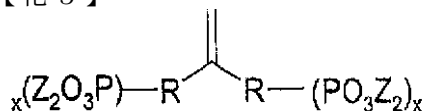
y は整数 1、2、3、4、5、6、7、8、9 または 10 である〕

および／または式

30

【0045】

【化 5】



【0046】

〔式中、R は結合、C 1～C 15 アルキル基、C 1～C 15 アルコキシ基、エチレンオキシ基または C 5～C 20 アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－OH、COOZ、－CN、NZ₂ によって置換されていてもよく、

40

Z は、互いに独立して、各々が水素、C 1～C 15 アルキル基、C 1～C 15 アルコキシ基、エチレンオキシ基または C 5～C 20 アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－OH、－CN によって置換されていてもよく、

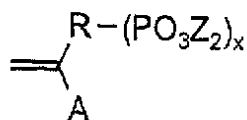
x は整数 1、2、3、4、5、6、7、8、9 または 10 である〕

および／または式

【0047】

【化 6】

13



【0048】

〔式中、Aは式 COOR^2 、 CN 、 CONR^2_2 、 OR^2 および／または R^2 の基であり、ここに、 R^2 は、水素、 $\text{C}1\sim\text{C}15$ アルキル基、 $\text{C}1\sim\text{C}15$ アルコキシ基、エチレンオキシ基または $\text{C}5\sim\text{C}20$ アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 COOZ 、 $-\text{CN}$ 、 NZ_2 によって置換されていてもよく、

Rは結合、二価の $\text{C}1\sim\text{C}15$ アルキレン基、エチレンオキシ基のような二価の $\text{C}1\sim\text{C}15$ アルキレンオキシ基、または二価の $\text{C}5\sim\text{C}20$ アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 COOZ 、 $-\text{CN}$ 、 NZ_2 によって置換されていてもよく、

Zは、互いに独立して、各々が水素、 $\text{C}1\sim\text{C}15$ アルキル基、 $\text{C}1\sim\text{C}15$ アルコキシ基、エチレンオキシ基または $\text{C}5\sim\text{C}20$ アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ によって置換されていてもよく、

xは整数1、2、3、4、5、6、7、8、9または10である。〕

【0049】

好ましいビニル含有ホスホン酸は、エテンホスホン酸、プロペンホスホン酸、ブテンホスホン酸のようなホスホン酸基を有するアルケン；例えば、2-ホスホノメタクリル酸、2-ホスホノメチルメタクリル酸、2-ホスホノメチルアクリルアミドおよび2-ホスホノメチルメタクリルアミドのようなホスホン酸基を有するアクリル酸および／またはメタクリル酸化合物を含む。

【0050】

特に好ましくは、例えばAldrich社またはClariant GmbHから得ることができるような、市販のビニルホスホン酸（エテンホスホン酸）が用いられる。好ましいビニルホスホン酸は、70%を超える純度、特に90%、より好ましくは97%を超える純度を有する。

【0051】

さらに、ビニル含有ホスホン酸は、あとで酸に変換することができる誘導体の形態で用いることができ、該酸への変換は、重合化状態で行うことができる。そのような誘導体は、特に、ビニル含有ホスホン酸の塩、エステル、アミドおよびハライドを含む。

【0052】

ビニル含有ホスホン酸の使用は任意である。工程A)で調製された混合物は、ビニル含有ホスホン酸を、混合物の全重量に対して、好ましくは少なくとも20重量%、特に少なくとも30重量%、より好ましくは少なくとも50重量%含む。

【0053】

工程A)で調製された混合物は、さらに、他の有機および／または無機溶媒を含むことができる。有機溶媒としては、特に、ジメチルスルホキシド(DMSO)、酢酸エチルのようなエステルなどの極性非プロトン性溶媒、およびエタノール、プロパノール、イソプロパノールおよび／またはブタノールのようなアルコールなどの極性プロトン性溶媒があげられる。無機溶媒は、特に、水、リン酸およびポリリン酸を含む。

【0054】

これらは、加工特性に対して正の効果を与えることができる。特に、有機溶媒を添加することによって、例えば、工程B)で形成されるポリマーの溶解性を改良することができる。そのような溶液中のビニル含有スルホン酸の量は、一般的には、少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも10重量%、より好ましくは10重量%～97重量%である。そ

のような溶液中のビニル含有ホスホン酸の量は、好ましくは少なくとも5重量%、より好ましくは少なくとも10重量%、特に好ましくは10~97重量%である。

【0055】

ビニル含有スルホン酸に対するビニル含有ホスホン酸の重量比は、広く変化させることができる。好ましくは、ビニル含有スルホン酸に対するビニル含有ホスホン酸の比は、1:100~99:1の範囲、特に1:10~10:1の範囲である。1:1以上の比率、特に3:1以上の比率、特に好ましくは5:1以上の比率では、膜は、加湿することなく100℃を超える温度でも作動させることができる。

【0056】

工程A)で調製した混合物は、ビニル含有スルホン酸および/またはビニル含有ホスホン酸を好ましくは少なくとも10重量、特に少なくとも20~98重量%を含む。

本発明の1つの特別の態様によると、ビニル含有スルホン酸に対するビニル含有ホスホン酸の比率は、重量基準で、1:99~99:1、好ましくは1:50~50:1の範囲であるが、これに限定されるものではない。

【0057】

本発明に従って用いられる芳香族およびヘテロ芳香族テトラアミノ化合物は、好ましくは、3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル、2, 3, 5, 6-テトラアミノピリジン、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルメタンおよび3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルジメチルメタンおよびその塩、特に、そのモノー、ジー、トリーおよびテトラ塩酸塩誘導体である。

【0058】

本発明に従って用いられる芳香族カルボン酸は、ジカルボン酸およびトリカルボン酸およびテトラカルボン酸、またはそのエステル、その無水物またはその酸ハライド、特にその酸塩化物である。用語「芳香族カルボン酸」は、ヘテロ芳香族カルボン酸も等しく含む。芳香族ジカルボン酸は、好ましくは、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシテレフタル酸、5-アミノイソフタル酸、5-N, N-ジメチルアミノイソフタル酸、5-N, N-ジエチルアミノイソフタル酸、2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸、2, 6-ジヒドロキシイソフタル酸、4, 6-ジヒドロキシイソフタル酸、2, 3-ジヒドロキシフタル酸、2, 4-ジヒドロキシフタル酸、3, 4-ジヒドロキシフタル酸、3-フルオロフタル酸、5-フルオロイソフタル酸、2-フルオロテレフタル酸、テトラフルオロフタル酸、テトラフルオロイソフタル酸、テトラフルオロテレフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、1, 8-ジヒドロキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、4-トリフルオロメチルフタル酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-スチルベンジカルボン酸、4-カルボキシ桂皮酸、およびそのC1~C20アルキルエステルもしくはC5~C12アリールエステル、またはその酸無水物またはその酸塩化物である。芳香族トリーおよびテトラカルボン酸またはそのC1~C20アルキルエステルまたはC5~C12アリールエステルまたはその酸無水物またはその酸塩化物は、好ましくは1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸(トリメシン酸)、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、(2-カルボキシフェニル)イミノジ酢酸、3, 5, 3'-ビフェニルトリカルボン酸および3, 5, 4'-ビフェニルトリカルボン酸である。

【0059】

芳香族テトラカルボン酸またはそのC1~C20アルキルエステルもしくはC5~C12アリールエステルまたはその酸無水物またはその酸塩化物は、好ましくは3, 5, 3'

、5'-ビフェニルテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸および1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸である。

【0060】

本発明に従って用いられるヘテロ芳香族カルボン酸は、ヘテロ芳香族ジカルボン酸およびトリカルボン酸およびテトラカルボン酸、ならびにそのエステルまたはその無水物である。ヘテロ芳香族カルボン酸とは、芳香族部位に少なくとも1つの窒素、酸素、硫黄またはリン原子を含む芳香族系を意味する。好ましくは、ピリジン-2, 5-ジカルボン酸、ピリジン-3, 5-ジカルボン酸、ピリジン-2, 6-ジカルボン酸、ピリジン-2, 4-ジカルボン酸、4-フェニル-2, 5-ピリジンジカルボン酸、3, 5-ピラゾールジカルボン酸、2, 6-ピリミジンジカルボン酸、2, 5-ピラジンジカルボン酸、2, 4, 6-ピリジントリカルボン酸、ベンズイミダゾール-5, 6-ジカルボン酸である。また、そのC1~C20アルキルエステルもしくはC5~C12アリールエステル、あるいはその酸無水物またはその酸塩化物である。

