

(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2010-508619

(P2010-508619A)

(43) 公表日 平成22年3月18日(2010.3.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 8/02 (2006.01)</b>	HO 1 M 8/02 P	4 J 1 0 0
<b>HO 1 M 8/10 (2006.01)</b>	HO 1 M 8/10	5 G 3 0 1
<b>HO 1 B 1/06 (2006.01)</b>	HO 1 B 1/06 A	5 H 0 2 6
<b>HO 1 B 13/00 (2006.01)</b>	HO 1 B 13/00 Z	
<b>CO 8 F 30/02 (2006.01)</b>	CO 8 F 30/02	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願2008-537011 (P2008-537011)  
 (86) (22) 出願日 平成18年10月28日 (2006.10.28)  
 (85) 翻訳文提出日 平成20年6月26日 (2008.6.26)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/010388  
 (87) 国際公開番号 W02007/048636  
 (87) 国際公開日 平成19年5月3日 (2007.5.3)

(71) 出願人 507414328  
 ビーエーエスエフ、フューエル、セル、ゲ  
 ゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル  
 、ハフツング  
 ドイツ、65926、フランクフルト、ア  
 ム、マイン、インダストリーパーク、ヘキ  
 スト  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聡明  
 (72) 発明者 ウエンザル, エマー  
 ドイツ、55128、マインツ、ズエート  
 リング、387  
 (72) 発明者 ベラク, イェルク  
 ドイツ、55118、マインツ、ポプシュ  
 トラーセ、13アー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホスホン酸及び／又はスルホン酸基を含むポリマーを含む燃料電池用の膜、膜電極アセンブリ及びその燃料電池での使用法

(57) 【要約】

本発明は、スルホン酸及び／又はスルホン酸基を含むポリマーを含む燃料電池用の膜であって、スルホン酸及び／又はスルホン酸基を含むポリマーを、スルホン酸及び／又はスルホン酸基を含むモノマーと、疎水性モノマーと、の共重合によって得ることを特徴とする燃料電池用の膜に関する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ホスホン酸及び／又はスルホン酸基を含むポリマーを含む燃料電池用の膜であって、  
ホスホン酸及び／又はスルホン酸基を含むポリマーは、ホスホン酸及び／又はスルホン酸基を含むモノマーと、疎水性モノマーと、の共重合によって得られることを特徴とする燃料電池用の膜。

## 【請求項 2】

ホスホン酸及び／又はスルホン酸基を含むポリマーは、水に対して 10 g / L 未満の可溶性を有する請求項 1 に記載の膜。

## 【請求項 3】

ホスホン酸及び／又はスルホン酸基を含むモノマーの、疎水性モノマーに対する質量比は、10 : 1 ~ 1 : 10 の範囲である請求項 1 又は 2 に記載の膜。

## 【請求項 4】

ホスホン酸及び／又はスルホン酸基を含むポリマーは、ランダム共重合体、ブロック共重合体又はグラフト共重合体である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の膜。

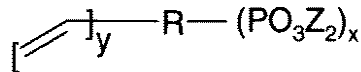
## 【請求項 5】

膜は、少なくとも 50 質量 % の、ホスホン酸及び／又はスルホン酸基を含み、ホスホン酸及び／又はスルホン酸基を含むモノマーと、疎水性モノマーと、の共重合によって得られる少なくとも 1 種のポリマーを含む請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の膜。

## 【請求項 6】

ホスホン酸及び／又はスルホン酸基を含むポリマーを製造するために、下式：

## 【化 1】



[但し、R が結合、2 価の C 1 - C 15 アルキレン基、2 価の C 1 - C 15 アルキレンオキシ基、例えばエチレンオキシ基、又は 2 価の C 5 - C 20 アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub> で置換しても良く、

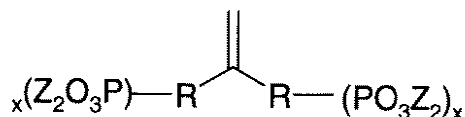
Z が相互に独立して、水素、C 1 - C 15 アルキル基、C 1 - C 15 アルコキシ基、エチレンオキシ基又は C 5 - C 20 アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、-CN で置換しても良く、

x が整数の 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 を表し、

y が整数の 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 を表す。]

及び／又は下式：

## 【化 2】



[但し、R が結合、2 価の C 1 - C 15 アルキレン基、2 価の C 1 - C 15 アルキレンオキシ基、例えばエチレンオキシ基、又は 2 価の C 5 - C 20 アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub> で置換しても良く、

Z が相互に独立して、水素、C 1 - C 15 アルキル基、C 1 - C 15 アルコキシ基、エチレンオキシ基又は C 5 - C 20 アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、-CN で置換しても良く、

10

20

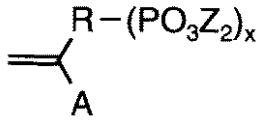
30

40

50

x が整数の 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 を表す。]、  
及び / 又は下式：

【化 3】



[但し、A が、式  $\text{COOR}^2$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{CONR}^2_2$ 、 $\text{OR}^2$  及び / 又は  $\text{R}^2$  {  $\text{R}^2$  が水素、C1 - C15 アルキル基、C1 - C15 アルコキシ基、エチレンオキシ基又は C5 - C20 アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、 $\text{COOZ}$ 、-CN、 $\text{NZ}_2$  で置換しても良い。} で表される基を表し、

10

R が結合、2 価の C1 - C15 アルキレン基、2 価の C1 - C15 アルキレンオキシ基、例えばエチレンオキシ基、又は 2 価の C5 - C20 アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、 $\text{COOZ}$ 、-CN、 $\text{NZ}_2$  で置換しても良く、

Z が相互に独立して、水素、C1 - C15 アルキル基、C1 - C15 アルコキシ基、エチレンオキシ基又は C5 - C20 アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、-CN で置換しても良く、

20

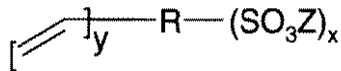
x が整数の 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 を表す。]

で表されるホスホン酸基を含む少なくとも 1 種のモノマーを使用する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の高分子膜。

【請求項 7】

ホスホン酸及び / 又はスルホン酸基を含むポリマーを製造するために、下式：

【化 4】



30

[但し、R が結合、2 価の C1 - C15 アルキレン基、2 価の C1 - C15 アルキレンオキシ基、例えばエチレンオキシ基、又は 2 価の C5 - C20 アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、 $\text{COOZ}$ 、-CN、 $\text{NZ}_2$  で置換しても良く、

Z が相互に独立して、水素、C1 - C15 アルキル基、C1 - C15 アルコキシ基、エチレンオキシ基又は C5 - C20 アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、-CN で置換しても良く、

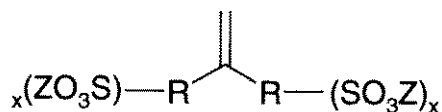
x が整数の 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 を表し、

y が整数の 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 を表す。]、

及び / 又は下式：

40

【化 5】



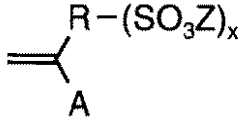
[但し、R が結合、2 価の C1 - C15 アルキレン基、2 価の C1 - C15 アルキレンオキシ基、例えばエチレンオキシ基、又は 2 価の C5 - C20 アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、 $\text{COOZ}$ 、-CN、 $\text{NZ}_2$  で置換しても良く、

50

Zが相互に独立して、水素、C1 - C15アルキル基、C1 - C15アルコキシ基、エチレンオキシ基又はC5 - C20アリアル若しくはヘテロアリアル基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、-CNで置換しても良く、

xが整数の1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10を表す。]、及び/又は下式：

【化6】



10

[但し、Aが、式COOR<sup>2</sup>、CN、CONR<sup>2</sup><sub>2</sub>、OR<sup>2</sup>及び/又はR<sup>2</sup>{R<sup>2</sup>が水素、C1 - C15アルキル基、C1 - C15アルコキシ基、エチレンオキシ基又はC5 - C20アリアル若しくはヘテロアリアル基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub>で置換しても良い。}で表される基を表し、

Rが結合、2価のC1 - C15アルキレン基、2価のC1 - C15アルキレンオキシ基、例えばエチレンオキシ基、又は2価のC5 - C20アリアル若しくはヘテロアリアル基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub>で置換しても良く、

20

Zが相互に独立して、水素、C1 - C15アルキル基、C1 - C15アルコキシ基、エチレンオキシ基又はC5 - C20アリアル若しくはヘテロアリアル基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、-CNで置換しても良く、

xが整数の1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10を表す。]

で表されるスルホン酸基を含む少なくとも1種のモノマーを使用する請求項1~5のいずれか1項に記載の高分子膜。

【請求項8】

ホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含むポリマーを製造するために、以下のモノマー：

1 - アルケン、例えばエチレン、1, 1 - ジフェニルエチレン、プロペン、2 - メチルプロペン、1 - ブテン、2, 3 - ジメチル - 1 - ブテン、3, 3 - ジメチル - 1 - ブテン、2 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、2 - ブテン、2, 3 - ジメチル - 2 - ブテン、ヘキセン - 1、ヘプテン - 1；

30

分岐アルケン、例えばビニルシクロヘキサン、3, 3 - ジメチル - 1 - プロペン、3 - メチル - 1 - ジイソブチレン、4 - メチルペンテン - 1；

アセチレンモノマー、例えばアセチレン、ジフェニルアセチレン、フェニルアセチレン；

ハロゲン化ビニル、例えばフッ化ビニル、ヨウ化ビニル、塩化ビニル、例えば1 - クロロエチレン、1, 1 - ジクロロエチレン、1, 2 - ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、臭化ビニル、例えばトリプロモエチレン、2 - ジプロモエチレン、テトラプロモエチレン、テトラフルオロエチレン、テトラヨードエチレン、1 - クロロプロペン、2 - クロロプロペン、1, 1 - ジクロロプロペン、1, 2 - ジクロロプロペン、1, 1, 2 - トリクロロプロペン、1, 2, 3 - トリクロロプロペン、3, 3, 3 - トリクロロプロペン、1 - プロモプロペン、2 - プロモプロペン、4 - プロモ - 1 - ブテン；

40

アクリルモノマー、例えばアクロレイン、1 - クロロアクロレイン、2 - メチルアクリルアミド、アクリロニトリル；

ビニルエーテルモノマー、例えばビニルブチルエーテル、ビニルエーテル、フッ化ビニル、ヨウ化ビニル、ビニルイソアミルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルイソプロピルエーテル、ビニルエチルエー

50

テル；

ビニルエステル、例えば酢酸ビニル；

ビニルスルフィド；メチルイソプロペニルケトン；1，2 - エポキシプロペン；

スチレンモノマー、例えばスチレン、側鎖に1個のアルキル置換基を有する置換スチレン、例えば - メチルスチレン及び - エチルスチレン、環に1個のアルキル置換基を有する置換スチレン、例えば1 - メチルスチレン、ビニルトルエン及びp - メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、例えばモノクロロスチレン、例えば1 - クロロスチレン、2 - クロロスチレン、m - クロロスチレン、p - クロロスチレン、ジクロロスチレン、モノプロモスチレン、例えば2 - プロモスチレン、p - プロモスチレン、トリプロモスチレン、テトラプロモスチレン、m - フルオロスチレン及びo - フルオロスチレン、m - メトキシスチレン、o - メトキシスチレン、p - メトキシスチレン、2 - ニトロスチレン；

複素環式ビニル化合物、例えば2 - ビニルピリジン、3 - ビニルピリジン、2 - メチル - 5 - ビニルピリジン、3 - エチル - 4 - ビニルピリジン、2，3 - ジメチル - 5 - ビニルピリジン、ビニルピリミジン、ビニルペリジン、9 - ビニルカルバゾール、3 - ビニルカルバゾール、4 - ビニルカルバゾール、1 - ビニルイミダゾール、2 - メチル - 1 - ビニルイミダゾール、N - ビニルピロリドン、2 - ビニルピロリドン、N - ビニルピロリジン、3 - ビニルピロリジン、N - ビニルカプロラクタム、N - ビニルブチロラクタム、ビニルオキサラン、ビニルフラン、ビニルチオフェン、ビニルチオラン、ビニルチアゾール及びハロゲン化ビニルチアゾール、ビニルオキサゾール及びハロゲン化ビニルオキサゾール；

ビニル及びイソプレニルエーテル；

マレイン酸モノマー、例えばマレイン酸、ジヒドロキシマレイン酸、無水マレイン酸、無水メチルマレイン酸、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジフェニル、マレイミド及びメチルマレイミド；

フマル酸モノマー、例えばフマル酸、ジメチルフマル酸、フマル酸ジイソブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル；並びに

(メタ)アクリレート、

からなる群から選択される少なくとも1種の疎水性ポリマーを使用する請求項1～7のいずれか1項に記載の高分子膜。

【請求項9】

高分子膜は、ホスホン酸基を含むポリマーと異なる少なくとも1種のポリマー(B)を含む請求項1～8のいずれか1項に記載の高分子膜。

【請求項10】

ホスホン酸基及び/又はスルホン酸基を含むポリマーは、熱により、光化学的に、化学的に及び/又は電気化学的に架橋される請求項1～9のいずれか1項に記載の高分子膜。

【請求項11】

ホスホン酸基及び/又はスルホン酸基を含むポリマーを製造するために、架橋モノマーを使用する請求項9に記載の高分子膜。

【請求項12】

高分子膜は、15～1000µmの範囲の厚さを有する請求項1～11のいずれか1項に記載の高分子膜。

【請求項13】

高分子膜は、加湿することなく160の条件下で測定して、少なくとも1mSの伝導性を有する請求項1～12のいずれか1項に記載の高分子膜。

【請求項14】

ホスホン酸基及び/又はスルホン酸基を有するポリマーは、少なくとも3000g/molの質量平均分子量を有する請求項1～13のいずれか1項に記載の高分子膜。

【請求項15】

以下の工程：

A) 疎水性モノマーと、ホスホン酸基及び/又はスルホン酸基を含むモノマーと、を含

10

20

30

40

50

む組成物を調製する工程と、

B) 工程 A) に従って得られる組成物を使用して、層を支持体に施す工程と、

C) 工程 B) に従って得られる平坦な構造物に存在するモノマーを重合する工程と、  
を含む、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の高分子膜の製造方法。

【請求項 16】

以下の工程：

I) 疎水性モノマーと、ホスホン酸基及び / 又はスルホン酸基を含むモノマーと、を含む液体で高分子フィルムを膨張させる工程と、

II) 工程 I) で高分子フィルムに導入されたモノマーの少なくとも一部を重合する工程と、

を含む、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の高分子膜の製造方法。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 種の膜を含む膜電極アセンブリ。

【請求項 18】

請求項 17 に記載の 1 つ以上の膜電極アセンブリを含む燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホスホン酸及び / 又はスルホン酸基を含むポリマーを含む燃料電池用の膜、膜電極アセンブリ及びその燃料電池での使用法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在のポリマー電解質膜 (PEM) 燃料電池において、スルホン酸変性ポリマーが主として用いられている (例、デュポン社の Nafion)。かかる膜の、水分含有量に応じて異なる導電メカニズムに起因し、かかる膜が設けられた燃料電池は、80 ~ 100 までの温度条件下で作動され得るだけである。かかる膜は、高温条件下で乾燥すると、膜の耐性が急激に増大し、そして燃料電池が電気エネルギーをほぼ供給することができない。

【0003】

更に、例えば、アルカリ性ポリマー及び強酸の複合体を有するポリマー電解質膜が開発された。例えば、WO 96 / 13872 及び対応の US - PS 5525436 は、プロトン伝導性ポリマー電解質膜の製造方法であって、アルカリ性ポリマー、例えばポリベンズイミダゾールを、強酸、例えばリン酸、硫酸等で処理する製造方法を記載している。

【0004】

従来技術で知られているアルカリ性の高分子膜において、必要とされるプロトン伝導性を達成するために用いられる鉱酸 (主として濃リン酸) が添加され、その後、ポリアゾール膜を形成するのが一般的である。これにより、ポリマーは、高濃縮リン酸からなる電解質の支持体として働く。この方法において、高分子膜は、他の必須の機能を満足し、特に、かかる高分子膜は、高い機械安定性を示し、そして燃料用のセパレータとして働く必要がある。