10

【0061】

(用いるジカルボン酸に対して) トリカルボン酸および／またはテトラカルボン酸の量は、0~30モル%、好ましくは0.1~20モル%、特に0.5~10モル%である。

【0062】

本発明に従って用いられる芳香族およびヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸は、好ましくは、ジアミノ安息香酸およびそのモノーおよびジ塩酸塩誘導体である。

20

【0063】

工程A)においては、少なくとも2つの異なる芳香族カルボン酸の混合物を用いるのが好ましい。特に好ましいのは、芳香族カルボン酸に加えて、ヘテロ芳香族カルボン酸をも含む混合物を用いることである。ヘテロ芳香族カルボン酸に対する芳香族カルボン酸の混合比率は、1:99~99:1、好ましくは1:50~50:1の間である。

【0064】

これらの混合物は、特に、N-ヘテロ芳香族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸の混合物である。その限定されない例としては、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸、2, 6-ジヒドロキシイソフタル酸、4, 6-ジヒドロキシイソフタル酸、2, 3-ジヒドロキシフタル酸、2, 4-ジヒドロキシフタル酸、3, 4-ジヒドロキシフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、1, 8-ジヒドロキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、4-トリフルオロメチルフタル酸、ピリジン-2, 5-ジカルボン酸、ピリジン-3, 5-ジカルボン酸、ピリジン-2, 6-ジカルボン酸、ピリジン-2, 4-ジカルボン酸、4-フェニル-2, 5-ピリジンジカルボン酸、3, 5-ピラゾールジカルボン酸、2, 6-ピリミジンジカルボン酸および2, 5-ピラジンジカルボン酸が挙げられる。

30

40

【0065】

もし、できるだけ分子量を大きくしたいのであれば、テトラアミノ化合物と、カルボン酸モノマー当たり少なくとも2つの酸基を含む1以上の芳香族カルボン酸および／またはそのエステルとの反応におけるアミノ基に対するカルボン酸基のモル比は、好ましくは約1:2である。

【0066】

工程A)で調製された混合物は、好ましくは、少なくとも2重量%、特に5~20重量%のポリアゾール製造のためのモノマーを含む。

【0067】

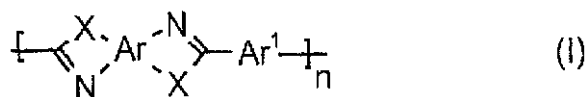
工程B)で形成されるポリアゾールベースのポリマーは、一般式(I)および／または

50

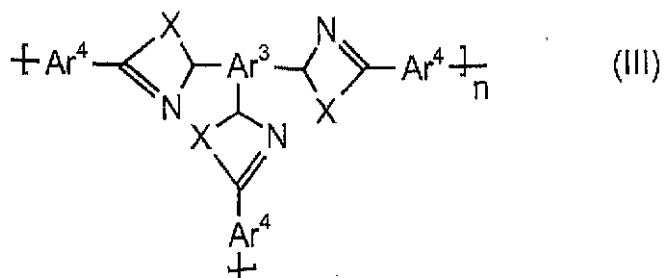
(I I) および／または (I I I) および／または (I V) および／または (V) および／または (V I) および／または (V I I) および／または (V I I I) および／または (I X) および／または (X) および／または (X I) および／または (X I I) および／または (X I I I) および／または (X I V) および／または (X V) および／または (X V I) および／または (X V I I) および／または (X V I I I) および／または (X I X) および／または (X X) および／または (X X I) および／または (X X I I) のアゾール繰り返し単位を含む。

【0068】

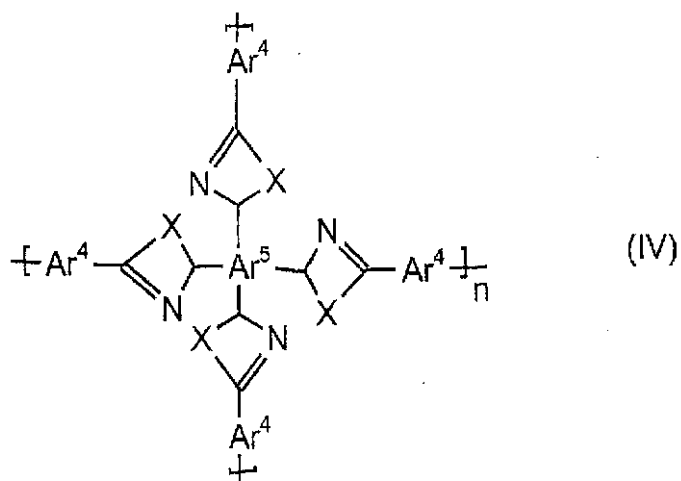
【化7】



10



20

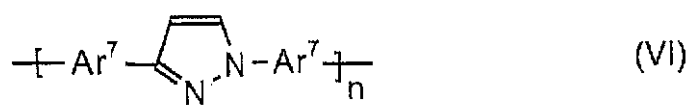
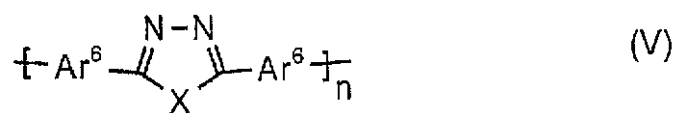


30

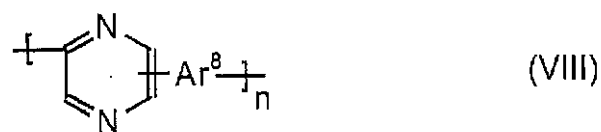
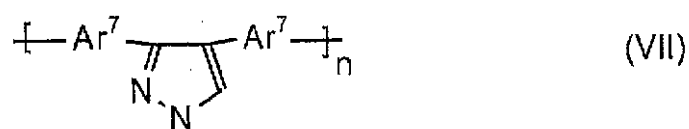
40

【0069】

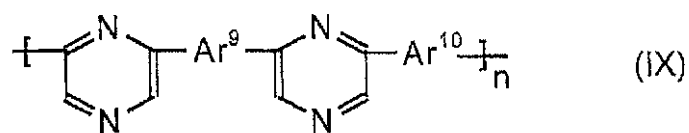
【化 8】



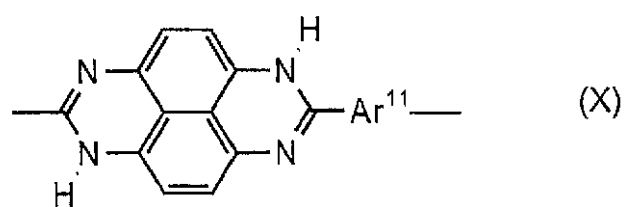
10



20

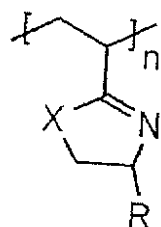


30



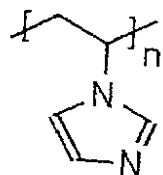
【 0 0 7 0 】

【化 9】



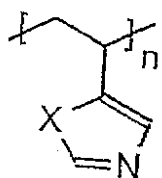
(XI)

10



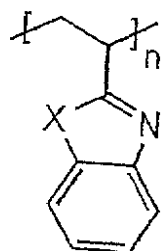
(XII)

20



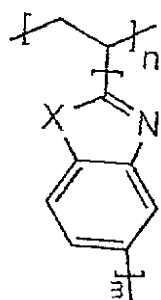
(XIII)

30



(XIV)

40

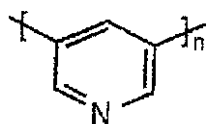


(XV)

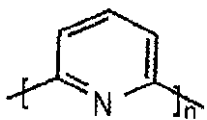
【 0 0 7 1 】

50

【化 10】

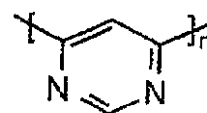


(XVI)

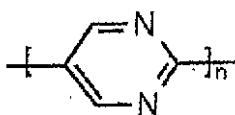


(XVII)

10

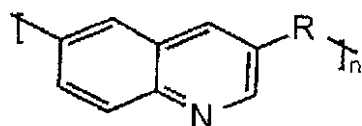


(XVIII)



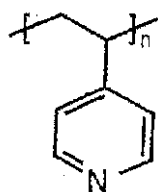
(XIX)

20

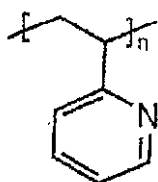


(XX)

30



(XXI)



(XXII)

40

【0072】

〔式中、

A r は、各々が同一または異なり、単環または多環であってよい四価芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

A r ¹ は、各々が同一または異なり、単環または多環であってよい二価芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

A r ² は、各々が同一または異なり、単環または多環であってよい二価または三価芳香 50

族またはヘテロ芳香族基であり、

$A r^3$ は、各々が同一または異なり、単環または多環であってよい三価芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

$A r^4$ は、各々が同一または異なり、単環または多環であってよい三価芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

$A r^5$ は、各々が同一または異なり、単環または多環であってよい四価芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

$A r^6$ は、各々が同一または異なり、単環または多環であってよい二価芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

$A r^7$ は、各々が同一または異なり、単環または多環であってよい二価芳香族またはヘテロ芳香族基であり、 10

$A r^8$ は、各々が同一または異なり、単環または多環であってよい三価芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

$A r^9$ は、各々が同一または異なり、単環または多環であってよい二価または三価または四価芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

$A r^{10}$ は、各々が同一または異なり、単環または多環であってよい二価または三価芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

$A r^{11}$ は、各々が同一または異なり、単環または多環であってよい二価芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Xは、各々が同一または異なり、酸素、硫黄、または、さらなる基として水素原子、1 ~ 20の炭素原子を有する基、好ましくは、分岐または非分岐アルキルまたはアルコキシ基またはアリール基を有するアミノ基であり、 20

Rは、各々が同一または異なり、水素、アルキル基および芳香族基であり、式XXにおけるRは二価基であるという条件で各々が同一または異なり、水素、アルキル基および芳香族基であり、

n、mは10以上、好ましくは100以上の整数である。]

【0073】

本発明で好ましい芳香族またはヘテロ芳香族基は、ベンゼン、ナフタレン、ジフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルジメチルメタン、ビスフェノン、ジフェニルスルホン、チオフエン、フラン、ピロール、チアゾール、オキサゾール、イミダゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ジフェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ジフェニル-1, 3, 4-トリアゾール、1, 2, 5-トリフェニル-1, 3, 4-トリアゾール、1, 2, 4-オキサジアゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 3, 4-テトラゾール、ベンゾ[b]チオフエン、ベンゾ[b]フラン、インドール、ベンゾ[c]チオフエン、ベンゾ[c]フラン、イソインドール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズイソオキサゾール、ベンズイソチアゾール、ベンゾピラゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフエン、カルバゾール、ピリジン、ピピリジン、ピラジン、ピラゾール、ピリミジン、ピリダジン、1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 4-トリアジン、1, 2, 4, 5-トリアジン、テトラジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、1, 8-ナフチリジン、1, 5-ナフチリジン、1, 6-ナフチリジン、1, 7-ナフチリジン、フタラジン、ピリドピリミジン、プリン、プテリジンまたはキノリジン、4H-キノリジン、ジフェニルエーテル、アントラセン、ベンゾピロール、ベンゾオキサチアジアゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾピリジン、ベンゾピラジン、ベンゾピラジジン、ベンゾピリミジン、ベンゾトリアジン、インドリジン、ピリドピリジン、イミダゾピリミジン、ピラジノピリミジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、ベンゾキノリン、フェノキサジン、フェノチアジン、アクリジン、ベンゾプテリジン、フェナントロリンおよびフェナントレンに由来し、これらは、必要に応じて置換されて 50

いてもよい。

【0074】

Ar^1 、 Ar^4 、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} および Ar^{11} の置換パターンは任意であり；例えば、フェニレンの場合には、 Ar^1 、 Ar^4 、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} または Ar^{11} は、オルトー、メターおよびパラフェニレンとすることができる。特に好ましい基は、ベンゼンおよびビフェニレンに由来し、それらは、必要に応じて置換されていてもよい。

【0075】

好ましいアルキル基は、メチル、エチル、*n*-またはイソプロピルおよび t -ブチル基のような、1～4個の炭素原子を有する短鎖アルキル基である。

10

好ましい芳香族基はフェニルまたはナフチル基である。アルキル基および芳香族基は置換されていてもよい。

好ましい置換基は、フッ素のようなハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシル基、または例えばメチルまたはエチル基のような短鎖アルキル基である。

【0076】

好ましいのは、基Xが1つの繰り返し単位内で同一である式(I)の繰り返し単位を含むポリアゾールである。

ポリアゾールは、原理的には、例えば、その基Xにおいて異なる別異の繰り返し単位を有することもできる。しかしながら、1つの繰り返し単位には同一の基Xのみであることが好ましい。

20

【0077】

さらに好ましいポリアゾールポリマーは、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ(ピリジン)、ポリ(ピリミジン)、およびポリ(テトラアザピレン)である。

【0078】

本発明のさらなる実施態様において、アゾール繰り返し単位を含むポリマーは、互に異なる式(I)～(XXII)の少なくとも2つの単位を含むコポリマーまたはブレンドである。ポリマーとしては、ブロックコポリマー(ジブロック、トリブロック)、ランダムコポリマー、周期性コポリマーおよび／または交互ポリマーの形態であってよい。

【0079】

本発明の1つの特に好ましい実施態様において、アゾール繰り返し単位を含むポリマーは式(I)および／または(II)の単位のみを含むポリアゾールである。

30

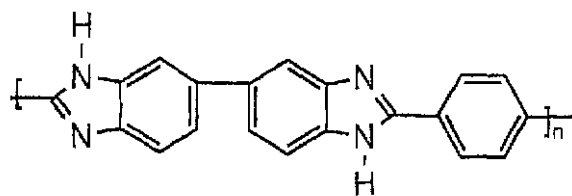
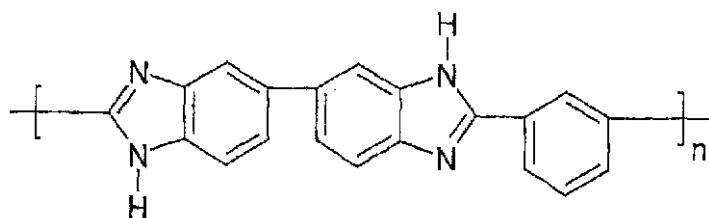
ポリマー中のアゾール繰り返し単位の数、好ましくは10以上の整数である。特に好ましいポリマーは、少なくとも100のアゾール繰り返し単位を含む。

【0080】

本発明において、ベンズイミゾール繰り返し単位を含むポリマーが好ましい。ベンズイミダゾール繰り返し単位を含む非常に有用なポリマーのいくつかの例は以下の式によって示される。

【0081】

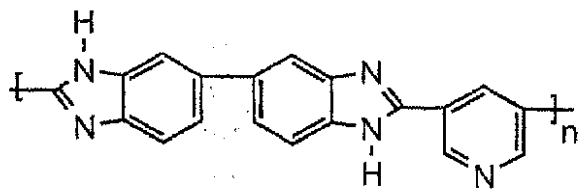
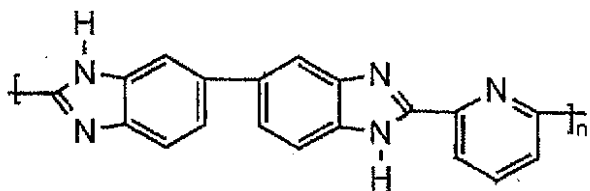
【化 1 1】