【0005】

リン酸でドーブ処理される上記の膜の主な利点は、かかるポリマー電解質膜が用いられる燃料電池を、その他の方法で必要な燃料の加湿なしに 100 を超える温度条件下で作動させることが可能であるということである。これは、いわゆるグロッタス機構を介して更に水を加えることなくプロトンを輸送可能とするためのリン酸の性質に起因している (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641頁)。

【0006】

燃料電池システムの他の利点は、100 を超える温度条件下での作動の可能性によって達成される。一方、気体の不純物、例えば CO に対する Pt 触媒の感度は、実質的に低

10

20

30

40

50

減される。COは、炭素含有化合物、例えば天然ガス、メタノール又はベンジンから得られる水素リッチな気体の改質における副生成物としてか、或いはメタノールの直接酸化における中間生成物として形成される。一般的に、燃料におけるCO含有量を、 $< 100$ の温度条件下で $100\text{ ppm}$ 未満に低下させる必要がある。しかしながら、 $150 \sim 200$ の範囲の温度条件下では、 $10000\text{ ppm}$ 以上を許容することも可能である(N. J. Bjerrum等著., Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31, 773-779頁)。これにより、上流側の改質工程を実質的に簡単にすることから、燃料電池システム全体のコストを低減する。

【0007】

燃料電池の顕著な利点は、電気化学反応において、燃料のエネルギーを電気エネルギーと熱に直接的に変換するという点である。かかる過程において、水を反応生成物としてカソードに形成する。また、熱についても、副生成物として電気化学反応において生成される。電気モータの作用の力だけを利用する用途、例えば自動車での用途において、又は電池システムの多用途の交換部品として、反応で生成される熱の一部を放散させて、システムの過熱を防ぐ必要がある。そして、燃料電池システムの電気効率全体を更に低減させる追加のエネルギー消費装置を、冷却に必要とする。固定の用途、例えば電気及び熱を集中又は分散して生成する場合、現在の技術、例えば熱交換機によって熱を効率的に使用することが可能である。これにより、高温が、効率の増大に使用される。作動温度が $100$ より高く、そして周囲温度と作動温度との温度差が高い場合、膜の加湿に起因して $100$ 未満で作動させる必要がある燃料電池と比較して、例えば小型の冷却面を使用し、そして追加の装置を省略して、燃料電池システムをより効率的に冷却することが可能であろう。

【0008】

【特許文献1】WO 96 / 13872

【特許文献2】US - PS 5525436

【非特許文献1】Chem. Mater. 1996, 8, 610-641頁

【非特許文献2】Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31, 773-779頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記の利点とは別に、かかる燃料電池システムは、課題についても有している。例えば、リン酸でドーブ処理される膜の耐久性は、比較的限定される。この場合、耐用年数は、特に $100$ 未満、例えば $80$ で燃料電池を作動することによって相当に低減される。しかしながら、これに関して、燃料電池を起動し、そして止める場合、電池をかかるときの温度条件下で作動させる必要があるということに留意すべきである。

【0010】

更に、リン酸でドーブ処理される膜の製造は、比較的高価である。なぜなら、ポリマーを最初に形成し、次に、溶剤を用いて膜に型どるのが一般的だからである。最終工程での膜の乾燥後、酸でドーブ処理する。従って、以前から知られている高分子膜は、公知の乾燥方法によって完全に除去され得ない高い含有量のジメチルアセトアミド(DMAc)を有する。

【0011】

更に、公知の膜の性能、例えば伝導性を、更に改良する必要がある。

【0012】

更に、高い伝導性を有する公知の高温膜の耐久性を、更に改良する必要がある。

【0013】

更に、極めて多量の触媒活性物質を使用して、膜電極アッセンブリを得る。

【0014】

従って、本発明の目的は、上述した課題を解決する新規なポリマー電解質膜を提供することにある。特に、本発明の膜を安価で且つ簡単な方法で製造することが可能である必要

10

20

30

40

50

がある。

【0015】

更に、その結果として、本発明の目的は、広範な温度に対して高い性能、特に高い伝導性を示すポリマー電解質膜を提供することにある。これに関して、伝導性は、特に高温条件下で、追加の加湿無しに達成される必要がある。これに関して、膜は、特に高い出力密度を提供可能である膜電極アッセンブリに更に加工することに適している。更に、本発明の膜によって得られる膜電極アッセンブリは、特に高い耐久性、特に高い出力密度の条件下で長い耐用年数を有する必要がある。

【0016】

更に、その結果として、本発明の目的は、触媒活性物質、例えば白金、ルテニウム又はパラジウムの極めて低含有量の条件下であっても、高い性能を有する膜電極アッセンブリに変形され得る膜を提供することにある。

10

【0017】

本発明の他の目的は、膜電極アッセンブリに押し込まれ得る膜を提供することであり、そして燃料電池を、低い化学量論で、ガス流が殆ど無いか、及び/又は低過剰圧力及び高い出力密度にて作動させることが可能である。

【0018】

更に、燃料電池の耐用年数を大幅に短縮することなく20 未満で且つ120 を超える作動温度範囲を延ばすことが可能である必要がある。

【課題を解決するための手段】

20

【0019】

上記の目的は、ホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含むポリマーを含み、請求項1における全ての特徴を有する燃料電池用の膜によって達成される。

【0020】

本発明の目的は、ホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含むポリマーを含む燃料電池用の膜であって、ホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含むポリマーは、ホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含むモノマーと、疎水性モノマーと、の共重合によって得られることを特徴とする燃料電池用の膜である。

【0021】

本発明の膜は、広範な温度に対して、更に加湿することなく達成され得る高い伝導性を示す。

30

【0022】

更に、本発明の膜は、簡単な方法で且つ安価に製造され得る。これにより、特に、多量の高価な溶剤、例えばジメチルアセトアミド、又はリン酸による複雑な工程を省略することが可能である。

【0023】

更に、かかる膜は、驚くべき長い耐用年数を示す。更に、本発明の膜が設けられた燃料電池は、低温、例えば80 の条件下で作動され得るが、これにより、燃料電池の耐用年数を大幅に低減することはない。

【0024】

更に、膜を、特に高い電流密度を供給可能な膜電極アッセンブリに更に加工することが可能である。このようにして得られる膜電極アッセンブリは、特に高い耐久性、特に、高い電流密度での長い耐用年数を有する。

40

【0025】

更に、本発明の膜を、極めて低含有量の触媒活性物質、例えば白金、ルテニウム又はパラジウムの条件下であっても高い性能を有する膜電極アッセンブリに変形することが可能である。

【0026】

本発明の高分子膜は、ホスホン酸基を含むモノマー及び/又はスルホン酸基を含むモノマーの重合によって得ることが可能であり、ホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含むポ

50

リマーを含む。

【0027】

ホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含むポリマーは、ホスホン酸基を含むモノマーから誘導される繰り返し単位を有していても良いが、ポリマーは、スルホン酸基を含むモノマーから誘導される繰り返し単位を有していない。更に、ホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含むポリマーは、スルホン酸基を含むモノマーから誘導される繰り返し単位を有していても良いが、ポリマーは、ホスホン酸基を含むモノマーから誘導される繰り返し単位を有していない。

【0028】

更に、ホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含むポリマーは、ホスホン酸基を含むモノマーから誘導される繰り返し単位と、スルホン酸基を含むモノマーから誘導される繰り返し単位を有していても良い。これに関して、ホスホン酸基を含むモノマーから誘導される繰り返し単位を有し、ホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含むポリマーが好ましい。

10

【0029】

ホスホン酸基を含むモノマーは、当業者に知られている。かかるモノマーは、少なくとも1個の炭素-炭素二重結合と、少なくとも1個のホスホン酸基と、を有する化合物である。炭素-炭素二重結合を形成する2個の炭素原子は、少なくとも2個、好ましくは3個の、かかる二重結合において重要ではない立体障害に至る基への結合を有するのが好ましい。このような基としては、特に、水素原子及びハロゲン原子、特にフッ素原子を挙げられる。本発明の場合、ホスホン酸基を含むポリマーは、ホスホン酸基を単独で含むモノマーの重合か、又はかかるモノマーと、他のモノマー及び/又は架橋剤との重合によって得られる重合生成物から得る。

20

【0030】

ホスホン酸基を含むモノマーは、1、2、3個又はそれ以上の炭素-炭素二重結合を含んでいても良い。更に、ホスホン酸基を含むモノマーは、1、2、3個又はそれ以上のホスホン酸基を含むことが可能である。

【0031】

一般に、ホスホン酸基を含むモノマーは、2~20個、好ましくは2~10個の炭素原子を含む。

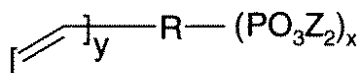
【0032】

ホスホン酸基を含むモノマーは、下式：

30

【0033】

【化1】



【0034】

[但し、Rが結合(価標)、2価のC1-C15アルキレン基、2価のC1-C15アルキレンオキシ基、例えばエチレンオキシ基、又は2価のC5-C20アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub>で置換しても良く、

40

Zが相互に独立して、水素、C1-C15アルキル基、C1-C15アルコキシ基、エチレンオキシ基又はC5-C20アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、-CNで置換しても良く、

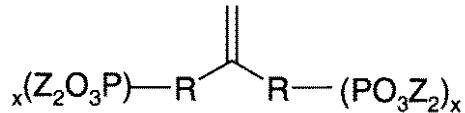
xが整数の1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10を表し、

yが整数の1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10を表す。]

で表され、及び/又は下式：

【0035】

## 【化2】



## 【0036】

[但し、Rが結合、2価のC1-C15アルキレン基、2価のC1-C15アルキレンオキシ基、例えばエチレンオキシ基、又は2価のC5-C20アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub>で置換しても良く、

10

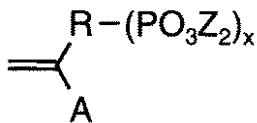
Zが相互に独立して、水素、C1-C15アルキル基、C1-C15アルコキシ基、エチレンオキシ基又はC5-C20アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、-CNで置換しても良く、

xが整数の1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10を表す。]

で表され、及び/又は下式：

## 【0037】

## 【化3】



20

## 【0038】

[但し、Aが、式COOR<sup>2</sup>、CN、CONR<sup>2</sup><sub>2</sub>、OR<sup>2</sup>及び/又はR<sup>2</sup>{R<sup>2</sup>が水素、C1-C15アルキル基、C1-C15アルコキシ基、エチレンオキシ基又はC5-C20アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub>で置換しても良い。}で表される基を表し、

Rが結合、2価のC1-C15アルキレン基、2価のC1-C15アルキレンオキシ基、例えばエチレンオキシ基、又は2価のC5-C20アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub>で置換しても良く、

30

Zが相互に独立して、水素、C1-C15アルキル基、C1-C15アルコキシ基、エチレンオキシ基又はC5-C20アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、-CNで置換しても良く、

xが整数の1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10を表す。]

で表される化合物であるのが好ましい。

## 【0039】

ホスホン酸基を含む好ましいモノマーは、特に、ホスホン酸基を有するアルケン、例えばエテンホスホン酸、プロペンホスホン酸、ブテンホスホン酸；ホスホン酸基を有するアクリル酸化合物及び/又はメタクリル酸化合物、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酸、2-ホスホノメチルメタクリル酸アミド及び2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンホスホン酸を含む。

40

## 【0040】

市販のビニルホスホン酸(エテンホスホン酸)、例えば、Aldrich社又はClariant GmbH製のビニルホスホン酸を使用するのが特に好ましい。好ましいビニルホスホン酸は、70%を超え、特に90%を超え、特に好ましくは97%を超える純度を有する。

## 【0041】

50

更に、ホスホン酸基を含むモノマーは、誘導体の形で用いられても良く、これを、次に、酸に転化可能であるが、酸への転化は、重合状態で生じる場合もある。かかる誘導体としては、特に、ホスホン酸基を含むモノマーの塩、エステル、アミド及びハロゲン化物を含む。

## 【0042】

スルホン酸基を含むモノマーは、当業者に知られている。かかるモノマーは、少なくとも1個の炭素-炭素二重結合と、少なくとも1個のスルホン酸基と、を有する化合物である。炭素-炭素二重結合を形成する2個の炭素原子は、少なくとも2個、好ましくは3個の、かかる二重結合において重要ではない立体障害に至る基への結合を有するのが好ましい。このような基としては、特に、水素原子及びハロゲン原子、特にフッ素原子を挙げられる。本発明の場合、スルホン酸基を含むポリマーは、スルホン酸基を単独で含むモノマーの重合か、又はかかるモノマーと、他のモノマー及び/又は架橋剤との重合によって得られる重合生成物から得る。

10

## 【0043】

スルホン酸基を含むモノマーは、1、2、3個又はそれ以上の炭素-炭素二重結合を含んでいても良い。更に、スルホン酸基を含むモノマーは、1、2、3個又はそれ以上のスルホン酸基を含むことが可能である。

## 【0044】

一般に、スルホン酸基を含むモノマーは、2~20個、好ましくは2~10個の炭素原子を含む。

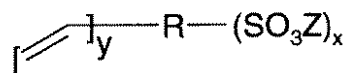
20

## 【0045】

スルホン酸基を含むモノマーは、下式：

## 【0046】

## 【化4】



## 【0047】

30

[但し、Rが結合、2価のC1-C15アルキレン基、2価のC1-C15アルキレンオキシ基、例えばエチレンオキシ基、又は2価のC5-C20アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub>で置換しても良く、

Zが相互に独立して、水素、C1-C15アルキル基、C1-C15アルコキシ基、エチレンオキシ基又はC5-C20アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、-CNで置換しても良く、

xが整数の1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10を表し、

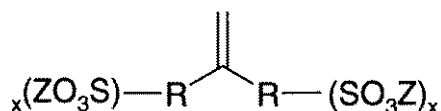
yが整数の1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10を表す。]

で表され、及び/又は下式：

40

## 【0048】

## 【化5】



## 【0049】

[但し、Rが結合、2価のC1-C15アルキレン基、2価のC1-C15アルキレンオキシ基、例えばエチレンオキシ基、又は2価のC5-C20アリール若しくはヘテロアリ

50

ール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub>で置換しても良く、

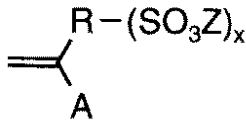
Zが相互に独立して、水素、C1-C15アルキル基、C1-C15アルコキシ基、エチレンオキシ基又はC5-C20アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、-CNで置換しても良く、

xが整数の1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10を表す。]

で表され、及び/又は下式：

【0050】

【化6】



10

【0051】

[但し、Aが、式COOR<sup>2</sup>、CN、CONR<sup>2</sup><sub>2</sub>、OR<sup>2</sup>及び/又はR<sup>2</sup>{R<sup>2</sup>が水素、C1-C15アルキル基、C1-C15アルコキシ基、エチレンオキシ基又はC5-C20アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub>で置換しても良い。}で表される基を表し、

20

Rが結合、2価のC1-C15アルキレン基、2価のC1-C15アルキレンオキシ基、例えばエチレンオキシ基、又は2価のC5-C20アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、COOZ、-CN、NZ<sub>2</sub>で置換しても良く、

Zが相互に独立して、水素、C1-C15アルキル基、C1-C15アルコキシ基、エチレンオキシ基又はC5-C20アリール若しくはヘテロアリール基を表し、且つ上述の基それ自体を、ハロゲン、-OH、-CNで置換しても良く、

xが整数の1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10を表す。]

で表される化合物であるのが好ましい。

【0052】

30

スルホン酸基を含む好ましいモノマーは、特に、スルホン酸基を有するアルケン、例えばエテンスルホン酸、プロペンスルホン酸、ブテンスルホン酸；スルホン酸基を有するアクリル酸化合物及び/又はメタクリル酸化合物、例えば2-スルホノメチルアクリル酸、2-スルホノメチルメタクリル酸、2-スルホノメチルアクリル酸アミド、2-スルホノメチルメタクリル酸アミド及び2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸を含む。