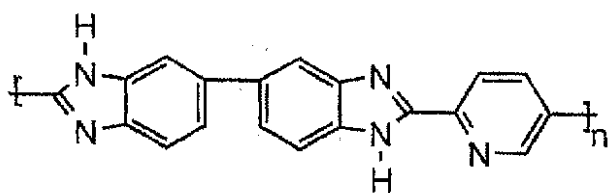
10

【 0 0 8 2】

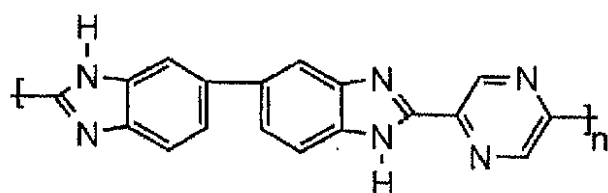
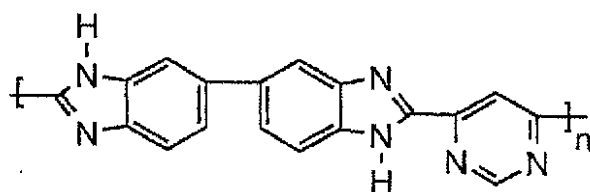
【化 1 2】



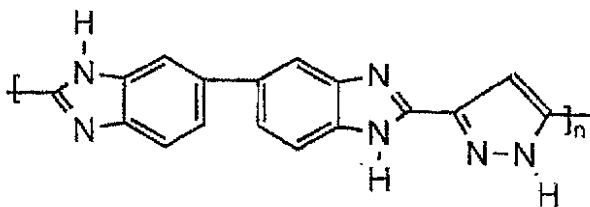
10



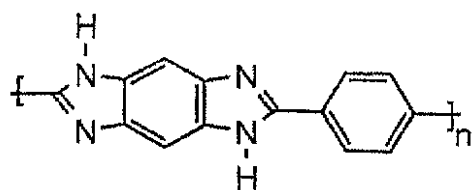
20



30

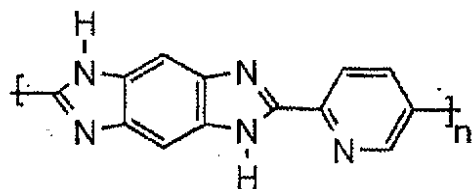
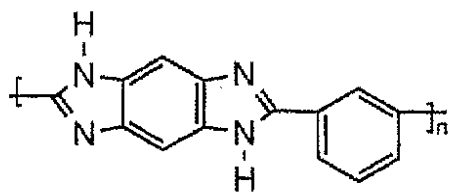


40

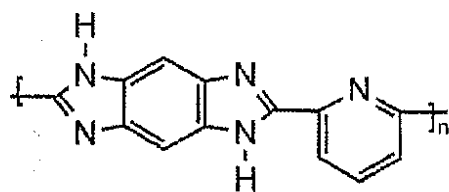


【 0 0 8 3 】

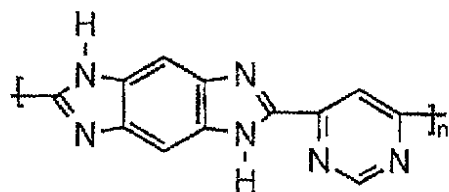
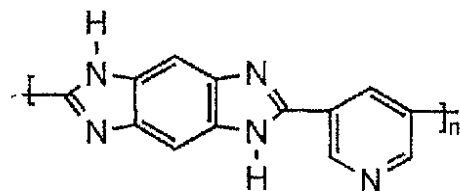
【化 1 3】



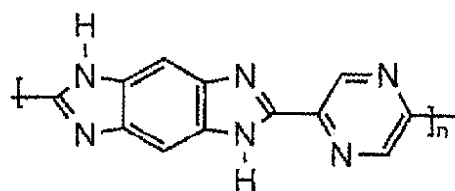
10



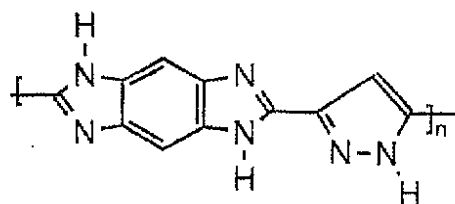
20



30

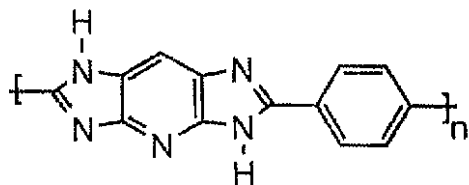
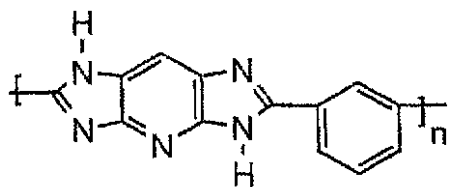


40

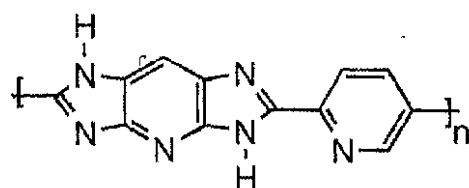


【 0 0 8 4】

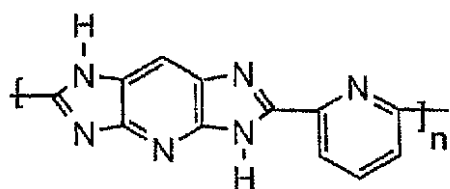
【化 1 4】



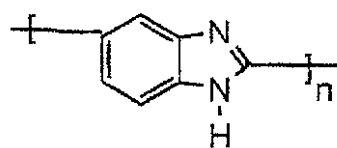
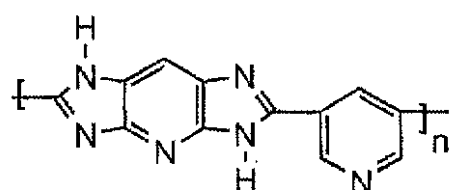
10



20



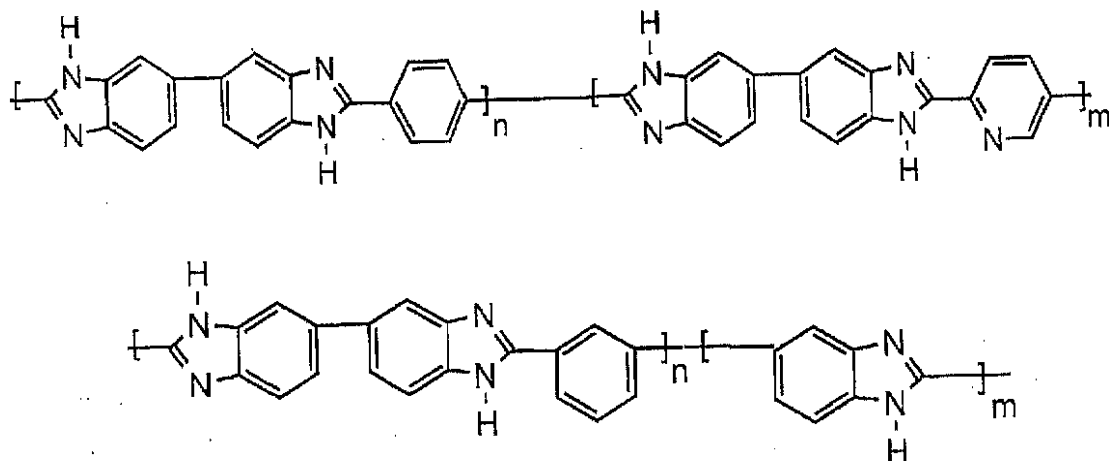
30



40

【 0 0 8 5 】

【化 15】



10

[式中、nおよびmは、各々、10以上の、好ましくは100以上の整数である。]

【0086】

記載された製法によって得ることができるポリアゾール、特にポリベンズイミダゾールは、一般に、高い分子量を特徴とする。固有粘度として測定して、該分子量は、好ましくは少なくとも0.2 dl/g、より好ましくは0.7~1.0 dl/g、特に0.8~5 dl/gである。

20

【0087】

工程A)による混合物がトリカルボン酸および／またはテトラカルボン酸も含む場合、それによって形成されたポリマー中に分岐／架橋を生じる。これは機械的な性質の改良に寄与する。

工程A)で得られた混合物を、工程B)に従って、350℃まで、好ましくは280℃まで、特に200℃まで、好ましくは100℃~250℃の範囲、より好ましくは100℃~200℃の範囲まで加熱する。加熱の間、不活性ガス、例えば窒素、またはネオンまたはアルゴンのような希ガスを用いる。

【0088】

工程B)の目的は、カルボン酸基をアミノ基と反応させることである。この反応は水を放出する。本発明の1つの特別の態様によると、工程B)で生成された水は反応平衡から除去される。方法は当該分野で普及している。水は、例えば、留去することができる。さらに、水は乾燥剤と結合することもできる。乾燥剤の性質に応じて、それは反応混合物中に残ってもよく、または反応混合物から分離することもできる。乾燥剤としては五酸化リン(P₂O₅)またはシリカゲルを用いることができる。

30

【0089】

該プロセスの1つの変法において、工程B)による加熱を、工程C)に従ってシート状構造体が形成された後に行うことができる。

【0090】

本発明のさらなる実施態様において、架橋することができるモノマーを用いることができる。モノマーの温度安定性に応じて、それは工程A)の混合物、あるいは工程B)によるポリアゾールの調製後に添加することができる。さらに、架橋することができるモノマーを工程C)に従ってシート状構造体に適用することもできる。

40

【0091】

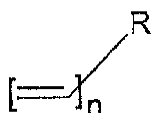
架橋することができるモノマーとしては、特に、少なくとも2つの炭素-炭素二重結合を含む化合物が挙げられる。好ましいのは、ジエン、トリエン、テトラエン、ジメチルアクリレート、トリメチルアクリレート、テトラメチルアクリレート、ジアクリレート、トリアクリレートおよびテトラアクリレートである。

【0092】

特に好ましいのは式

50

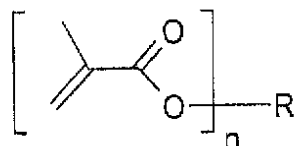
【化 1 6】



のジエン、トリエン、およびテトラエン、式

【0093】

【化 1 7】

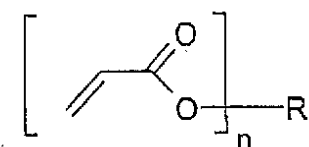


10

のジメチルアクリレート、トリメチルアクリレートおよびテトラメチルアクリレート、式

【0094】

【化 1 8】



20

のジアクリレート、トリアクリレートおよびテトラアクリレートである。

【0095】

〔式中、Rは、C1～C15アルキル基、C5～C20アリールもしくはヘテロアリール基、NR'、-SO₂、PR'、Si(R')₂であり、前記の基は、置換されていてもよく、

30

R'は、互いに独立して、各々が水素、C1～C15アルキル基、C1～C15アルコキシ基、C5～C20アリールもしくはヘテロアリール基であり、

nは少なくとも2である〕

【0096】

前記の基Rの置換基は、好ましくは、ハロゲン、ヒドロキシル、カルボキシ、カルボキシル、カルボキシルエステル、ニトリル、アミン、シリル、シロキサン基である。

【0097】

特に好ましい架橋剤は、アリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレンおよびポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ジウレタンジメタクリレート、トリメチルプロパントリメタクリレート、エポキシアクリレート、例えば、エバクリル（Ebacryl）、N',N'-メチレンビスアクリルアミド、カルビノール、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、ジビニルベンゼンおよび／またはビスフェノールAジメチルアクリレートである。これらの化合物は、例えば、名称CN-120、CN104およびCN-980でSartomer Company Exton, Pennsylvaniaから商業的に入手可能である。

40

【0098】

架橋剤の使用は任意である。これらの化合物は、ビニル含有スルホン酸および、用いる

50

場合は、ビニル含有ホスホン酸の重量に対して、通常は0.05～30重量%、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは1～10重量%の範囲で用いることができる。

【0099】

工程A)で生成したポリマーの混合物は溶液とすることができ、この場合、分散または懸濁したポリマーが、この混合物中に存在してもよい。

【0100】

好ましいポリマーとしては、ポリ(クロロブレン)、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリ(p-キシリレン)、ポリアリールメチレン、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリビニルエーテル、ポリビニルアミン、ポリ(N-ビニルアセトアミド)、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリビニルクロライド、ポリビニリデンクロライド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルジフルオライド、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンとの、ペルフルオロプロピルビニルエーテルとの、トリフルオロニトロソメタンとの、カルボアルコキシペルフルオロアルコキシビニルエーテルとのPTFEのコポリマー、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニルフルオライド、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクロレイン、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリシアノアクリレート、ポリメタクリルイミド、特にノルボルネンのシクロオレフィン性コポリマーのようなポリオレフィン；主鎖中にC-O結合を有するポリマー、例えばポリアセタール、ポリオキシメチレン、ポリエーテル、ポリプロピレンオキサイド、ポリエピクロロヒドリン、ポリテトラヒドロフラン、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン、ポリエステル、特にポリヒドロキシ酢酸、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヒドロキシベンゾエート、ポリヒドロキシプロピオン酸、ポリプロピオン酸、ポリピバロラクトン、ポリカプロラクトン、フラン樹脂、フェノールアリール樹脂、ポリマロン酸およびポリカルボネートであり；主鎖中にC-S結合を有するポリマー、その例はポリスルフィドエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリアリールエーテルスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンスルフィドスルホンおよびポリ(フェニルスルフィド-1,4-フェニレン)；主鎖中にC-N結合を有するポリマー、例えばポリイミン、ポリイソシアナイド、ポリエーテルイミン、ポリエーテルイミド、ポリ(トリフルオロメチル)ビス(フタルイミド)フェニル、ポリアニリン、ポリアラミド、ポリアミド、ポリヒドラジド、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアゾール、ポリアゾールエーテルケトン、ポリウレア、ポリアジン；液晶ポリマー、特にベクトラ(Vectra)；および無機ポリマー、例えばポリシラン、ポリカルボシラン、ポリシロキサン、ポリケイ酸、ポリシリケート、シリコーン、ポリホスファゼンおよびポリチアジルが挙げられる。

【0101】

性能特性をさらに改良するために、さらに充填剤を膜に添加することができ、特に、プロトン伝導性充填剤、およびさらなる酸を添加することができる。該添加は、例えば工程A)、工程B)、工程C)および/または工程D)で行うことができる。これらの添加剤は、もしそれらが液体であれば、工程D)による重合後に添加することもできる。

プロトン伝導性充填剤の限定されない例は：

CsHSO_4 、 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 、 LiHSO_4 、 NaHSO_4 、 KHSO_4 、 RbSO_4 、 $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 のような硫酸塩、

$\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 KH_2PO_4 、 NaH_2PO_4 、 LiH_2PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 CsH_2PO_4 、 CaHPO_4 、 MgHPO_4 、 HSbP_2O_8 、 $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ 、 $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$ のようなリン

酸塩、

$H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ ($n=21 \sim 29$)、 $H_3SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ ($n=21 \sim 29$)、 H_xWO_3 、 $HSbWO_6$ 、 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 、 $H_2Sb_4O_{11}$ 、 $HTaWO_6$ 、 $HNbO_3$ 、 $HTiNbO_5$ 、 $HTiTao_5$ 、 $HSbTeO_6$ 、 $H_5Ti_4O_9$ 、 $HSbO_3$ 、 H_2MoO_4 のようなポリ酸、

$(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ 、 UO_2AsO_4 、 $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ 、 KH_2AsO_4 、 $Cs_3H(SeO_4)_2$ 、 $Rb_3H(SeO_4)_2$ のようなセレン化物およびヒ化物、

Al_2O_3 、 Sb_2O_5 、 ThO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 MoO_3 のような酸化物、

ゼオライト、ゼオライト (NH_4^+)、シートシリケート、フレイムワークシリケート、 10

H-ナトロライト、H-モルデナイト、 NH_4 -アナルシン、 NH_4 -ソーダライト、 NH_4 -ガレート、H-モンモリロナイトのようなシリケート、

$HClO_4$ 、 SbF_5 のような酸、

カーバイド、特に SiC 、 Si_3N_4 、繊維、特にガラス繊維、ガラス粉末および／またはポリマー繊維（好ましくはポリアゾール系）のような充填剤である。

【0102】

これらの添加剤は、プロトン伝導性ポリマー膜に通常的量で加えることができるが、その場合、高い伝導性、長い寿命および高い機械的安定性のような膜の正の特性が、非常に多くの添加剤を添加することによって余りにも大きく影響されるべきではない。一般に、工程D) による重合後の膜は、80重量%以下、好ましくは50重量%以下、より好ましくは20重量%以下の添加剤を含む。 20