【0053】

市販のビニルスルホン酸(エテンスルホン酸)、例えば、Aldrich社又はClariant GmbH製のビニルスルホン酸を使用するのが特に好ましい。好ましいビニルスルホン酸は、70%を超え、特に90%を超え、特に好ましくは97%を超える純度を有する。

40

【0054】

更に、スルホン酸基を含むモノマーは、誘導体の形で用いられても良く、これを、次に、酸に転化可能であるが、酸への転化は、重合状態で生じる場合もある。かかる誘導体としては、特に、スルホン酸基を含むモノマーの塩、エステル、アミド及びハロゲン化物を含む。

【0055】

本発明の特定の実施形態によると、ホスホン酸基を含むモノマーに対するスルホン酸基を含むモノマーの質量比は、100:1~1:100の範囲、好ましくは10:1~1:10の範囲、特に好ましくは2:1~1:2の範囲であっても良い。

50

## 【 0 0 5 6 】

本発明により使用され得る疎水性モノマーは、それ自体当業者に知られている。疎水性モノマーは、25 の条件下で、水に対して、5 g / L 以下、好ましくは 1 g / L 以下の可溶性を有するモノマーと定義されるが、上述したスルホン酸基を含むモノマー及びホスホン酸基を含むモノマーと異なる。かかるモノマーは、上述したスルホン酸基を含むモノマー及び/又はホスホン酸基を含むモノマーと共重合され得る。

## 【 0 0 5 7 】

このようなモノマーとしては、特に、

1 - アルケン、例えばエチレン、1, 1 - ジフェニルエチレン、プロペン、2 - メチルプロペン、1 - ブテン、2, 3 - ジメチル - 1 - ブテン、3, 3 - ジメチル - 1 - ブテン、2 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、2 - ブテン、2, 3 - ジメチル - 2 - ブテン、ヘキセン - 1、ヘプテン - 1；

分岐アルケン、例えばビニルシクロヘキサン、3, 3 - ジメチル - 1 - プロペン、3 - メチル - 1 - ジイソブチレン、4 - メチルペンテン - 1；

アセチレンモノマー、例えばアセチレン、ジフェニルアセチレン、フェニルアセチレン；

ハロゲン化ビニル、例えばフッ化ビニル、ヨウ化ビニル、塩化ビニル、例えば 1 - クロロエチレン、1, 1 - ジクロロエチレン、1, 2 - ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、臭化ビニル、例えばトリプロモエチレン、2 - ジプロモエチレン、テトラプロモエチレン、テトラフルオロエチレン、テトラヨードエチレン、1 - クロロプロペン、2 - クロロプロペン、1, 1 - ジクロロプロペン、1, 2 - ジクロロプロペン、1, 1, 2 - トリクロロプロペン、1, 2, 3 - トリクロロプロペン、3, 3, 3 - トリクロロプロペン、1 - プロモプロペン、2 - プロモプロペン、4 - プロモ - 1 - ブテン；

アクリル系モノマー、例えばアクロレイン、1 - クロロアクロレイン、2 - メチルアクリルアミド、アクリロニトリル；

ビニルエーテルモノマー、例えばビニルブチルエーテル、ビニルエーテル、フッ化ビニル、ヨウ化ビニル、ビニルイソアミルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルイソプロピルエーテル、ビニルエチルエーテル；

ビニルエステル、例えば酢酸ビニル；

ビニルスルフィド；メチルイソプロペニルケトン；1, 2 - エポキシプロペン；

スチレンモノマー、例えばスチレン、側鎖に 1 個のアルキル置換基を有する置換スチレン、例えば - メチルスチレン及び - エチルスチレン、環に 1 個のアルキル置換基を有する置換スチレン、例えば 1 - メチルスチレン、ビニルトルエン及び p - メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、例えばモノクロロスチレン、例えば 1 - クロロスチレン、2 - クロロスチレン、m - クロロスチレン、p - クロロスチレン、ジクロロスチレン、モノプロモスチレン、例えば 2 - プロモスチレン、p - プロモスチレン、トリプロモスチレン、テトラプロモスチレン、m - フルオロスチレン及び o - フルオロスチレン、m - メトキシスチレン、o - メトキシスチレン、p - メトキシスチレン、2 - ニトロスチレン；

複素環式ビニル化合物、例えば 2 - ビニルピリジン、3 - ビニルピリジン、2 - メチル - 5 - ビニルピリジン、3 - エチル - 4 - ビニルピリジン、2, 3 - ジメチル - 5 - ビニルピリジン、ビニルピリミジン、ビニルペリジン、9 - ビニルカルバゾール、3 - ビニルカルバゾール、4 - ビニルカルバゾール、1 - ビニルイミダゾール、2 - メチル - 1 - ビニルイミダゾール、N - ビニルピロリドン、2 - ビニルピロリドン、N - ビニルピロリジン、3 - ビニルピロリジン、N - ビニルカプロラクタム、N - ビニルブチロラクタム、ビニルオキサラン、ビニルフラン、ビニルチオフエン、ビニルチオラン、ビニルチアゾール及びハロゲン化ビニルチアゾール、ビニルオキサゾール及びハロゲン化ビニルオキサゾール；

ビニル及びイソプレニルエーテル；

マレイン酸モノマー、例えばマレイン酸、ジヒドロキシマレイン酸、無水マレイン酸、無水メチルマレイン酸、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジフェニル、マレイミド及びメチルマレイミド；

フマル酸モノマー、例えばフマル酸、ジメチルフマル酸、フマル酸ジイソブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル；

ホスホン酸基を含み、加水分解不可能であるモノマー、例えば2-エチルオクチルビニルホスホン酸エステル；

スルホン酸基を含み、加水分解不可能であるモノマー、例えば2-エチルオクチルビニルスルホン酸エステル；並びに

(メタ)アクリレート；

を含む。(メタ)アクリレートなる用語は、メタクリレート及びアクリレート並びにこれらの両方の混合物を含む。

#### 【0058】

このようなモノマーは、広く知られている。かかるモノマーとしては、特に、

飽和アルコールから誘導される(メタ)アクリレート、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート及び2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート；

不飽和アルコールから誘導される(メタ)アクリレート、例えばオレイル(メタ)アクリレート、2-プロピニル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート；

アリール(メタ)アクリレート、例えばベンジル(メタ)アクリレート又はフェニル(メタ)アクリレート(アリール基は、それぞれ無置換であっても、又は4回まで置換されていても良い。)；

シクロアルキル(メタ)アクリレート、例えば3-ビニルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート；

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、例えば3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3,4-ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート；

グリコールジ(メタ)アクリレート、例えば1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート；

エーテルアルコールの(メタ)アクリレート、例えばテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ビニルオキシエトキシエチル(メタ)アクリレート；

(メタ)アクリル酸のアミド及びニトリル、例えばN-(3-ジメチルアミノプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(ジエチルホスホノ)(メタ)アクリルアミド、1-メタアクリロイルアミド-2-メチル-2-プロパノール；

イオウ含有メタクリレート、例えばエチルスルフィニルエチル(メタ)アクリレート、4-チオシアナトブチル(メタ)アクリレート、エチルスルホニルエチル(メタ)アクリレート、チオシアナトメチル(メタ)アクリレート、メチルスルフィニルメチル(メタ)アクリレート及びビス((メタ)アクリロイルオキシエチル)スルフィド；

を含む。

#### 【0059】

疎水性モノマーは、正確に1個の共重合性炭素-炭素二重結合を含むか、又は正確に1個の共重合性炭素-炭素三重結合を含むのが好ましい。

#### 【0060】

疎水性モノマーは、加水分解に対して安定であるのが好ましい。加水分解安定性とは、モノマーが、濃HClの存在下、90での加水分解処理において、1%以下、好ましくは0.5%以下の鹼化を示すことを意味する。上述のモノマーから、加水分解性の基を有さないモノマーが特に好ましい。

#### 【0061】

10

20

30

40

50

ホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含むポリマーを調製するために、モノマーの質量に対して、少なくとも10質量%、好ましくは少なくとも20質量%、特に好ましくは少なくとも30質量%の疎水性モノマーを含む組成物を用いるのが好ましい。

【0062】

ホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含むポリマーを調製するために、モノマーの質量に対して、少なくとも10質量%、好ましくは少なくとも20質量%、特に好ましくは少なくとも30質量%の、ホスホン酸基を含むモノマーを含む組成物を用いるのが好ましい。

【0063】

ホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含むポリマーを調製するために、モノマーの質量に対して、少なくとも10質量%、好ましくは少なくとも20質量%、特に好ましくは少なくとも30質量%の、スルホン酸基を含むモノマーを含む組成物を用いるのが好ましい。

10

【0064】

本発明の他の実施形態において、架橋可能なモノマーを、高分子膜の製造で使うことが可能である。架橋可能なモノマーは、特に、少なくとも2個の炭素-炭素二重結合を有する化合物である。好ましくは、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、テトラアクリレートである。

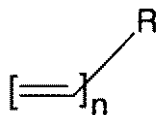
【0065】

20

下式：

【0066】

【化7】

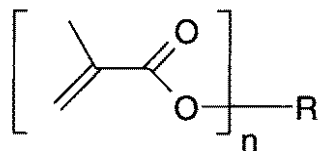


で表されるジエン、トリエン、テトラエン、下式：

30

【0067】

【化8】

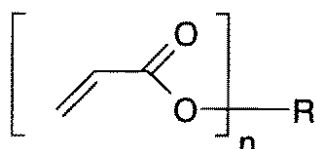


で表されるジメチルアクリレート、トリメチルアクリレート、テトラメチルアクリレート、下式：

40

【0068】

【化9】



50

で表されるジアクリレート、トリアクリレート、テトラアクリレートが特に好ましく、且つ上記の各々の式において、

R が C 1 - C 1 5 アルキル基、C 5 - C 2 0 アリール若しくはヘテロアリール基、N R '、- S O<sub>2</sub>、P R '、S i ( R ' )<sub>2</sub>を表し、且つ上述の基それぞれ自体は置換されていても良く、

R ' が相互に独立して、水素、C 1 - C 1 5 アルキル基、C 1 - C 1 5 アルコキシ基、C 5 - C 2 0 アリール若しくはヘテロアリール基を表し、そして

n が少なくとも 2 である。

【 0 0 6 9 】

上述の基 R の置換基は、ハロゲン、ヒドロキシル、カルボキシ、カルボキシル、カルボキシエステル、ニトリル、アミン、シリル、シロキサンの各基であるのが好ましい。

【 0 0 7 0 】

特に好ましい架橋剤は、アリルアセトニトリル、アリルブロミド、1 - ブロモアリルブロミド、アリルクロリド、1 - クロロアリルクロリド、アリルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルヨード、アリルメチルエーテル、アリルフェニルエーテル、4 - クロロアリルフェニルエーテル、2, 4, 6 - トリブロモアリルフェニルエーテル、アリルプロピルエーテル、アリル 2 - トリルエーテル、アリル 3 - トリルエーテル、アリル 4 - トリルエーテル、アリルアセテート、酢酸アリル、3 - クロロアリルアルコール、アリルシアミド、アリルフロリド、アリルイソシアニド、アリルホルメート、

1, 2 - ブタジエン、1, 3 - ブタジエン、2 - ブロモ - 1, 3 - ブタジエン、3 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、ヘキサクロロ - 1, 3 - ブタジエン、イソプレン、クロロ - 1, 2 - ブタジエン、2 - クロロ - 1, 3 - ブタジエン、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、テトラメチレングリコールジメタクリレート及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、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、イソプレン、クロロプレン、ジビニルベンゼン及び/又はビスフェノール A ジメチルアクリレートである。かかる化合物は、例えば、ペンシルバニア州の Sartomer Company Exton から、CN - 1 2 0、CN 1 0 4 及び CN - 9 8 0 という名称で市販されている。

【 0 0 7 1 】

架橋剤の使用は、任意であるが、かかる化合物は、ホスホン酸基を含むモノマーの質量に対して、0.05 ~ 30 質量%の範囲、好ましくは 0.1 ~ 20 質量%の範囲、特に好ましくは 1 ~ 10 質量%の範囲で使用され得るのが一般的である。

【 0 0 7 2 】

上述のモノマーの重合は、それ自体公知であり、フリーラジカル経路を介して行われるのが好ましい。ラジカルの形成は、熱により、光化学的に、化学的に及び/又は電気化学的に行うことが可能である。

【 0 0 7 3 】

好適なラジカル形成剤は、特に、アゾ化合物、ペルオキシ化合物、ペルスルフェート化合物又はアゾアミジンである。非限定例は、ジベンゾイルペルオキシド、ジクメンペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ビス(4 - t - ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、過硫酸二カリウム、アンモニウムペルオキシジスルフェート、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(イソ酪酸アミジン)ヒドロクロリド、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、メチルエチレンケトンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、tert - ブチルペル - 2 - エチルヘキサノエート、ケトンペルオキシド、メチルイソブチルケトンペルオキシド、

10

20

30

40

50

シクロヘキサノンペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、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-ジメチルヘキサノール、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、ジクメンペルオキシド、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサノール、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ノール、クミルヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキサノール)ペルオキシジカーボネート、及びデュポン社から名称Vazo(登録商標)、例えばVazo V50(登録商標)及びVazo WS(登録商標)で市販されているラジカル形成剤である。

【0074】

更に、照射でラジカルを形成するラジカル形成剤を使用することも可能である。好ましい化合物としては、特に、1,1-ジエトキシアセトフェノン(DEAP、Upjohn Corp)、n-ブチルベンゾインエーテル(Trigonal-14(登録商標)、AKZO)及び2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(Igacure 651(登録商標))及び1-ベンゾイルシクロヘキサノール(Igacure 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シド(Irgacure 819(登録商標))及び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(Irgacure 2959(登録商標))を含み、それぞれ、Ciba Geigy Corp社から市販されている。

【0075】

一般的には、0.0001~5質量%、特に0.01~3質量%(疎水性モノマー及びホスホン酸基及び/又はスルホン酸基を含むモノマーの質量に対する)のラジカル形成剤を添加する。ラジカル形成剤の量は、所望の重合の度合いに従って変更され得る。

【0076】

重合によって得られるホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含むポリマーは、90の条件下で水に対して10g/L以下、特に好ましくは5g/L以下、極めて好ましくは0.5g/L以下の可溶性を有するのが好ましい。これに関して、水溶性を、いわゆるシェーク-フラスコ(shake-flask)法によって測定することが可能である。

【0077】

特定の実施形態によると、疎水性モノマーに対するホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含むモノマーの質量比は、10:1~1:10の範囲であるのが好ましく、5:1~1:5の範囲であるのが特に好ましい場合がある。疎水性モノマーの割合を高くすると、水に対するポリマーの可溶性が低くなるが、この場合、伝導性は、減少される。多くの場合、ポリマーの低い水溶性のため、膜を安定させるために他のポリマーの使用は、膜の耐久性又は耐用年数を低下させることなく限定され得る。

【0078】

ホスホン酸基及び/又はスルホン酸基を含むポリマーは、少なくとも3000g/モルの質量平均分子量を有するのが好ましく、特に好ましくは少なくとも10000g/モルであり、極めて好ましくは少なくとも100000g/モルである。

【0079】

ホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含むポリマーは、ランダム共重合体、ブロック共重合体又はグラフト共重合体であっても良い。

【0080】

本発明の高分子膜を、一般的に知られている方法によって得ることが可能である。この場合、最初に、ポリマーを公知の方法、例えば溶媒又は塊状重合によって得ることが可能である。ポリマーを、次のステップで、例えば押出によって膜に変形させることが可能である。

【0081】

10

20

30

40

50

更に、かかる高分子膜を、特に、以下の工程：

A) 疎水性モノマーと、ホスホン酸基及び/又はスルホン酸基を含むモノマーと、を含む組成物を調製する工程と、

B) 工程A)に従って得られる組成物を使用して、層を支持体に施す工程と、

C) 工程B)に従って得られる平坦な構造物に存在するモノマーを重合する工程と、を含む方法によって得ることが可能である。

【0082】

膜は、少なくとも50質量%、特に好ましくは少なくとも80質量%、極めて好ましくは少なくとも90質量%の、ホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含み、ホスホン酸及び/又はスルホン酸基を含むモノマーと、疎水性モノマーと、の共重合によって得られる少なくとも1種のポリマーを含むのが好ましい。

10

【0083】

工程A)で製造される組成物は、組成物の全質量に対して、少なくとも20質量%、特に少なくとも30質量%、特に好ましくは少なくとも50質量%の、ホスホン酸基を含むモノマーを含むのが好ましい。

【0084】

工程A)で製造される組成物は、更に、他の有機及び/又は無機溶剤を含むことが可能である。有機溶剤としては、特に非プロトン性の極性溶剤、例えばジメチルスルホキシド(DMSO)、エステル、例えば酢酸エチル、及びプロトン性の極性溶剤、例えばアルコール、例えばエタノール、プロパノール、イソプロパノール及び/又はブタノールを含む。無機溶剤としては、特に水、リン酸及びポリリン酸を含む。

20

【0085】

これらは、加工特性に積極的に影響を及ぼすことが可能である。特に、例えば工程B)で形成されるポリマーの溶解性は、有機溶剤の添加によって改善され得る。かかる溶液でのホスホン酸基を含むモノマーの濃度は、少なくとも5質量%であるのが一般的であり、少なくとも10質量%であるのが好ましく、10~97質量%であるのが特に好ましい。

【0086】

所望により、架橋性モノマーを、例えば工程A)において組成物に添加することが可能である。更に、架橋可能なモノマーについても、工程C)により平坦な構造物に施すことが可能である。

30

【0087】

ホスホン酸基を含むポリマーの他に、本発明の高分子膜は、ホスホン酸基を含むモノマーの重合によって得ることができない他のポリマー(B)を含んでいても良い。

【0088】

驚くべきことに、このようなポリマー(B)を使用することにより、膜の安定性を増大させることが可能である。しかしながら、このようなポリマー(B)の使用は、出費を伴う。更に、質量に対する膜の伝導性が低下する場合がある。

【0089】

この場合、他のポリマー(B)を、例えば工程A)で生成される組成物に添加することが可能である。かかるポリマー(B)は、特に、溶解された形、分散された形又は懸濁された形で存在していても良い。

40

【0090】

好ましいポリマー(B)としては、特に、ポリオレフィン、例えばポリ(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、ポリ酢酸ビニル、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、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリニフッ化ビニル、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、PTFEと、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

50

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共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、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、ポリメタクリルアミド、シクロオレフィン共重合体、特に、ノルボルネンのシクロオレフィン共重合体；

骨格に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シド、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シド、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ケトン、ポリエーテルエーテルケトン、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、フェノールアリアル樹脂、ポリマロン酸、ポリカーボネート；

骨格にC - S結合を有するポリマー、例えば、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、ポリアリア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、ポリ(フェニルスルフィド) - 1, 4 - フェニレン；

骨格にC - N結合を含むポリマー、例えば、ポリイミン、ポリイソシアニド、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、ポリ尿素、ポリアジン；

液体の結晶性ポリマー、特にベクトラ(V e c t r a)、並びに

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、ポリホスファゼン及びポリチアジル；  
を含む。

#### 【0091】

これらのポリマーは、個々に、又は2、3種若しくはそれ以上のポリマーの混合物として使用され得る。

#### 【0092】

少なくとも1個の窒素原子、酸素原子及び/又は硫黄原子を繰り返し単位に含むポリマーが特に好ましい。繰り返し単位あたりに少なくとも1個の窒素、酸素及び/又は硫黄のヘテロ原子を有する少なくとも1個の芳香族環を含むポリマーが特に好ましい。かかる群から、ポリアゾールを基礎とするポリマーが特に好ましい。かかるアルカリ性のポリアゾールポリマーは、繰り返し単位あたりに少なくとも1個の窒素のヘテロ原子を有する少なくとも1個の芳香族環を含む。

#### 【0093】

芳香族環は、他の環、特に他の芳香族環と縮合可能であり、1～3個の窒素原子を有する5～6員環であるのが好ましい。

#### 【0094】

これに関して、ポリアゾールが特に好ましい。ポリアゾールを基礎とするポリマーは、一般式(I)及び/又は(II)及び/又は(III)及び/又は(IV)及び/又は(V)及び/又は(VI)及び/又は(VII)及び/又は(VIII)及び/又は(IX)及び/又は(X)及び/又は(XI)及び/又は(XII)及び/又は(XIII)及び/又は(XIV)及び/又は(XV)及び/又は(XVI)及び/又は(XVII)及び/又は(XVIII)及び/又は(XIX)及び/又は(XX)及び/又は(XXI)及び/又は(XXII)；

#### 【0095】

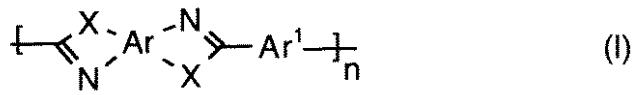
10

20

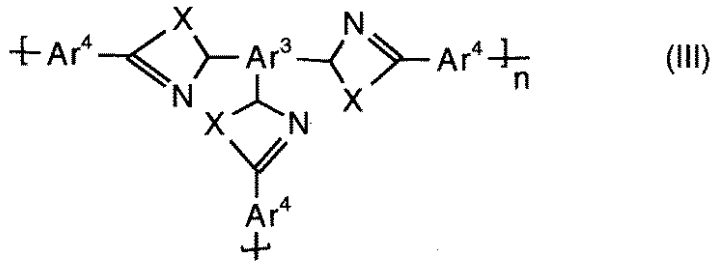
30

40

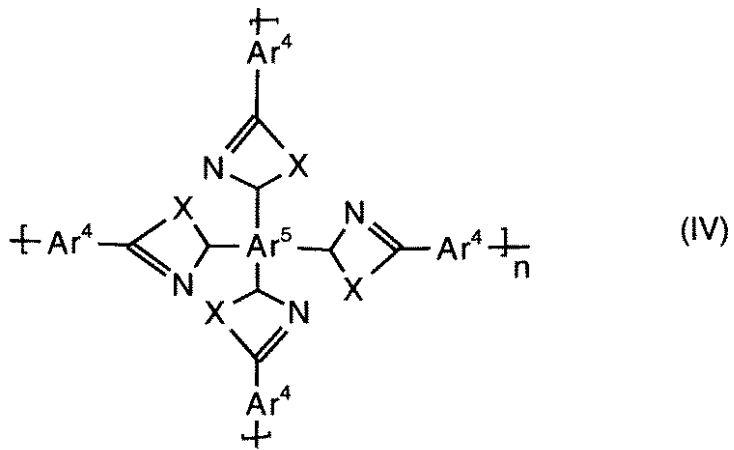
【化 1 0】



10



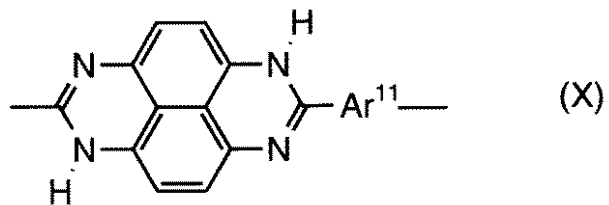
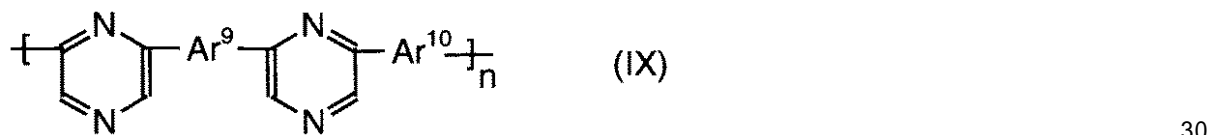
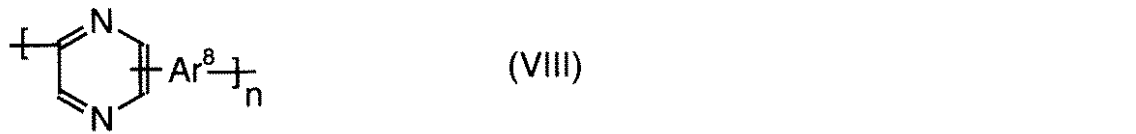
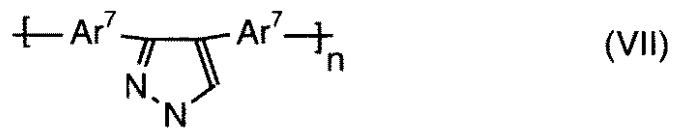
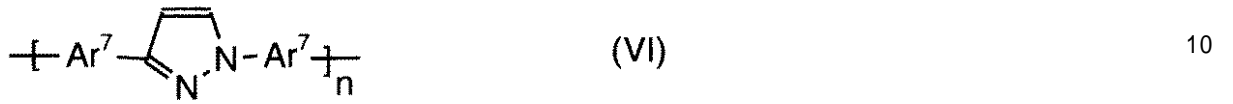
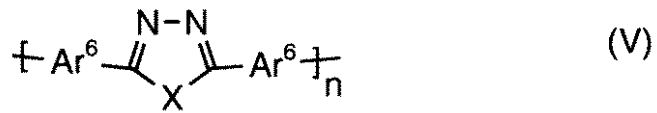
20



30

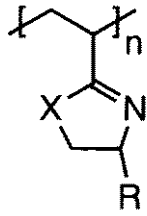
【 0 0 9 6 】

【化 1 1】



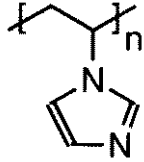
【 0 0 9 7 】

【化 1 2】



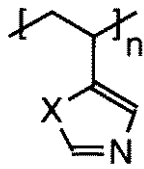
(XI)

10



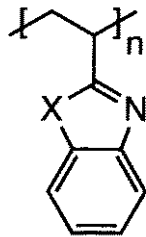
(XII)

20



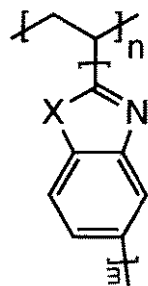
(XIII)

30



(XIV)

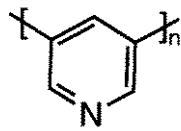
40



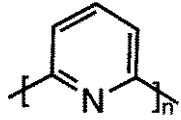
(XV)

【 0 0 9 8 】

## 【化 1 3】

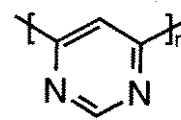


(XVI)



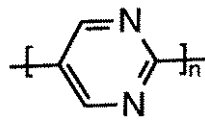
(XVII)

10

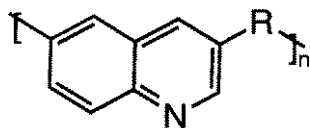


(XVIII)

20

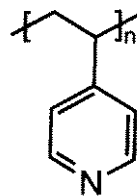


(XIX)

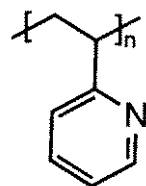


(XX)

30



(XXI)



(XXII)

40

## 【0099】

[但し、Arが同一又は異なっており、単核又は多核であっても良い4価の芳香族又はヘテロ芳香族基を表し、

Ar<sup>1</sup>が同一又は異なっており、単核又は多核であっても良い2価の芳香族又はヘテロ芳香族基を表し、

50

$Ar^2$ が同一又は異なっており、単核又は多核であっても良い2価又は3価の芳香族又はヘテロ芳香族基を表し、

$Ar^3$ が同一又は異なっており、単核又は多核であっても良い3価の芳香族又はヘテロ芳香族基を表し、

$Ar^4$ が同一又は異なっており、それぞれ単核又は多核であっても良い3価の芳香族又はヘテロ芳香族基であり、

$Ar^5$ が同一又は異なっており、それぞれ単核又は多核であっても良い4価の芳香族又はヘテロ芳香族基であり、

$Ar^6$ が同一又は異なっており、それぞれ単核又は多核であっても良い2価の芳香族又はヘテロ芳香族基であり、

$Ar^7$ が同一又は異なっており、それぞれ単核又は多核であっても良い2価の芳香族又はヘテロ芳香族基であり、

$Ar^8$ が同一又は異なっており、それぞれ単核又は多核であっても良い3価の芳香族又はヘテロ芳香族基であり、

$Ar^9$ が同一又は異なっており、それぞれ単核又は多核であっても良い2価又は3価又は4価の芳香族又はヘテロ芳香族基であり、

$Ar^{10}$ が同一又は異なっており、それぞれ単核又は多核であっても良い2価又は3価の芳香族又はヘテロ芳香族基であり、

$Ar^{11}$ が同一又は異なっており、それぞれ単核又は多核であっても良い2価の芳香族又はヘテロ芳香族基であり、

Xが同一又は異なっており、それぞれ酸素、硫黄、又は水素原子、1~20個の炭素原子を有する基、好ましくは分岐若しくは非分岐のアルキル若しくはアルコキシ基、若しくはアリール基を他の基として有するアミノ基であり、

Rが同一又は異なっており、水素、アルキル基及び芳香族基を表し、且つ式XXにおけるRは2価の基であり、そして

n、mがそれぞれ10以上、好ましくは100以上の整数である。]

で表される繰り返し単位を含むのが一般的である。

#### 【0100】

好ましい芳香族又はヘテロ芳香族基は、ベンゼン、ナフタレン、ピフェニル、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、チオフェン、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]チオフェン、ベンゾ[b]フラン、インドール、ベンゾ[c]チオフェン、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、ベンゾイミダゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾイソチアゾール、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、ジベンゾチオフェン、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、プテリジン又はキノリジン、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、アジリジン、フェナジン、ベンゾキノリン、フェナキサジン、フェノチアジン、アクリジジン、ベンゾプテリジン、フェナン

10

20

30

40

50

トリン及びフェナントレンから誘導され、必要により置換されていても良い。

【0101】

この場合、 $Ar^1$ 、 $Ar^4$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^7$ 、 $Ar^8$ 、 $Ar^9$ 、 $Ar^{10}$ 、 $Ar^{11}$ は任意の置換形式を有していても良く、フェニレンの場合、例えば $Ar^1$ 、 $Ar^4$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^7$ 、 $Ar^8$ 、 $Ar^9$ 、 $Ar^{10}$ 、 $Ar^{11}$ は、o-、m-及びp-フェニレンであっても良い。特に好ましい基は、ベンゼン及びビフェニレンから誘導され、置換されていても良い。

【0102】

好ましいアルキル基は、1～4個の炭素原子を有する短鎖アルキル基であり、例えば、メチル、エチル、n-又はi-プロピル及びt-ブチル基である。

【0103】

好ましい芳香族基は、フェニル又はナフチル基である。アルキル基及び芳香族基は、置換されていても良い。

【0104】

好ましい置換基は、ハロゲン原子、例えばフッ素、アミノ基、ヒドロキシ基又は短鎖アルキル基、例えばメチル又はエチル基である。

【0105】

式(I)で表される繰り返し単位を有するポリアゾールは、1個の繰り返し単位内における基Xが同一である場合に好ましい。

【0106】

ポリアゾールは、原則として、異なる繰り返し単位を有していても良く、その場合、基Xは、例えば異なっている。しかしながら、繰り返し単位は、同一の基Xだけを有するのが好ましい。

【0107】

他の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)及びポリ(テトラザピレン)である。

【0108】

本発明の他の実施形態において、アゾールの繰り返し単位を含むポリマーは、式(I)～(XXII)で表され、相互に異なる少なくとも2個の単位を含む共重合体又はブレンドである。ポリマーは、ブロック共重合体(ジブロック、トリブロック)、ランダム共重合体、周期共重合体及び/又は交互重合体の形であっても良い。