【0103】

該膜は、さらに、ペルフルオロ化スルホン酸添加剤（好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.2～15重量%、非常に好ましくは0.2～10重量%）を含むこともできる。これらの添加剤は、性能の改良、陰極近辺における酸素溶解性および酸素拡散の増加、およびリン酸およびリン酸塩の白金への吸着の減少に導く。(Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J., Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902およびPerfluorosulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell. Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl. D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90) 30

【0104】

ペルスルホン化添加剤の限定されない例は、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸アンモニウム、ペルフルオロヘキサンスルホン酸カリウム、ペルフルオロヘキサンスルホン酸ナトリウム、ペルフルオロヘキサンスルホン酸リチウム、ペルフルオロヘキサンスルホン酸アンモニウム、ペルフルオロヘキサンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸カリウム、ノナフルオロブタンスルホン酸ナトリウム、ノナフルオロブタンスルホン酸リチウム、ノナフルオロブタンスルホン酸アンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸セシウム、ペルフルオロヘキサスルホン酸トリエチルアンモニウム、ペルフルオロスルホイミドおよびナフィオンである。 40

【0105】

シート状構造体は、ポリマーフィルム製造に関する技術として知られた自体公知の方法 50

(キャストリング、スプレイイング、ナイフコーティング、押出)によって工程B)に従って形成される。従って、混合物はシート状構造体を形成するのに適している。該混合物は、従って、溶液または懸濁液とすることができ、低溶解性の成分の分率は、シート状構造体が形成できるような量に限定される。適当な支持体は、該条件下で不活性ということができる全ての支持体である。これらの支持体は、特にポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリヘキサフルオロプロピレン、PTFEとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド (PPS) およびポリプロピレン (PP) のフィルムを含む。

【0106】

粘度を調整するには、適切であれば、水および／または容易に蒸発できる有機溶媒を混合物に加えることができる。これによって、粘度が所望の値に調整され、膜の形成を容易に行うことができる。

シート状構造体の厚みは、一般に、15～2000 μm、好ましくは30～1500 μm、特に50～1200 μmの間であるが、これに限定されるものではない。

【0107】

ビニル含有スルホン酸および、存在する場合、ビニル含有ホスホン酸の工程D)における重合は、好ましくはラジカル重合によって行われる。ラジカルは熱的に、光化学的に、化学的および／または電気化学的に形成することができる。

【0108】

その例として、ラジカルを形成することができる少なくとも1つの物質を含む開始剤溶液を、溶液および／または分散液を工程B)に従って加熱した後、混合物に添加することができる。また、工程C)の後に得られたシート状構造体に開始剤を塗布することもできる。これは、先行技術として知られた自体公知の手段(例えば、スプレイイング、ディッピング等)によって行うことができる。

【0109】

就中、適当なラジカル形成剤はアゾ化合物、ペルオキシ化合物、ペルスルフェート化合物またはアゾアミジンを含む。限定されない例としては、ジベンゾイルペルオキシサイド、ジクメンペルオキシサイド、クメンヒドロペルオキシサイド、ジイソプロピルペルオキシジカルボネート、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカルボネート、過硫酸二カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル) (AIBN)、2, 2'-アゾビス(イソブタン酸アミジン)塩酸塩、ベンゾピナコール、ジベンジル誘導体、メチルエチレンケトンペルオキシサイド、1, 1-アゾビスシクロヘキサカルボニトリル、メチルエチルケトンペルオキシサイド、アセチルアセトンペルオキシサイド、ジラウリルペルオキシサイド、ジデカノイルペルオキシサイド、tert-ブチルペル-2-エチルヘキサノエート、ケトンペルオキシサイド、メチルイソブチルケトンペルオキシサイド、シクロヘキサノンペルオキシサイド、ジベンゾイルペルオキシサイド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2, 5-ジメチルヘキサン、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチルペルオキシイソブチレート、tert-ブチルペルオキシアセテート、ジクミルペルオキシサイド、1, 1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、クミルヒドロペルオキシサイド、tert-ブチルヒドロペルオキシサイド、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、およびVazo(登録商標)、例えばVazo V50(登録商標)およびVazo WS(登録商標)の名称でDuPontから入手できるラジカル形成剤を含む。

【0110】

加えて、照射下でラジカルを形成するラジカル形成剤を用いることができる。好ましい化合物としては、α, α-ジエトキシアセトフェノン (DEAP, Upjohn Corp 50

)、*n*-ブチルベンゾインエーテル (Tri g o n a l-14 (登録商標), AKZO) および 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (I g a c u r e 651 (登録商標)) および 1-ベンゾイルシクロヘキサノール (I g a c u r e 184 (登録商標))、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキサイド (I r g a c u r e 819 (登録商標)) および 1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル]-2-ヒドロキシ-2-フェニルプロパン-1-オン (I r g a c u r e 2959 (登録商標)) が挙げられ、その各々は C i b a G e i g y C o r p. から商業的に入手可能である。

(ビニル含有スルホン酸および、用いる場合、ビニル含有ホスホン酸の合計に対して) 0.0001~5重量%、特に0.01~3重量%のラジカル形成剤を添加するのが通常である。ラジカル形成剤の量は、所望の重合度に応じて変化させることができる。 10

【0111】

重合はIRまたはNIRの作用によっても行うこともできる (IR=赤外、すなわち、700nmを超える波長を有する光; NIR=近赤外、すなわち、約700~2000nmの範囲の波長、または約0.6~1.75eVの範囲のエネルギーを有する光)。

重合は、400nm未満の波長を有するUV光の作用によっても行うこともできる。この重合方法は自体公知であり、例えば、Hans Joerg Elias, Makromolekulare Chemie, 第5版, 第1巻, 492-511; D. R. Arnold, N. C. Baird, J. R. Bolton, J. C. D. Brand, P. W. M. Jacobs, P. de Mayo, W. R. Ware, Photochemistry-An Introduction, Academic Press, New York および M. K. Mishra, Radical Photopolymerization of Vinyl Monomers, J. Macromol. Sci. -Revs. Macromol. Chem. Phys. C22 (1982-1983) 409に記載されている。 20

【0112】

重合は、 β 、 γ および γ または電子線の作用によっても行うこともできる。本発明の1つの特別な実施態様によると、膜は1~300kGy、好ましくは3~200kGy、非常に好ましくは20~100kGyの範囲の放射線量で照射する。

【0113】

ビニル含有スルホン酸および、用いる場合には、ビニル含有ホスホン酸の工程D)における重合は、好ましくは室温(20℃)を超え、かつ200℃未満の温度、特に40℃~150℃の間、より好ましくは50℃~120℃の間の温度で行われる。重合は好ましくは、常圧の下で行われるが、圧力の作用の下で行うこともできる。重合は、シート状構造体を固化に導き、この固化は、マイクロ硬度を測定することによってモニターすることができる。重合によってもたらされる硬度の増加は、好ましくは、工程B)で得られたシート状構造体の硬度に対して少なくとも20%である。 30

【0114】

本発明の1つの特別な実施態様によると、膜は高い機械的安定性を有する。その大きさは、DIN 50539に従ったマイクロ硬度測定によって決定される膜の硬度によって与えられる。該測定では、膜を3mNまでの力にてビッカースダイヤモンドに20秒間にわたって継続的に暴露し、侵入深さを測定する。それによれば、室温における硬度は、少なくとも0.01 N/mm²、好ましくは少なくとも0.1 N/mm²、非常に好ましくは少なくとも1 N/mm²であるが、これに限定されるものではない。その後、力を3mNに5秒間一定に保持し、クリープを侵入深さから計算する。好ましい膜においては、これらの条件下でのクリープC_{HU} 0.003/20/5は、20%未満、好ましくは10%未満、非常に好ましくは5%未満である。マイクロ硬度測定によって決定された弾性率YHUは、少なくとも0.5MPa、特に少なくとも5MPa、非常に好ましくは少なくとも10MPaであるが、これに限定されるものではない。 40