【0109】

本発明の特に好ましい実施形態において、アゾールの繰り返し単位を含むポリマーは、式(I)及び/又は(II)で表される単位を含むだけのポリアゾールである。

【0110】

ポリマーにおけるアゾールの繰り返し単位の数は、整数の10以上であるのが好ましい。特に好ましいポリマーは、少なくとも100個のアゾールの繰り返し単位を含む。

【0111】

本発明の場合、ベンゾイミダゾールの繰り返し単位を含むポリマーが好ましい。ベンゾイミダゾールの繰り返し単位を含む最も好適なポリマーの例示は、下式：

【0112】

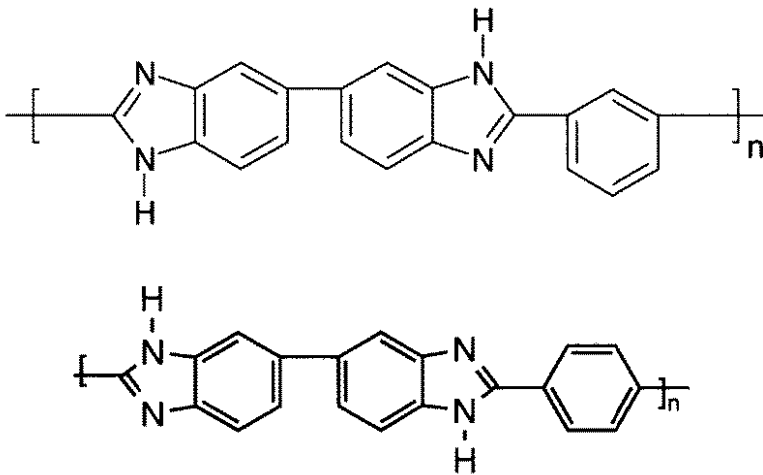
10

20

30

40

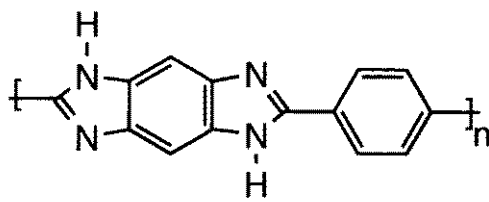
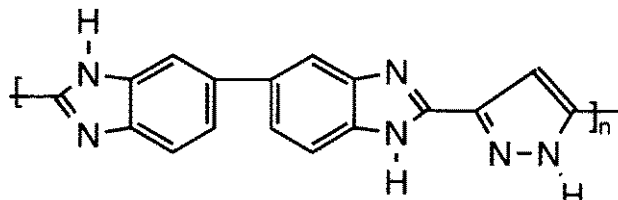
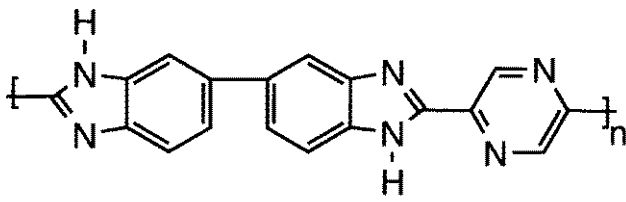
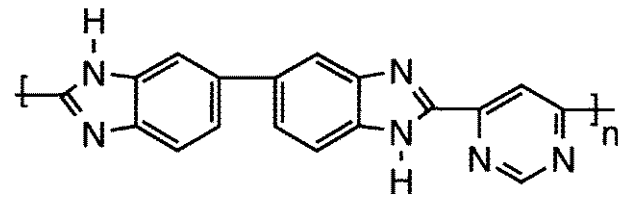
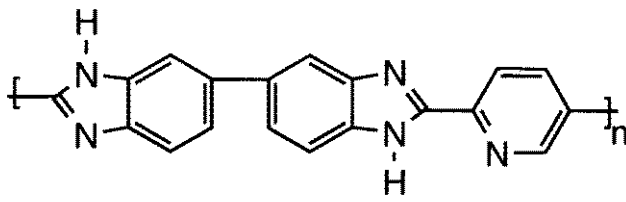
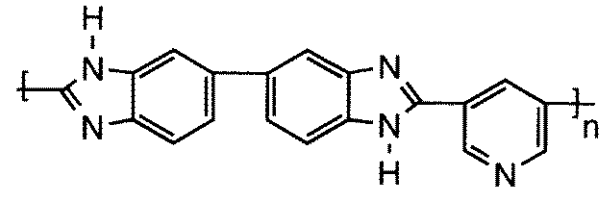
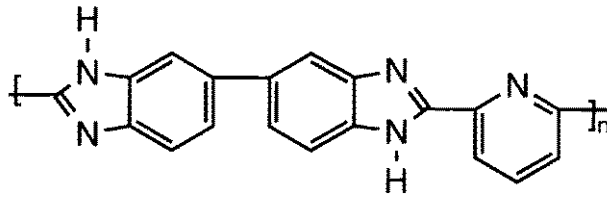
【化 1 4】



10

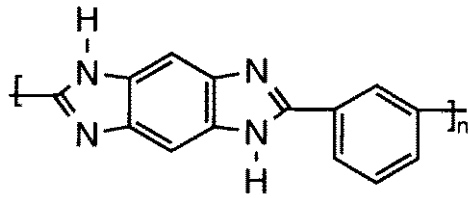
【 0 1 1 3】

【化 1 5】

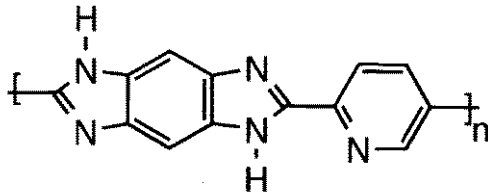


【 0 1 1 4】

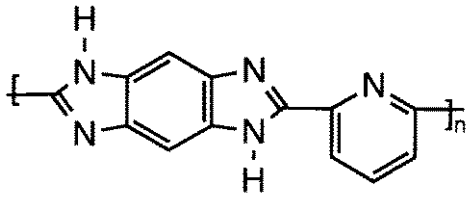
【化 1 6】



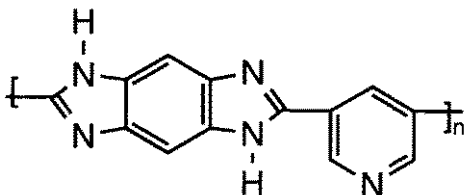
10



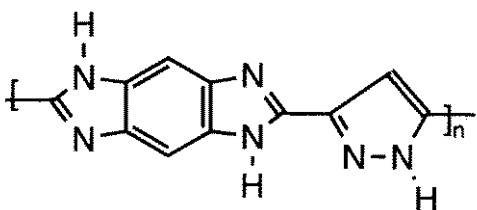
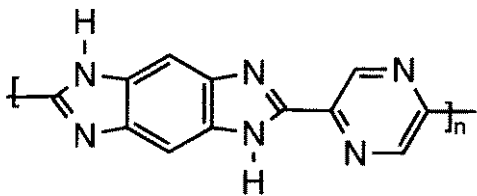
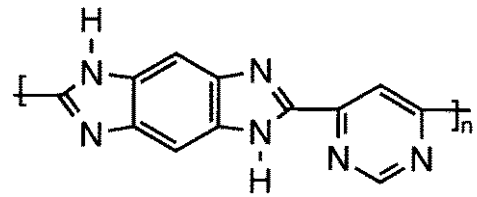
20



30

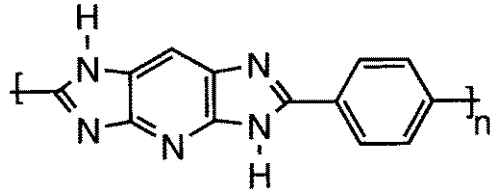
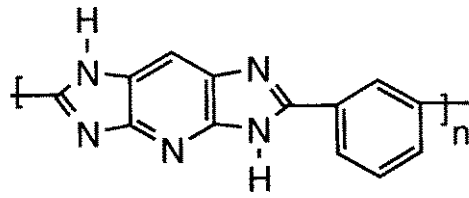


40

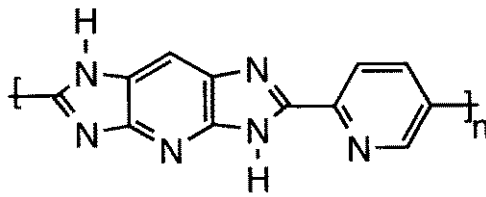


【 0 1 1 5 】

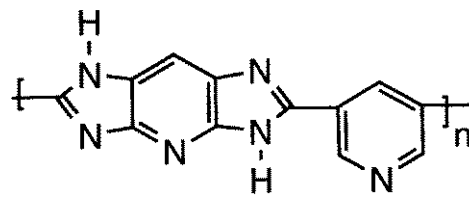
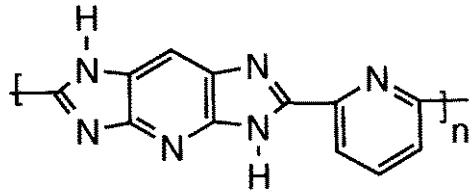
【化 1 7】



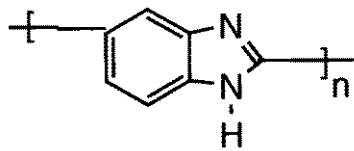
10



20



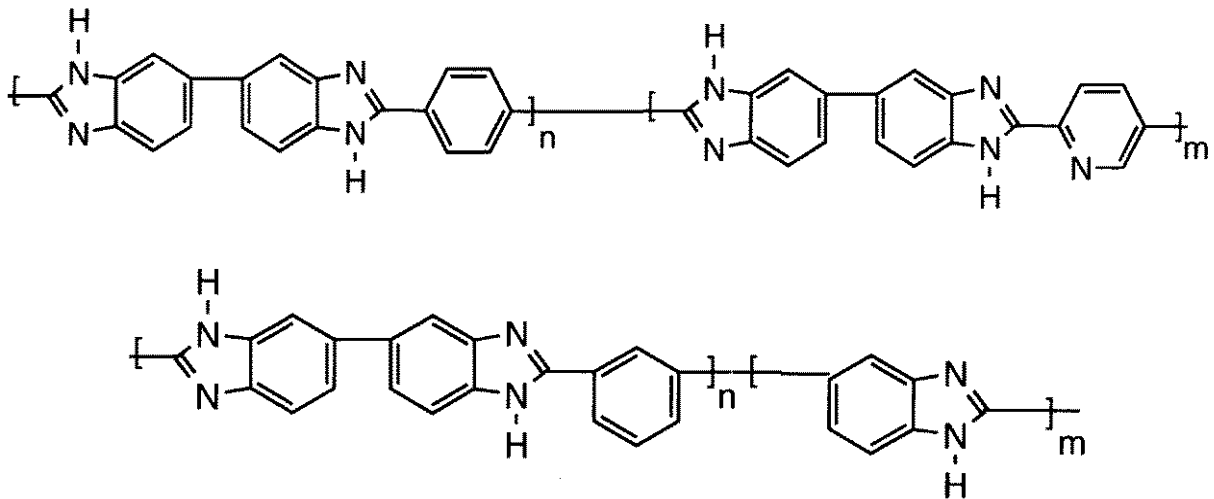
30



40

【 0 1 1 6】

## 【化 1 8】



10

## 【 0 1 1 7 】

[但し、 $n$ 及び $m$ がそれぞれ10以上、好ましくは100以上の整数である。] によって表される。

20

## 【 0 1 1 8 】

他の好ましいポリアゾールポリマーは、ポリイミダゾール、ポリベンズイミダゾールエーテルケトン、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリトリアゾール、ポリオキサジアゾール、ポリチアジアゾール、ポリピラゾール、ポリキノキサリン、ポリ(ピリジン)、ポリ(ピリミジン)及びポリ(テトラザピレン)である。

## 【 0 1 1 9 】

好ましいポリアゾールは、高分子量という点で特徴を有する。これは、特にポリベンズイミダゾールに対して適用される。固有粘度として測定され、少なくとも $0.2 \text{ dl/g}$ であるのが好ましく、好ましくは $0.7 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ であり、特に $0.8 \sim 5 \text{ dl/g}$ である。

30

## 【 0 1 2 0 】

Celanes社製のセラゾール(celazole)が特に好ましい。高分子フィルム及び高分子膜の特性は、ドイツ特許出願第10129458.1号に記載のように、開始ポリマーをスクリーニングすることによって改善され得る。

## 【 0 1 2 1 】

更に、芳香族スルホン酸基を有するポリマーを、ポリマー(B)として使用することが可能である。芳香族スルホン酸基は、スルホン酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )を芳香族又はヘテロ芳香族基に共有結合させた基である。芳香族基は、ポリマーの骨格の一部又は側基の一部であっても良く、且つ骨格に芳香族基を有するポリマーが好ましい。多くの場合、スルホン酸基を、その塩の形で使用することも可能である。更に、スルホン酸の誘導体、例えばエ

40

## 【 0 1 2 2 】

スルホン酸基で変性されるポリマーは、 $0.5 \sim 3 \text{ meq/g}$ の範囲、好ましくは $0.5 \sim 2.5 \text{ meq/g}$ の範囲のスルホン酸基含有量を有するのが好ましい。この値は、いわゆるイオン交換容量(IEC)によって測定される。

## 【 0 1 2 3 】

IECを測定するために、スルホン酸基を遊離酸に転化する。この場合、ポリマーを、酸で公知の方法にて処理して、過剰の酸を洗浄によって除去する。例えば、スルホン化ポリマーを、沸騰水中において2時間に亘って最初に処理する。次に、過剰の水を軽く押さ

50

えて取り除き、そしてサンプルを、160 の条件下で  $p < 1$  ミリバールの真空乾燥キャビネット中において15時間乾燥する。その後、膜の乾燥質量を測定する。その後、これにより乾燥されるポリマーを、80 のDMSOに1時間で溶解する。次に、溶液を、0.1MのNaOHで滴定する。その後、イオン交換容量(IEC)を、当量点までの酸の消費量及び乾燥質量から計算する。

【0124】

芳香族基に共有結合するスルホン酸基を有するポリマーは、当業者に知られている。芳香族スルホン酸基を有するポリマーは、例えば、ポリマーのスルホン化によって製造され得る。ポリマーをスルホン化する方法は、F. Kucera等著., Polymer Engineering and Science 1988, 第38巻, No.5, 783-792頁に記載されている。これに関して、スルホン化の条件下は、低い程度のスルホン化が生じるように選択され得る(DE-A19959289)。

10

【0125】

芳香族基スルホン酸基を有し、該芳香族基が側基の一部であるポリマーに関して、ポリスチレン誘導体が特に好ましい。例えば、US-A6110616の文献には、ブタジエンとスチレンの共重合体及びその、燃料電池で使用する場合の次のスルホン化について記載している。

【0126】

更に、かかるポリマーは、酸基を含むモノマーのポリ反応(polyreaction)によって得ることも可能である。例えば、US-A5422411に記載されるような過フッ素化ポリマーは、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得ることが可能である。

20

【0127】

本発明の特定の実施形態によると、熱可塑性プラスチックは、高温条件下で安定であり、芳香族基に結合されるスルホン酸基を含む熱可塑性プラスチックが使用される。一般に、かかるポリマーは、骨格に芳香族基を有する。例えば、スルホン化ポリエーテルケトン(DE-A4219077、WO96/01177)、スルホン化ポリスルホン(J. Membr. Sci. 83 (1993), 211頁)又はスルホン化ポリフェニレンスルフィド(DE-A19527435)が好ましい。

【0128】

芳香族基に結合されるスルホン酸基を有する上述のポリマーは、個々に、又は混合物として使用され得るが、ポリマーと骨格における芳香族基との混合物が特に好ましい。

30

【0129】

好ましいポリマーとしては、ポリスルホン、特に骨格に芳香族基を有するポリスルホンを含む。本発明の特定の実施形態によると、好ましいポリスルホン及びポリエーテルスルホンは、 $40 \text{ cm}^3 / 10$ 分以下、特に $30 \text{ cm}^3 / 10$ 分以下、特に好ましくは $20 \text{ cm}^3 / 10$ 分以下の、ISO1133に準拠して測定されるメルト・ボリューム・レート(melt volume rate) MVR300/21.6を有する。

【0130】

本発明の特定の実施形態によると、芳香族基に共有結合するスルホン酸基を有するポリマーの、スルホン酸基を含むモノマーに対する質量比は、0.1~50の範囲であり、好ましくは0.2~20の範囲であり、特に好ましくは1~10の範囲であっても良い。

40

【0131】

本発明の特定の実施形態によると、好ましいプロトン伝導性高分子膜は、以下の工程：  
I) 疎水性モノマーと、スルホン酸基及び/又はスルホン酸基を含むモノマーと、を含む液体で高分子フィルムを膨張させる工程と、