【0115】

所望の重合度によって、重合後に得られるシート状構造体は、自己支持性膜である。重合度は好ましくは少なくとも2、特に少なくとも5、非常に好ましくは少なくとも30繰り返し単位、特に少なくとも50繰り返し単位、非常に特に好ましくは少なくとも100繰り返し単位である。この重合度は、GPC方法によって測定することができる分子量Mnの数値平均から決定される。分解を引き起こすことなく膜に存在するポリビニルスルホン酸を単離するという問題のため、この値は、溶媒なしに、かつポリマーの添加なしに、ビニル含有スルホン酸および、用いる場合には、ビニル含有ホスホン酸を重合することによって行われる試験から決定される。この場合、ビニル含有スルホン酸および、用いる場合には、ビニル含有ホスホン酸およびラジカル開始剤の分率は、膜の溶解後の比率と比較して一定に保持される。比較重合で達成される変換率は、使用されるビニル含有ホスホン酸および、用いる場合には、ビニル含有ホスホン酸に対して、好ましくは20%以上、特に40%以上、特に好ましくは75%以上である。

10

【0116】

工程D)における重合は、層の厚みの減少に繋がり得る。自己支持性膜の厚みは、好ましくは15~1000 μm 、より好ましくは20~500 μm 、特に30~250 μm の間である。

工程D)によって得られる膜は、好ましくは自己支持性である。すなわち、それは、損傷を起こさずに支持体から脱着させることができ、引き続いて、所望であれば、さらに直接加工することができる。

【0117】

工程D)による重合に続き、膜は熱的に、光化学的に、化学的および／または電気化学的に表面を架橋させることができる。膜表面のこの硬化は、膜の特性をさらに改良する。

20

【0118】

1つの特別な態様によると、膜は少なくとも150℃、好ましくは少なくとも200℃、特に好ましくは少なくとも250℃の温度まで加熱することができる。熱的架橋は、好ましくは酸素の存在下で行われる。この製造工程における酸素濃度は、通常、5~50容量%、好ましくは10~40容量%の範囲にあるが、これに限定されるものではない。

【0119】

架橋は、IRまたはNIR (IR=赤外、すなわち、700nmを超える波長を有する光; NIR=近赤外、すなわち、約700~2000nmの範囲の波長、または約0.6~1.75 eVの範囲のエネルギーを有する光) および／またはUV光の作用によっても行うことができる。さらなる方法は、 β 、 γ および／または電子線の照射を行うことである。この場合における放射線の量は好ましくは5~200 kGy、特に、10~100 kGyである。照射は、空气中または不活性ガス下で行うことができる。これによって、膜の使用特性、特にその耐久性が改善される。

30

架橋反応の時間は、所望の架橋度に応じて、広い範囲で変化させることができる。一般に、この反応時間は1秒~10時間の範囲、好ましくは1分~1時間であるが、これに限定されるものではない。

【0120】

本発明の1つの特別な実施態様によると、膜は、膜の全重量に対して、少なくとも3%、好ましくは少なくとも5%、より好ましくは少なくとも7重量%の(元素としての)リンを含む。リンの分率は、元素分析によって決定することができる。この目的では、膜を真空(1ミリバール)下で110℃で3時間乾燥する。

40

【0121】

本発明のポリマー膜は、今日までに知られたドーブしたポリマー膜と比較して、改良された材料特性を示す。それらは、特に、公知のドーブしてないポリマー膜と比較して、既に固有電導率を示す。これは、スルホン酸およびホスホン酸基を含有するポリマーを存在させることによって特に実現される。

【0122】

本発明の固有電導率は、70℃の温度にて少なくとも0.001 S/cm、好ましくは

50

少なくとも 10 mS/cm 、特に少なくとも 20 mS/cm である。これらの値を得るために、本発明の膜を加湿することができる。この目的では、例えば、エネルギー源として用いられる化合物、例えば、水素またはメタノールに、ある分率の水を供することができる。しかしながら、多くの場合、これらの電導率値を与えるのに反応によって生成した水で十分である。

【0123】

膜の全重量に対して、ポリビニルホスホン酸の重量分率が 10% を超えれば、膜は、一般には、 160°C の温度において少なくとも 1 mS/cm 、好ましくは少なくとも 3 mS/cm 、特に少なくとも 5 mS/cm 、特に好ましくは少なくとも 10 mS/cm の電導率を示す。これらの値は、加湿することなく達成される。

10

【0124】

比電導率は、白金電極（ワイア、 0.25 mm 直径）を用いてポテンシオスタティックモードにて4-極配置におけるインピーダンススペクトロスコピーによって測定される。集電電極の間の距離は 2 cm である。得られたスペクトルは、オーム抵抗およびキャパシターの平行な配置よりなる単純なモデルを用いて評価する。リン酸をドーブした膜の試料断面は、試料の取り付け直前に測定される。温度依存性を測定するには、測定セルをオープン中にて所望の温度とし、試料に直ぐに隣接した位置にある $\text{Pt}-100$ 熱電対によって調節される。温度が到達した後、測定を開始する前に、試料をその温度に 10 分間保持する。

【0125】

20

液体直接メタノール燃料電池において、 90°C 、 0.5 M メタノール溶液で作動する時のクロスオーバー電流密度は、好ましくは 100 mA/cm^2 未満、特に 70 mA/cm^2 未満、より好ましくは 50 mA/cm^2 未満、非常に好ましくは 10 mA/cm^2 未満である。ガス状直接メタノール燃料電池において、 160°C 、 2 M メタノール溶液にて作動する時のクロスオーバー電流密度は、好ましくは 100 mA/cm^2 未満、特に 50 mA/cm^2 未満、非常に好ましくは 10 mA/cm^2 未満である。

【0126】

クロスオーバー電流密度を測定するためには、陰極で放出される二酸化炭素の量を CO_2 センサーを用いて測定する。 CO_2 の量について得られた値を用いて、P. Zelenay, S. C. Thomas, S. Gottesfeld in S. Gottesfeld, T. F. Fuller "Proton Conducting Membrane Fuel Cells II" ESC Proc. Vol. 98-27 pp. 300-308 に記載されたようにクロスオーバー電流密度を計算する。

30

【0127】

本発明の本来的に電導性のポリマー膜の可能な使用分野としては、燃料電池、電気分解、キャパシターおよび蓄電池系における使用がある。それらの特性を考慮すると、ポリマー膜は、燃料電池、特に DMFC 燃料電池（直接メタノール燃料電池）で好ましく用いることができる。

【0128】

本発明は、本発明の少なくとも1つのポリマー膜を含む膜電極接合体を提供する。膜電極接合体は、例えば白金、ルテニウムまたはパラジウムのような触媒活性物質の量が低い場合でも高い性能を示す。このために、触媒的に活性な層を設けたガス拡散層を用いることができる。

40

ガス拡散層は、一般には電子電導性を呈する。通常、この目的では、電導性であって、酸抵抗性であるシート状構造体を使用される。そのような構造体は、例えば、炭素繊維ペーパー、黒鉛化炭素繊維ペーパー、炭素繊維ファブリック、黒鉛化炭素繊維ファブリックおよび／またはシート状構造体が含まれ、それらは、カーボンブラックを添加することにより電導性になっている。

【0129】

触媒的に活性な層は、触媒的に活性な物質を含む。そのような物質は貴金属、特に、白

50

金、パラジウム、ロジウム、イリジウムおよび／またはルテニウムを含む。これらの物質は、相互に合金の形態で用いることもできる。さらに、これらの物質は、例えば、Cr、Zr、Ni、Coおよび／またはTiのような非貴金属との合金として用いることができる。加えて、前記した貴金属および／または非貴金属の酸化物も用いることもできる。本発明の1つの特別な態様によると、触媒的に活性な化合物は、好ましくは1～1000nm、特に10～200nm、好ましくは20～100nmのサイズを持つ粒子の形態で用いられる。

【0130】

さらに、触媒的に活性な層は、汎用の添加剤を含んでもよい。これらには、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のようなフルオロポリマー、および表面活性物質を含む。 10

本発明の1つの特別な実施態様によると、少なくとも1つの貴金属および、場合によっては、1以上の支持体材料を含む触媒材料に対するフルオロポリマーの重量比は0.1よりも大きく、好ましくはこの比率は、0.2～0.6の範囲である。

【0131】

本発明の1つの特別な実施態様によると、触媒層1～1000μm、特に5～500μm、好ましくは10～300μmの範囲の厚みを有する。この数字は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて得ることができる顕微鏡写真で断面における層の厚みを測定することによって決定することができる平均数値を表わす。

【0132】

本発明の1つの特別な実施態様によると、触媒層の貴金属含有量は、0.1～10.0mg/cm²、好ましくは0.2～6.0mg/cm²、特に好ましくは0.3～3.0mg/cm²である。これらの数字は、シート状試料の元素分析によって決定することができる。 20

【0133】

膜電極接合体に関するさらなる情報については、技術文献、特に、特許出願W001/18894 A2、DE19509748、DE19509749、W000/26982、W092/15121およびDE19757492を参照する。膜電極接合体の構成および製造、および選択すべき電極、ガス拡散層および触媒に関する前記文献における開示も本明細書の一部である。

【0134】

もう1つの変法において、触媒的に活性な層を本発明の膜に塗布することができ、これは、ガス拡散層に連結することができる。 30

本発明の1つの変法において、膜は支持体上ではなく、その代わり、直接電極上に形成することができる。その結果、工程D)による処理はそれに対応して短縮することができるか、あるいは開始剤溶液の量を減らすことができる。というのは、膜が自己支持性である必要はもはやないからである。また、この種の膜および本発明のポリマー膜でコーティングした電極も本発明によって提供される。

【0135】

さらに、積層膜電極接合体中でビニル含有ホスホン酸およびビニル含有スルホン酸の重合を行うこともできる。そのためには、溶液を電極に塗布し、同じようにコーティングされた第2の電極と対置して2つをプレスする。引き続いて、積層膜電極接合体において重合を前記したごとく行う。 40

【0136】

コーティングは、2～500μm、好ましくは5～300μm、特に10～200μmの間の厚みを有する。これは、いわゆるミクロ燃料電池、特にミクロDMFC燃料電池での使用を可能とする。

この種のコーティングを持つ膜を、必要に応じて、本発明の少なくとも1つのポリマー膜を含む膜電極接合体に設置することができる。

【0137】

さらなる変法において、触媒的に活性な層を本発明の膜に塗布することができ、この層 50

をガス拡散層に連結することができる。その目的では、膜を工程 A) ～ D) に従って形成し、触媒を塗布する。1つの変法において、開始剤溶液に先立って、またはそれと共に、触媒を塗布することができる。また、これらの構造体も本発明によって提供される。

【0138】

加えて、工程 A) ～ D) に従い、既に触媒を含む支持体または支持体フィルムに膜を形成することができる。支持体または支持体フィルムの除去後、触媒は本発明の膜上に存在する。これらの構造体も本発明の主題である。

同様に、本発明の主題は、ポリアゾール系のさらなるポリマー膜、またはポリアゾール系の少なくとも1つのポリマーを含むポリマーブレンド膜と組み合わせた、少なくとも1つのコーティングされた電極および／または本発明の少なくとも1つのポリマー膜を含む膜電極接合体である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M8/10 C08J5/22		International Application No PCT/EP 03/08462
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 H01M C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/045085 A1 (FORMATO RICHARD M ET AL) 18 April 2002 (2002-04-18) paragraph '0047! paragraph '0059! - paragraph '0064! paragraph '0078! paragraph '0109! claims 1,11,12,27,34,35,37,38	1-24
A	US 4 075 093 A (WALCH AXEL ET AL) 21 February 1978 (1978-02-21) examples 1,4	1-24
--- -/--		
☒ 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 *I* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 3 November 2003		Date of mailing of the international search report 13/11/2003
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 Götz, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/08462

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 94450 A (STANFORD RES INST INT ; VENTURA SUSANNE C (US); NARANG SUBHASH (US)) 13 December 2001 (2001-12-13) page 2, line 8 -page 3, line 22 page 5, line 27 -page 6, line 4 page 6, line 27 -page 7, line 11 page 10, line 22 -page 12, line 2 -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08462

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002045085 A1	18-04-2002	US 6248469 B1	19-06-2001
		AU 2341500 A	01-05-2000
		CA 2342237 A1	20-04-2000
		EP 1116292 A2	18-07-2001
		JP 2003528420 T	24-09-2003
		WO 0022684 A2	20-04-2000
		AU 9210198 A	16-03-1999
		CA 2300934 A1	04-03-1999
		EP 1021296 A1	26-07-2000
		JP 2001514431 T	11-09-2001
		WO 9910165 A1	04-03-1999
US 4075093 A	21-02-1978	DE 2450670 A1	29-04-1976
		AT 345761 B	10-10-1978
		AT 805375 A	15-02-1978
		BE 834848 A1	16-02-1976
		FR 2288728 A1	21-05-1976
		GB 1494414 A	07-12-1977
		IE 41453 B1	02-01-1980
		IT 1039890 B	10-12-1979
		JP 51082218 A	19-07-1976
WO 0194450 A	13-12-2001	AU 6527801 A	17-12-2001
		CA 2415614 A1	13-12-2001
		CN 1439032 T	27-08-2003
		EP 1290068 A2	12-03-2003
		NO 20025701 A	27-01-2003
		WO 0194450 A2	13-12-2001
		US 2002127454 A1	12-09-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08462

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 H01M8/10 C08J5/22		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 H01M C08J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2002/045085 A1 (FORMATO RICHARD M ET AL) 18. April 2002 (2002-04-18) Absatz '0047! Absatz '0059! - Absatz '0064! Absatz '0078! Absatz '0109! Ansprüche 1,11,12,27,34,35,37,38	1-24
A	US 4 075 093 A (WALCH AXEL ET AL) 21. Februar 1978 (1978-02-21) Beispiele 1,4 --- -/--	1-24
☒ 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 3. November 2003		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 13/11/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 051 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Götz, H

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08462

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01 94450 A (STANFORD RES INST INT ;VENTURA SUSANNE C (US); NARANG SUBHASH (US)) 13. Dezember 2001 (2001-12-13) Seite 2, Zeile 8 -Seite 3, Zeile 22 Seite 5, Zeile 27 -Seite 6, Zeile 4 Seite 6, Zeile 27 -Seite 7, Zeile 11 Seite 10, Zeile 22 -Seite 12, Zeile 2 -----	1-24

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Akkordzeichen

PCT/EP 03/08462

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002045085 A1	18-04-2002	US 6248469 B1	19-06-2001
		AU 2341500 A	01-05-2000
		CA 2342237 A1	20-04-2000
		EP 1116292 A2	18-07-2001
		JP 2003528420 T	24-09-2003
		WO 0022684 A2	20-04-2000
		AU 9210198 A	16-03-1999
		CA 2300934 A1	04-03-1999
		EP 1021296 A1	26-07-2000
		JP 2001514431 T	11-09-2001
		WO 9910165 A1	04-03-1999
US 4075093 A	21-02-1978	DE 2450670 A1	29-04-1976
		AT 345761 B	10-10-1978
		AT 805375 A	15-02-1978
		BE 834848 A1	16-02-1976
		FR 2288728 A1	21-05-1976
		GB 1494414 A	07-12-1977
		IE 41453 B1	02-01-1980
		IT 1039890 B	10-12-1979
		JP 51082218 A	19-07-1976
WO 0194450 A	13-12-2001	AU 6527801 A	17-12-2001
		CA 2415614 A1	13-12-2001
		CN 1439032 T	27-08-2003
		EP 1290068 A2	12-03-2003
		NO 20025701 A	27-01-2003
		WO 0194450 A2	13-12-2001
		US 2002127454 A1	12-09-2002

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 8/02	H O 1 M 8/02	P 5 H O 2 6
H O 1 M 8/10	H O 1 M 8/10	
// C O 8 L 51:08	C O 8 L 51:08	

(72)発明者 カルンダン, ゴードン

アメリカ合衆国 0 7 0 6 0 ニュージャージー ノース プレインフィールド ロック アヴェ
ニュー 1 2 7 5

F ターム(参考) 4F071 AA39 AA58 AF01 AF02 AF03 AF36 FA05 FB01 FD01 FD02
4J011 PA97 PB40 PC02
4J026 AA59 AA61 AB37 BA08 FA05 GA06 GA07
4J043 QB41 QB51 RA51 RA52 RA53 SA08 SA81 SA82 TA02 TA12
TA47 TA53 TA61 TA62 ZA12 ZA15 ZB14
5G301 CA30 CD01 CE01
5H026 AA06 BB04 BB10 CX05 HH03 HH08