II) 工程I)で高分子フィルムに導入され、スルホン酸基を含むモノマーの少なくとも一部を重合する工程と、  
を含む方法によって得ることが可能である。

【0132】

50

膨張は、フィルムの質量が少なくとも3質量%増大することを意味すると理解される。好ましくは、膨張は、少なくとも5質量%、特に好ましくは少なくとも10質量%である。

【0133】

膨張Qの測定は、膨張前のフィルムの質量 $m_0$ と、工程B)による重合後に得られるフィルムの質量 $m_2$ から重量測定によって決定される。

【0134】

$$Q = (m_2 - m_0) / m_0 \times 100$$

【0135】

膨張は、0を超え、特に室温(20)~180の間の温度条件下、少なくとも5質量%の、ホスホン酸基を含むモノマーを含むのが好ましい液体中において生じるのが好ましい。更に、膨張は、増大された圧力条件下で行われても良い。これに関して、経済上の考慮及び技術的な可能性から制限される。

10

【0136】

膨張に使用される高分子フィルムは、5~1000 $\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは10~500 $\mu\text{m}$ の範囲、特に好ましくは20~300 $\mu\text{m}$ の範囲の厚さを有するのが一般的である。ポリマーから作製される上記のフィルムの製品は、一般に知られており、その製品の一部は、市販されている。

【0137】

疎水性モノマーと、ホスホン酸基及び/又はスルホン酸基を含むモノマーと、を含む液体は、溶液であっても良く、且つ液体は、懸濁された及び/又は分散された成分を含んでも良い。ホスホン酸基を含むモノマーを含む液体の粘度は、広範囲内であっても良く、且つ粘度を調節するために、溶剤を添加するか、又は温度を上昇させることが可能である。動的粘度は、0.1~10000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の範囲であり、特に0.2~2000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の範囲であるのが好ましく、且つこれらの値は、例えばドイツ工業規格53015に準拠して測定され得る。

20

【0138】

工程A)で製造される組成物又は工程I)で使用される液体は、更に、他の有機及び/又は無機溶剤を含むことが可能である。有機溶剤としては、特に非プロトン性の極性溶剤、例えばジメチルスルホキシド(DMSO)、エステル、例えば酢酸エチル、及びプロトン性の極性溶剤、例えばアルコール、例えばエタノール、プロパノール、イソプロパノール及び/又はブタノールを含む。無機溶剤としては、特に水、リン酸及びポリリン酸を含む。これらは、加工特性に積極的に影響を及ぼすことが可能である。例えば、溶液のレオロジーは、より簡単に押し出すか、又はドクターブレードで施すことが可能となるように改善され得る。

30

【0139】

適用技術の観点から特性を更に改善するために、フィラー、特にプロトン伝導性フィラー、そして追加の酸を膜に更に添加することが可能である。かかる物質は、100で少なくとも $10^{-6}\text{S}/\text{cm}$ 、特に $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ の真性導電率を有するのが好ましい。添加は、例えば工程A)及び/又は工程B)又は工程I)で行われ得る。更に、このような物質が液体の状態である場合、このような物質は、工程C)又は工程II)での重合後に添加されても良い。

40

【0140】

プロトン伝導性フィラーの非限定例は、

スルフェート、例えば $\text{CsHSO}_4$ 、 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{LiHSO}_4$ 、 $\text{NaHSO}_4$ 、 $\text{KHSO}_4$ 、 $\text{RbSO}_4$ 、 $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 、

ホスフェート、例えば $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{CaHPO}_4$ 、 $\text{MgHPO}_4$ 、 $\text{HSbP}_2\text{O}_8$ 、 $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ 、 $\text{H}_5\text{Sb}_5$

50

P 2 O 2 O、

ポリ酸、例えば  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$  ( $n = 21 \sim 29$ )、 $H_3SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$  ( $n = 21 \sim 29$ )、 $H_xWO_3$ 、 $HSbWO_6$ 、 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 、 $H_2Sb_4O_{11}$ 、 $HTaWO_6$ 、 $HNbO_3$ 、 $HTiNbO_5$ 、 $HTiTaO_5$ 、 $HSbTeO_6$ 、 $H_5Ti_4O_9$ 、 $HSbO_3$ 、 $H_2MoO_4$ 、

セレンイト及びアルセニト、例えば  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ 、 $UO_2AsO_4$ 、 $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ 、 $KH_2AsO_4$ 、 $Cs_3H(SeO_4)_2$ 、 $Rb_3H(SeO_4)_2$ 、

ホスフィド、例えば  $ZrP$ 、 $TiP$ 、 $HfP$ 、

オキシド、例えば  $Al_2O_3$ 、 $Sb_2O_5$ 、 $ThO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MoO_3$ 、

シリケート、例えばゼオライト、ゼオライト ( $NH_4^+$ )、フィロシリケート、テクトシリケート、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、 $NH_4$ -ガラテ、H-モンモリロナイト、

酸、例えば  $HClO_4$ 、 $SbF_5$ 、

フィラー、例えばカーバイド、特に  $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、繊維、例えばガラス繊維、ガラス粉末及び/又は高分子繊維、好ましくはポリアゾールを基礎とするフィラー、である。

#### 【0141】

これらの添加剤は、プロトン伝導性高分子膜に対して一般的な量で含まれても良いが、多量の添加剤の添加によって、膜の肯定的な特性、例えば顕著な伝導性、長い耐用年数及び高い機械安定性に対して過度に影響を及ぼさないようにする必要がある。一般に、膜は、工程C)又は工程II)による重合の後、80質量%以下、好ましくは50質量%以下、特に好ましくは20質量%以下の添加剤を含む。

#### 【0142】

他の成分として、かかる膜は、過フッ素化スルホン酸添加剤(特に0.1~20質量%、好ましくは0.2~15質量%、極めて好ましくは0.2~10質量%)を含んでも良い。かかる添加剤により、性能が改善され、カソード付近での酸素の溶解性及び酸素の拡散が増大し、そして触媒の表面における電解質の吸着を低減する。(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頁、及び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), 385-390頁)。

#### 【0143】

過フッ素化スルホン酸添加剤の非限定例は、以下の通りである：

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ネート、ナトリウムトリフルオロメタンスルホネート、リチウムトリフルオロメタンスルホネート、アンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、カリウムペルフルオロヘキサンスルホネート、ナトリウムペルフルオロヘキサンスルホネート、リチウムペルフルオロヘキサンスルホネート、アンモニウムペルフルオロヘキサンスルホネート、ペルフルオロヘキサンスルホン酸、カリウムノナフルオロブタンスルホネート、ナトリウムノナフルオロブタンスルホネート、リチウムノナフルオロブタンスルホネート、アンモニウムノナフルオロブタンスルホネート、セシウムノナフルオロブタンスルホネート、トリエチルアンモニウムペルフルオロヘキサンスルホネート及びペルフルオロスルホイミド。

#### 【0144】

工程B)により平坦な構造物を形成するのは、それ自体公知であり、高分子フィルムの製造において従来技術として知られている方法によって行われる(流し込み、噴霧、ドクターブレードでの塗布、押出)。かかる条件下で不活性であると考えられるあらゆる支持体が支持体として好適である。このような支持体としては、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共重合体、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド ( P P S ) 及びポリプロピレン ( P P ) から作製されるフィルムを含む。

【 0 1 4 5 】

工程 B ) による平坦な構造物の厚さは、10 ~ 1000  $\mu\text{m}$  の範囲であるのが好ましく、好ましくは15 ~ 500  $\mu\text{m}$  の範囲であり、特に20 ~ 300  $\mu\text{m}$  の範囲であり、特に好ましくは30 ~ 200  $\mu\text{m}$  の範囲である。

【 0 1 4 6 】

工程 C ) 又は工程 I I ) でのモノマーの重合は、フリーラジカル重合であるのが好ましい。ラジカルの形成は、熱により、光化学的に、化学的に及び / 又は電気化学的に行われ得る。

【 0 1 4 7 】

例えば、ラジカルを形成可能な少なくとも1種の物質を含む開始剤溶液を、工程 A ) による組成物の加熱後に、組成物に対して添加することが可能である。更に、開始剤溶液を、工程 B ) により得られる平坦な構造物に施すことが可能である。これは、それ自体公知であり、従来技術として知られている方法によって行われ得る ( 例、噴霧、含浸等 ) 。膨張による膜の製造中、開始剤溶液を液体に添加することが可能である。これは、膨張後に平坦な構造物に対して施されても良い。

【 0 1 4 8 】

重合は、それぞれ I R 又は N I R ( I R = 赤外線、すなわち700 nmを超える波長を有する光 ; N I R = 遠赤外線、すなわち、約700 ~ 2000 nmの範囲の波長及び約0.6 ~ 1.75 e Vの範囲のエネルギーを有する光 ) の作用によって行われることも可能である。

【 0 1 4 9 】

重合は、400 nm未満の波長を有するUV光の作用によって行われても良い。かかる重合法は、それ自体公知であり、例えば、Hans Joerg Elias, Makromolekulare Chemie, 第5版, 第1巻, 492-511頁; 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 and 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。

【 0 1 5 0 】

重合は、線、線及び / 又は電子線に曝すことによって行われても良い。本発明の特定の実施形態によると、膜は、1 ~ 300 k G y の範囲、好ましくは3 ~ 250 k G y の範囲、極めて好ましくは20 ~ 200 k G y の範囲の放射線量で照射される。

【 0 1 5 1 】

工程 C ) 又は工程 I I ) におけるホスホン酸基を含むモノマーの重合は、室温 ( 20 ) を超え、200 未満の温度条件下、特に40 ~ 150 の範囲、特に好ましくは50 ~ 120 の範囲の温度条件下で行われるのが好ましい。重合は、標準圧で行われるのが好ましいが、圧力の作用で行われても良い。重合により、平坦な構造物を固化させるが、かかる固化は、微小硬度を測定することによって観察され得る。重合によって生じる硬度の増大は、工程 B ) で得られる平坦な構造物の硬度に対して、少なくとも20%であるのが好ましい。

【 0 1 5 2 】

本発明の特定の実施形態によると、膜は、高い機械安定性を示す。このような変化は、ドイツ工業規格50539に準拠する微小硬度測定を介して測定される膜の硬度から得られる。この場合、膜に対して、ピッカーズダイヤモンドを用い3 m Nの力までで20秒に亘って連続的に負荷をかけ、そして窪みの深さを測定する。これによると、室温での硬度は、少なくとも0.01 N /  $\text{mm}^2$  であり、少なくとも0.1 N /  $\text{mm}^2$  であるのが好ましく、少なくとも1 N /  $\text{mm}^2$  であるのが特に好ましい ; しかしながら、これは、限定を構成しない。次に、力を、3 m Nで5秒間に亘って一定に保ち、侵入の深さによるクリープ

10

20

30

40

50

を計算する。好ましい膜において、かかる条件下でのクリープ  $C_{HU} 0.003 / 20 / 5$  は、20%未満であり、10%未満であるのが好ましく、5%未満であるのが特に好ましい。微小硬度測定によって決定される係数、すなわち  $YHU$  は、少なくとも  $0.5 MPa$  であり、特に少なくとも  $5 MPa$  であり、少なくとも  $10 MPa$  であるのが特に好ましい；しかしながら、これは、限定を構成しない。

【0153】

膜の硬度は、触媒層を有さない表面と触媒層を有する表面の両方に関わる。

【0154】

所望の重合度に応じて、重合後に得られる平坦な構造物は、独立膜である。好ましくは、重合の度合いは、少なくとも2個、特に少なくとも5個、特に好ましくは少なくとも30個の繰り返し単位であり、特に少なくとも50個の繰り返し単位、極めて好ましくは少なくとも100個の繰り返し単位である。このような重合の度合いは、数平均分子量  $M_n$  を介して測定され、GPC法によって測定され得る。膜に含まれるホスホン酸基及び/又はスルホン酸基を含むポリマーを、分解無しに分離するときの課題に起因して、かかる値は、ホスホン酸基を含むモノマー及び/又はスルホン酸基を含むモノマーをポリマーの添加無しに重合することによって得られるサンプルを用いて測定される。これに関して、ホスホン酸基及び/又はスルホン酸基を含むモノマーとラジカル開始剤との質量比は、膜の製造における比と比較して、一定に保たれる。比較重合で得られる転化は、使用されるホスホン酸基を含むモノマー及び/又はスルホン酸基を含むモノマーに対して、20%以上であるのが好ましく、特に40%以上であり、特に好ましくは75%以上である。

10

20

【0155】

膜に含まれるホスホン酸基及び/又はスルホン酸基を含むポリマーは、広い分子量分布を有するのが好ましい。例えば、ホスホン酸基を含むポリマーは、1~20の範囲、特に好ましくは3~10の範囲の多分散性  $M_w / M_n$  を有していても良い。

【0156】

プロトン伝導性膜の水分含有量は、少なくとも90%の作動温度条件下で、15質量%以下であるのが好ましく、特に好ましくは10質量%以下であり、極めて好ましくは5質量%以下である。

【0157】

これに関して、100%を超える作動温度条件下での膜における伝導性は、グロッタス機構に基づいていても良いことから、システムは、更なる加湿を必要としないと考えられ得る。従って、好ましい膜は、ホスホン酸基及び/又はスルホン酸基を含む低分子量のポリマーを所定の割合で含む。例えば、ホスホン酸基を含み、2~20の範囲の重合度を有するポリマーの割合は、ホスホン酸基を含むポリマーの質量に対して、少なくとも10質量%であるのが好ましく、特に好ましくは少なくとも20質量%である。

30

【0158】

工程C)又は工程II)によって得られる膜は、自立であり、すなわち、膜を、支持体から損傷無く引き離し、その後、適宜、更に直接加工することが可能である。

【0159】

工程C)又は工程II)での重合により、層厚を低減することが可能である。

40

【0160】

好ましくは、独立膜の厚さは、8~990  $\mu m$ の範囲であり、好ましくは15~500  $\mu m$ の範囲であり、特に25~175  $\mu m$ の範囲である。

【0161】

更に、膜は、表面において熱により、光化学的に、化学的に及び/又は電気化学的に架橋されても良い。膜の表面におけるこのような硬化により、膜の特性を更に改善する。

【0162】

特定の実施形態によると、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℃の温度に加熱され得る。好ましくは、熱架橋は、酸素の存在下で起こる。かかる処理工程において、酸素濃度は、通常、5~50容量%であ

50

り、好ましくは10～40容量%である；しかしながら、これは、限定を構成しない。

【0163】

架橋は、それぞれIR又はNIR（IR＝赤外線、すなわち700nmを超える波長を有する光；NIR＝遠赤外線、すなわち、約700～2000nmの範囲の波長及び約0.6～1.75eVの範囲のエネルギーを有する光）、及び/又はUV光の作用によって行われることも可能である。別の方法は、線、線及び/又は電子線に曝すことである。これに関して、放射線量は、5～250kGyの範囲であるのが好ましく、特に10～200kGyの範囲である。照射は、外気において、又は不活性ガス下で行われても良い。これにより、膜の使用特性、特に耐久性が改善される。

【0164】

架橋の所望の度合いに応じて、架橋反応の継続時間は、広範囲内であっても良い。一般的には、かかる反応時間は、1秒～10時間の範囲であり、好ましくは1分～1時間の範囲である；しかしながら、これは、限定を構成しない。

【0165】

本発明の特定の実施形態によると、膜は、元素分析により、膜の全質量に対して、少なくとも3質量%、好ましくは少なくとも5質量%、特に好ましくは少なくとも7質量%のリンを含む。リンの割合は、元素分析によって測定され得る。この場合、膜は、真空下（1ミリバール）、110で3時間乾燥される。

【0166】

ホスホン酸基及び/又はスルホン酸基を含むポリマーは、少なくとも5meq/gのホスホン酸基及び/又はスルホン酸基含有量を有するのが好ましく、少なくとも10meq/gであるが特に好ましい。かかる値は、いわゆるイオン交換容量（IEC）によって測定される。

【0167】

IECを測定するために、ホスホン酸及び/又はスルホン酸基を遊離酸に転化するが、測定は、ホスホン酸基を含むモノマーの重合前に行われる。次に、サンプルを0.1MのNaOHで滴定する。その後、イオン交換容量（IEC）を、当量点までの酸の消費量及び乾燥質量から計算する。

【0168】

本発明の高分子膜は、以前から知られているドーブ処理高分子膜と比較して、改善された材料特性を有している。特に、本発明の高分子膜は、公知のドーブ処理高分子膜と比較して、良好な性能を示す。その理由は、特に改善されたプロトン伝導性である。これは、120、好ましくは140の温度条件下で、少なくとも1mS/cmであり、好ましくは少なくとも2mS/cmであり、特に少なくとも5mS/cmであり、極めて好ましくは少なくとも10mS/cmである。

【0169】

更に、膜は、70の温度条件下で高い伝導性も示す。伝導性は、特に、膜におけるスルホン酸基の含有量に応じて異なる。かかる割合が高いと、低温条件下での伝導性が良好となる。これに関して、本発明の膜は、低温条件下で加湿され得る。この場合、エネルギー源として使用される化合物、例えば水素は、所定の割合の水と一緒に供給されても良い。しかしながら、多くの場合、反応によって形成される水は、加湿を達成するために十分である。

【0170】

特定の伝導性は、定電位形式の4極配置で且つ白金電極（ワイヤ、直径0.25mm）を使用して、インピーダンス分光によって測定される。電流の集電極間の距離は、2cmである。これにより得られるスペクトルを、平行配置のオーム抵抗とキャパシタとからなる簡易な形式を用いて評価する。リン酸でドーブ処理される膜のサンプルの断面積は、サンプルの載置直前に測定される。温度依存状態を測定するために、測定電池を、炉において所望の温度とし、サンプル近傍に配置されるPt-100の熱電対を用いて調節した。かかる温度に到達すると、サンプルをかかる温度で10分間保持し、その後、測定を開始

10

20

30

40

50

する。

【0171】

いわゆる液体直接メタノール型燃料電池において、0.5Mのメタノール溶液を用い、90 の条件下で作動中のクロスオーバー電流密度(crossover current density)は、100 mA/cm<sup>2</sup>未満であるのが好ましく、特に70 mA/cm<sup>2</sup>未満であり、特に好ましくは50 mA/cm<sup>2</sup>未満であり、極めて好ましくは10 mA/cm<sup>2</sup>未満である。いわゆる気体直接メタノール型燃料電池において、2Mのメタノール溶液を用い、160 の条件下で作動中のクロスオーバー電流密度は、100 mA/cm<sup>2</sup>未満であるのが好ましく、特に50 mA/cm<sup>2</sup>未満であり、極めて好ましくは10 mA/cm<sup>2</sup>未満である。

【0172】

クロスオーバー電流密度を測定するために、カソードで放出される二酸化炭素の量は、CO<sub>2</sub>センサによって計測される。クロスオーバー電流密度は、P. Zelenay, S. C. Thomas, S. Gottesfeld in S. Gottesfeld, T. F. Fuller "Proton Conducting Membrane Fuel Cells II" ECS Proc., 第98-27巻, 300-308頁に記載のように、CO<sub>2</sub>の量に関して、上記の方法で得られる数値から計算される。

【0173】

本発明の特定の実施形態によると、本発明の高分子膜は、電気化学的に活性である1層以上の触媒層を含むことが可能である。“電気化学的に活性”なる用語は、触媒層が燃料、例えばH<sub>2</sub>、メタノール、エタノールの酸化、及びO<sub>2</sub>の還元触媒作用を及ぼすことが可能であることを意味する。

【0174】

触媒層は、触媒活性物質を含む。かかる物質としては、特に、白金族、すなわちPt、Pd、Ir、Rh、Os、Ruの貴金属、又は更には貴金属のAu及びAgを含む。更に、上述の金属の合金を使用しても良い。更に、少なくとも1層の触媒層は、白金族の単体と、非貴金属、例えばFe、Co、Ni、Cr、Mn、Zr、Ti、Ga、V等との合金を含んでいても良い。更に、上述の貴金属及び/又は非貴金属の酸化物を使用することも可能である。

【0175】

上述の物質を含む触媒活性粒子は、金属粉末、いわゆるブラック貴金属(black precious metal)、特に白金及び/又は白金合金として使用されても良い。かかる粒子は、5~200 nmの範囲、好ましくは7~100 nmの範囲の寸法を有するのが一般的である。

【0176】

更に、金属を、担体材料に使用することも可能である。かかる担体は、カーボンブラック、グラファイト又は黒鉛化カーボンブラックの形で特に使用されても良い炭素を含むのが好ましい。更に、電気伝導性の金属酸化物、例えばSnO<sub>x</sub>、TiO<sub>x</sub>又はスルフェート、例えばFePO<sub>x</sub>、NbPO<sub>x</sub>、Zr<sub>y</sub>(PO<sub>x</sub>)<sub>z</sub>を担体材料として使用することが可能である。これに関して、指数x、y及びzは、遷移金属が異なる酸化段階にあり得るような公知の範囲内に在ることが可能な、個々の化合物における酸素又は金属の含有量を意味する。

【0177】

担体における上記の金属粒子の含有量は、金属及び担体の結合の全質量に対して、一般的には1~80質量%の範囲であり、5~60質量%であるのが好ましく、10~50質量%であるのが特に好ましく；しかしながら、これは、限定を構成しない。担体の粒径、特に炭素粒子の寸法は、20~100 nmの範囲であるのが好ましく、特に30~60 nmの範囲である。担体に存在する金属粒子の寸法は、1~20 nmの範囲であるのが好ましく、特に1~10 nmの範囲であり、2~6 nmの範囲であるのが特に好ましい。

【0178】

相互に異なる粒子の寸法は、平均値を表し、そして透過電子顕微鏡法又はX線粉末回折法によって測定され得る。

【0179】

上述の触媒活性粒子は、一般に市販され得る。

【0180】

更に、かかる触媒層は、ホスホン酸基及び/又はスルホン酸基を含み、ホスホン酸基を含むモノマー及び/又はスルホン酸基を含むモノマーの重合によって得ることが可能であるアイオノマーを含むことが可能である。

【0181】

ホスホン酸基を含むモノマーは、上述した通りであり、この場合に引用することが可能である。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；ホスホン酸基を含むアクリル酸及び/又はメタクリル酸化合物、例えば2-ホスホノメチルアクリル酸、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及び2-ホスホノメチルメタクリルアミドを、本発明により用いられるアイオノマーの調製に使用するのが好ましい。

10

【0182】

市販のビニルホスホン酸(エテンホスホン酸)、例えば、Aldrich社又はClariant GmbH製のビニルホスホン酸を使用するのが特に好ましい。好ましいビニルホスホン酸は、70%を超え、特に90%を超え、特に好ましくは97%を超える純度を有する。

【0183】

更に、スルホン酸基を含むモノマーは、アイオノマーの調製に用いられても良い。

【0184】

本発明の特定の実施形態によると、ホスホン酸基を含むモノマーとスルホン酸基を含むモノマーの混合物を、アイオノマーの調製に使用し、且つスルホン酸基を含むモノマーに対するホスホン酸基を含むモノマーの質量比は、100:1~1:100の範囲であり、10:1~1:10の範囲であるのが好ましく、2:1~1:2の範囲であるのが特に好ましい。更に、アイオノマーは、上述の疎水性モノマーから誘導される単位を含んでいても良い。

20

【0185】

更に、アイオノマーは、上述の疎水性モノマーから誘導される繰り返し単位を含むことが可能である。

【0186】

アイオノマーは、300~100000g/モルの範囲、好ましくは500~50000g/モルの範囲の分子量を有するのが好ましい。かかる値は、GPCによって測定され得る。

30

【0187】

本発明の特定の実施形態によると、アイオノマーは、1~20の範囲、特に好ましくは3~10の範囲の多分散性 $M_w/M_n$ を有することが可能である。

【0188】

更に、市販のポリビニルホスホン酸をアイオノマーとして使用することも可能である。これは、特にPolysciences Inc社から市販されている。

【0189】

本発明の特定の実施形態によると、アイオノマーは、触媒層に対して特に均一に分散されている。このような均一な分散は、触媒層を高分子膜に施す前に、アイオノマーを触媒活性物質と接触させることによって特に達成され得る。

40

【0190】

触媒層におけるアイオノマーの均一な分散は、例えばEDXによって測定され得る。これに関して、触媒層内での分散は、10%以下であり、5%以下であるのが好ましく、1%以下であるのが特に好ましい。触媒層におけるアイオノマーの含有量は、1~60質量%の範囲であるのが好ましく、10~50質量%の範囲であるのが特に好ましい。

【0191】

元素分析によると、触媒層におけるリンの割合は、少なくとも0.3質量%であるのが

50

好ましく、特に少なくとも3質量%であり、少なくとも7質量%であるのが特に好ましい。本発明の特定の実施形態によると、触媒層におけるリンの割合は、3～15質量%の範囲である。

**【0192】**

少なくとも1層の触媒層を施すために、幾つかの方法が使用され得る。例えば、工程C)で形成される層に触媒層を設けるために、触媒を含む被膜が設けられた担体を、工程C)で使用することも可能である。

**【0193】**

これに関して、膜の一方の側又は両側に触媒層が設けられていても良い。膜の一方の側だけに触媒層が設けられている場合、膜の反対側は、触媒層を含む電極と一緒に加圧されている必要がある。膜の両側に触媒層が設けられている場合、最良の結果を達成するために、以下の方法が使用され得る。

10

**【0194】**

本発明によると、触媒層は、触媒懸濁液を使用する方法によって施されても良い。更に、触媒を含む粉末を使用することが可能である。

**【0195】**

触媒活性物質及びホスホン酸基を含むアイオノマーに加えて、触媒懸濁液は、添加剤を含んでいても良い。かかる添加剤は、特に、フルオロポリマー、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、増粘剤、特に水溶性ポリマー、例えばセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、及び界面活性物質を含む。

20

**【0196】**

界面活性物質としては、特にイオン性界面活性剤、例えば脂肪酸の塩、特にラウリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム；及びアルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸の塩、特にナトリウムペルフルオロヘキサンスルホネート、リチウムペルフルオロヘキサンスルホネート、アンモニウムペルフルオロヘキサンスルホネート、ペルフルオロヘキサンスルホン酸、カリウムノナフルオロブタンスルホネート、並びに非イオン性界面活性剤、特にエトキシ化脂肪アルコール及びポリエチレングリコールを含む。

**【0197】**

更に、触媒懸濁液は、室温条件下で液体である成分を含むことが可能である。かかる成分としては、特に、極性又は非極性であっても良い有機溶剤、リン酸、ポリリン酸及び/又は水を含む。触媒懸濁液は、1～99質量%の液体成分を含むのが好ましく、特に10～80質量%である。

30

**【0198】**

極性の有機溶剤としては、特にアルコール、例えばエタノール、プロパノール、イソプロパノール及び/又はブタノールを含む。

**【0199】**

非極性の有機溶剤としては、特に、薄層用の公知の間引き剤(thinning agent)、例えばテルペンチンの油を含むデュボン社製の薄層8470用間引き剤を含む。

**【0200】**

フルオロポリマー、特にテトラフルオロエチレンポリマーは、特に好ましい添加剤である。本発明の特定の実施形態によると、触媒懸濁液は、触媒材料の質量に対して、0～60質量%のフルオロポリマーを含んでいても良く、1～50質量%であるのが好ましい。

40

**【0201】**

これに関して、少なくとも1種の貴金属及び必要により1種以上の担体材料を含む触媒材料に対するフルオロポリマーの質量比は、0.1を超えていても良く、かかる比は、0.2～0.6の範囲内にあるのが好ましい。

**【0202】**

触媒懸濁液は、一般的な方法で膜に施され得る。ペースト状であっても良い懸濁液の粘度に応じて、懸濁液を施すことが可能である幾つかの方法が知られている。

**【0203】**

50

フィルム、繊維、テキスタイル及び／又は紙を被覆する方法、特に噴霧法及び印刷法、例えばスクリーン及びシルクスクリン印刷法、インクジェット印刷法、ローラー、特にアニロックスローラーを用いた塗布、スリットノズルを用いた塗布及びドクターブレードを用いた塗布が適当である。対応の方法及び触媒懸濁液の粘度は、膜の硬度に応じて異なる。

【0204】

粘度は、固体含有量、特に触媒活性粒子の割合、及び添加剤の割合によって制御され得る。調節されるべき粘度は、触媒懸濁液の塗布方法に応じて異なり、且つ最適値及びその決定は、当業者に周知である。

【0205】

膜の硬度に応じて、触媒と膜の結合は、加熱及び／又は加圧によって改善可能である。更に、膜と触媒との間の結合は、熱により、光化学的に、化学的に及び／又は電気化学的に行われても良い上述の表面架橋処理によって強められる。

【0206】

本発明の特定の実施形態によると、触媒層は、粉末法によって施される。これに関して、上記に例示された追加の添加剤を含んでいても良い触媒粉末が使用される。

【0207】

触媒粉末を施すために、特に噴霧法及びスクリーン法を用いることが可能である。噴霧法において、粉末混合物が、ノズル、例えばスリットノズルを介して膜に噴霧される。次に、触媒層が設けられた膜を加熱して、触媒と膜の結合を改善するのが一般的である。加熱法は、例えばホットローラーによって行われ得る。粉末を施す上記の方法及び装置は、特にDE19509748、DE19509749及びDE19757492に記載されている。

【0208】

スクリーン法において、触媒粉末は、振動篩によって膜に施される。触媒粉末を膜に施す装置は、W000/26982に記載されている。触媒粉末を施した後、触媒と膜の結合は、加熱によって改善され得る。これに関して、少なくとも1層の触媒層が設けられた膜を、50～200の範囲、特に100～180の範囲の温度に加熱することが可能である。

【0209】

更に、触媒層は、触媒を含む被膜が担体に施され、次に、触媒を含み、担体に存在する被膜を膜に移す方法によって施され得る。例えば、かかる方法は、W092/15121に記載されている。

【0210】

触媒被膜が設けられた担体は、例えば、上述の触媒懸濁液を調製することによって製造され得る。その後、かかる触媒懸濁液を、例えばポリテトラフルオロエチレンから作製された支持フィルムに施す。懸濁液を施した後、揮発性成分を除去する。

【0211】

触媒を含む被膜の移転は、特にホットプレス法によって行われ得る。この場合、触媒層と膜並びに支持フィルムを含む複合体を、50～200の範囲の温度に加熱し、そして0.1～5MPaの圧力で一緒に加圧する。一般に、数秒が、触媒層を膜に対して結合するのに十分である。好ましくは、このような時間は、1秒～5分の範囲であり、特に5秒～1分の範囲である。

【0212】

本発明の特定の実施形態によると、触媒層は、1～1000µmの範囲、特に5～500µmの範囲、好ましくは10～300µmの範囲の厚さを有する。かかる値は、走査型電子顕微鏡(SEM)によって得られる写真からの層厚の測定値を平均することによって測定され得る平均値を表す。

【0213】

本発明の特定の実施形態によると、少なくとも1層の触媒層が設けられた膜は、0.1

10

20

30

40

50

~ 10.0 mg/cm<sup>2</sup>、好ましくは0.2~6.0 mg/cm<sup>2</sup>、特に好ましくは0.2~2 mg/cm<sup>2</sup>の触媒活性金属、例えばPtを含む。かかる値は、平坦なサンプルの元素分析によって測定され得る。膜に2層の相対する触媒層が設けられる場合、上述した触媒層ごとの金属の面積あたりの質量の値が使用される。

【0214】

本発明の特定の実施形態によると、膜の一方の側は、膜の反対側よりも高い金属含有量を示す。一方の側の金属含有量は、反対側の金属含有量の少なくとも2倍であるのが好ましい。

【0215】

工程C)による処理に続いて、又は触媒層を施した後、膜は、酸素の存在下で熱の作用によって更に架橋されても良い。膜の硬化により、更に、膜の特性が改善される。この場合、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℃の温度に加熱されても良い。かかる処理工程において、酸素濃度は、5~50容量%の範囲であるのが一般的であり、10~40容量%の範囲であるのが好ましい；しかしながら、これは、限定を構成しない。

10

【0216】

架橋は、それぞれIR又はNIR (IR = 赤外線、すなわち700 nmを超える波長を有する光；NIR = 遠赤外線、すなわち、約700~2000 nmの範囲の波長及び約0.6~1.75 eVの範囲のエネルギーを有する光)の作用によって行われることも可能である。別の方法は、紫外線の照射である。これに関して、放射線量は、5~250 kGy

20

【0217】

架橋の所望の度合いに応じて、架橋反応の継続時間は、広範囲内であっても良い。一般的には、かかる反応時間は、1秒~10時間の範囲であり、好ましくは1分~1時間の範囲である；しかしながら、これは、限定を構成しない。

【0218】

本発明の高分子膜に関して考え得る使用分野としては、特に、燃料電池、電気分解、キャパシタ及び電池システムでの使用を含む。

【0219】

更に本発明は、少なくとも1種の、本発明の高分子膜を含む膜電極アセンブリに関する。膜電極アセンブリの更なる情報に関して、技術文献、特に、特許US-A 4 191 618、US-A 4 212 714及びUS-A 4 333 805を参照する。膜電極アセンブリの構造及び製造並びに選択されるべき電極、ガス拡散層及び触媒に関する上述の引用例 [US-A 4 191 618、US-A 4 212 714及びUS-A 4 333 805] に含まれる開示内容についても、本願の明細書の一部である。

30

【0220】

膜電極アセンブリを製造するために、本発明の膜は、ガス拡散層にて結合され得る。膜の両側に触媒層が設けられる場合、ガス拡散層は、加圧前に触媒を含んでいない。しかしながら、触媒活性層が設けられたガス拡散層を使用することも可能である。一般に、ガス拡散層は、電子伝導性を示す。この場合、平坦で、電気伝導性であり、耐酸性の構造物が一般に使用される。このような構造物としては、例えば、炭素繊維の紙、黒鉛化炭素繊維の紙、炭素繊維織物、黒鉛化炭素繊維織物及び/又はカーボンブラックの添加によって伝導性にされた平坦な構造物を含む。

40

【0221】

少なくとも1層の触媒層が設けられた膜にガス拡散層を結合するのは、一般的な条件下で個々の成分を加圧することによって行われる。一般に、10~300 barの範囲、特に20~200 barの範囲の温度及び1~1000 barの範囲、特に3~300 barの範囲の圧力の条件下で積層が行われる。

【0222】

更に、膜と触媒層との結合は、触媒層が設けられたガス拡散層を用いることによって行

50

われても良い。これに関して、膜電極アッセンブリは、触媒層及び触媒層が設けられた2層のガス拡散層を用いることなく膜から形成されても良い。

【0223】

本発明の膜電極アッセンブリは、驚くべきほどに高い出力密度を示す。特定の実施形態によると、好ましい膜電極アッセンブリは、少なくとも $0.05 \text{ A/cm}^2$ 、好ましくは $0.1 \text{ A/cm}^2$ 、特に好ましくは $0.2 \text{ A/cm}^2$ の電流密度を達成する。かかる電流密度は、アノードにおける純粋な水素及びカソードにおける空気（約20容量%の酸素、約80容量%の窒素）で、標準圧（1013ミルバールの絶対圧、オープンセル出口（open cell outlet））及び0.6Vの槽電圧を用いての作動中に測定される。これに関して、150~200、好ましくは160~180の範囲、特に170の特に高い温度が使用され得る。更に、本発明のMEAは、100未満の温度範囲、好ましくは50~90の範囲、特に80にて作動され得る。このような温度条件下、MEAは、その他の方法で上述した条件下で0.6Vの電圧にて測定される、少なくとも $0.02 \text{ A/cm}^2$ 、好ましくは少なくとも $0.03 \text{ A/cm}^2$ 、特に $0.05 \text{ A/cm}^2$ の電流密度を示す。

10

【0224】

上述の出力密度は、低化学量論の燃料ガスを用いて達成され得る。本発明の特定の実施形態によると、化学量論は、2以下であり、1.5以下であるのが好ましく、1.2以下であるのが特に好ましい。酸素の化学量論は、3以下であり、2.5以下であるのが好ましく、2以下であるのが特に好ましい。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/010388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M8/02 H01M8/10 C08J5/22 B01D71/06		
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) H01M C08J B01D C08F		
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, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	US 2006/029853 A1 (CANON K.K.) 9 February 2006 (2006-02-09)  Seite 1, Absatz [0017] - Seite 2, Absatz [0019]; Seite 2, Absätze [0021]-[0022]; Beispiele 4 & 5; Ansprüche 1, 2 & 5-7	1, 3-8, 10, 11, 17, 18
P, X	WO 2006/004098 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 12 January 2006 (2006-01-12)  abstract	1, 3-8, 10, 11, 17, 18
E	& EP 1 786 054 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 16 May 2007 (2007-05-16) Seite 2, Absatz [0009] - Seite 3, Absatz [0014]; Beispiele; Ansprüche 1, 4, 7 & 10  -/-	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search  25 May 2007		Date of mailing of the international search report  04/06/2007
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) 340-3018		Authorized officer  Masson, Jean-Pierre

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/010388

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/118479 A1 (JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP.; UBE INDUSTRIES) 2 June 2005 (2005-06-02) Absätze [0021], [0022], [0033], [0037], [0038], [0076]-[0079], [0106], [0123], [0124], [0127], [0128], [0133], [0134] & [0136]; Beisp. I-1, & I-2, Vergl. beisp. II-1; Anspr. 1, 9 & 11-13, 24, 26 & 27	1,3-12, 17,18
X	JP 59 209277 A (HITACHI LTD.) 27 November 1984 (1984-11-27) abstract	1,3-8, 17,18
X	US 2005/089741 A1 (TOSHIBA K.K.) 28 April 2005 (2005-04-28)  Seite 1, Absatz [0013] - Seite 2, Absatz [0018]; Seite 5, Absatz [0048] - Seite 6, Absatz [0067]; Ausführungsbeispiel 13; Ansprüche 1, 4, 8, 9, 12, 35 & 37	1,3-7, 10,11, 17,18
X	WO 99/27599 A (AVISTA LABS) 3 June 1999 (1999-06-03)  S. 5, Z. 8-20; S. 28, Z. 10 - S. 29, Z. 14; S. 30, Z. 1-18; S. 30-32, Beispiele 1-3; Ansprüche 1, 10, 40-46, 53-60, 74-77, 89, 90, 98, 99, 173-175, 186-188, 198-204 & 211-218	1,3-5,7, 8,10-12, 17,18
X	WO 03/023890 A (ITM POWER LTD.) 20 March 2003 (2003-03-20)  Seite 3, Zeile 6 - Seite 4, Zeile 8; Seite 4, Zeile 32 - Seite 5, Zeile 31; Seite 14, Zeile 14 - Seite 15, Zeile 3; Beispiele 1 & 2; Ansprüche 1, 7, 11-14 & 17	1,3-5,7, 8,10,11, 17,18
X	WO 02/087001 A (MOTOROLA INC.) 31 October 2002 (2002-10-31) Seite 4, Zeilen 10-16; Seite 6, Zeile 22 - Seite 7, Zeile 9; Seite 8, Zeile 13 - Seite 10, Zeile 2; Ansprüche 1 & 6-10	1,3-5,7, 8,17,18
X	GB 1 184 321 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS & CO.) 11 March 1970 (1970-03-11) Seite 1, Zeilen 11-19; Seite 1, Zeile 80 - Seite 2, Zeile 36; Beispiele A-B & 1-4; Ansprüche 1, 2 & 5	1,3-5,8, 17,18

-/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No  
 PCT/EP2006/010388

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	C.W. WALKER JR.: "Proton-conducting polymer membrane comprised of a copolymer of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid and 2-hydroxyethyl methacrylate" JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 110, no. 1, 20 July 2002 (2002-07-20), pages 144-151, XP004368794 ISSN: 0378-7753 the whole document	1,3-5, 10,11, 17,18
X	M. YAMABE ET AL.: "Novel phosphonated perfluorocarbon polymers" EUROPEAN POLYMER JOURNAL, vol. 36, no. 5, May 2000 (2000-05), pages 1035-1041, XP004189905 ISSN: 0014-3057 the whole document	1,3-5,8, 17,18
X	Y. SAKAGUCHI ET AL.: "Preparation and properties of sulfonated or phosphonated polybenzimidazoles and polybenzoxazoles" POLYMERIC MATERIALS : SCIENCE AND ENGINEERING, vol. 84, 2001, pages 899-900, XP001091393 ISSN: 0743-0515 the whole document	1,3-5, 17,18
X	US 4 434 249 A (ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGY CORP.) 28 February 1984 (1984-02-28) Spalte 1, Zeilen 12-44; Spalte 3, Zeilen 11-62; Beispiel 2; Ansprüche 1, 8 & 9	1,3-5,7, 8
A	WO 2004/015803 A (CELANESE VENTURES GMBH) 19 February 2004 (2004-02-19) Seite 7, Zeilen 5-21; Seite 8, Zeile 23 - Seite 10, Zeile 7; Seite 12, Zeile 8 - Seite 13, Zeile 29; Ansprüche 1, 10-12 & 21-24	1-18
A	WO 2004/015802 A (CELANESE VENTURES GMBH) 19 February 2004 (2004-02-19) Seite 5, Zeile 25 - Seite 6, Zeile 8; Seite 6, Zeile 31 - Seite 9, Zeile 4; Seite 9, Zeile 20 - Seite 10, Zeile 34; Ansprüche 1, 10 & 19-22	1-18
A	WO 03/075389 A (CELANESE VENTURES GMBH) 12 September 2003 (2003-09-12) Seite 6, Zeile 31 - Seite 7, Zeile 10; Seite 7, Zeile 37 - Seite 9, Zeile 9; Seite 24, Zeile 6 - Seite 26, Zeile 24; Versuchsbeispiele; Ansprüche 1, 4, 15 & 16	1-18
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/010388

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 03/074595 A (CELANESE VENTURES GMBH) 12 September 2003 (2003-09-12) Seite 7, Zeile 4 - Seite 8, Zeile 14; Seite 22, Zeile 26 - Seite 25, Zeile 9; Seite 26, Zeile 17 - Seite 28, Zeile 25; Versuchsbeispiele; Ansprüche 1, 4-6, 19 & 20 -----	1-18

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/010388

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006029853 A1	09-02-2006	CN 1731618 A EP 1633012 A2 JP 2006049225 A	08-02-2006 08-03-2006 16-02-2006
WO 2006004098 A	12-01-2006	CA 2573250 A1 EP 1786054 A1	12-01-2006 16-05-2007
EP 1786054 A	16-05-2007	CA 2573250 A1 WO 2006004098 A1	12-01-2006 12-01-2006
US 2005118479 A1	02-06-2005	AU 2003211739 A1 CN 1639897 A DE 10392357 T5 WO 03081706 A1	08-10-2003 13-07-2005 10-03-2005 02-10-2003
JP 59209277 A	27-11-1984	NONE	
US 2005089741 A1	28-04-2005	CN 1601793 A JP 3896105 B2 JP 2005071961 A	30-03-2005 22-03-2007 17-03-2005
WO 9927599 A	03-06-1999	AU 741975 B2 AU 1088999 A BR 9814617 A CA 2300846 A1 EP 1040529 A1 JP 3744794 B2 JP 2001524740 T JP 2005142167 A JP 2005135926 A US 6096449 A US 6218035 B1 US 6030718 A	13-12-2001 15-06-1999 03-10-2000 03-06-1999 04-10-2000 15-02-2006 04-12-2001 02-06-2005 26-05-2005 01-08-2000 17-04-2001 29-02-2000
WO 03023890 A	20-03-2003	AT 313858 T CA 2459340 A1 CN 1565066 A DE 60208215 T2 DK 1428284 T3 EP 1428284 A2 ES 2256513 T3 GB 2380055 A HK 1067790 A1 JP 2005502990 T MX PA04002161 A NZ 531551 A US 2003113603 A1	15-01-2006 20-03-2003 12-01-2005 20-07-2006 08-05-2006 16-06-2004 16-07-2006 26-03-2003 11-08-2006 27-01-2005 29-06-2004 30-03-2007 19-06-2003
WO 02087001 A	31-10-2002	CN 1579032 A EP 1389352 A2 JP 2005509243 T TW 239358 B US 2003060521 A1 US 6503378 B1	09-02-2005 18-02-2004 07-04-2005 11-09-2005 27-03-2003 07-01-2003
GB 1184321 A	11-03-1970	NONE	
US 4434249 A	28-02-1984	NONE	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/010388

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004015803 A	19-02-2004	AT 314735 T	15-01-2006
		CA 2494530 A1	19-02-2004
		CN 1682400 A	12-10-2005
		EP 1527494 A1	04-05-2005
		KR 20050036964 A	20-04-2005
		US 2005244695 A1	03-11-2005
WO 2004015802 A	19-02-2004	AT 315278 T	15-02-2006
		CA 2494330 A1	19-02-2004
		CN 1675790 A	28-09-2005
		DE 10235358 A1	12-02-2004
		EP 1527493 A1	04-05-2005
		JP 2005534784 T	17-11-2005
		KR 20050083611 A	26-08-2005
		US 2005244694 A1	03-11-2005
WO 03075389 A	12-09-2003	AT 308123 T	15-11-2005
		CA 2478252 A1	12-09-2003
		CN 1639901 A	13-07-2005
		DE 10213540 A1	19-02-2004
		DE 50301503 D1	01-12-2005
		EP 1488473 A1	22-12-2004
		JP 2005527075 T	08-09-2005
		US 2005147859 A1	07-07-2005
		WO 03074595 A	12-09-2003
CA 2477863 A1	12-09-2003		
CN 1649945 A	03-08-2005		
EP 1485427 A1	15-12-2004		
JP 2005526875 T	08-09-2005		

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/010388

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. HO1M8/02 HO1M8/10 C08J5/22 B01D71/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) HO1M C08J B01D C08F		
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, INSPEC, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	US 2006/029853 A1 (CANON K.K.) 9. Februar 2006 (2006-02-09)  Seite 1, Absatz [0017] - Seite 2, Absatz [0019]; Seite 2, Absätze [0021]-[0022]; Beispiele 4 & 5; Ansprüche 1, 2 & 5-7	1,3-8, 10,11, 17,18
P,X	WO 2006/004098 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 12. Januar 2006 (2006-01-12)  Zusammenfassung & EP 1 786 054 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 16. Mai 2007 (2007-05-16) Seite 2, Absatz [0009] - Seite 3, Absatz [0014]; Beispiele; Ansprüche 1, 4, 7 & 10	1,3-8, 10,11, 17,18
E	-/--	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<ul style="list-style-type: none"> <li>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*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)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*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</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*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</li> <li>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
25. Mai 2007		04/06/2007
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Masson, Jean-Pierre

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/010388

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2005/118479 A1 (JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP.; UBE INDUSTRIES) 2. Juni 2005 (2005-06-02) Absätze [0021], [0022], [0033], [0037], [0038], [0076]-[0079], [0106], [0123], [0124], [0127], [0128], [0133], [0134] & [0136]; Beisp. I-1, & I-2, Vergl.beisp. II-1; Anspr. 1, 9 & 11-13, 24, 26 & 27	1,3-12, 17,18
X	JP 59 209277 A (HITACHI LTD.) 27. November 1984 (1984-11-27) Zusammenfassung	1,3-8, 17,18
X	US 2005/089741 A1 (TOSHIBA K.K.) 28. April 2005 (2005-04-28)  Seite 1, Absatz [0013] - Seite 2, Absatz [0018]; Seite 5, Absatz [0048] - Seite 6, Absatz [0067]; Ausführungsbeispiel 13; Ansprüche 1, 4, 8, 9, 12, 35 & 37	1,3-7, 10,11, 17,18
X	WO 99/27599 A (AVISTA LABS) 3. Juni 1999 (1999-06-03)  S. 5, Z. 8-20; S. 28, Z. 10 - S. 29, Z. 14; S. 30, Z. 1-18; S. 30-32, Beispiele 1-3; Ansprüche 1, 10, 40-46, 53-60, 74-77, 89, 90, 98, 99, 173-175, 186-188, 198-204 & 211-218	1,3-5,7, 8,10-12, 17,18
X	WO 03/023890 A (ITM POWER LTD.) 20. März 2003 (2003-03-20)  Seite 3, Zeile 6 - Seite 4, Zeile 8; Seite 4, Zeile 32 - Seite 5, Zeile 31; Seite 14, Zeile 14 - Seite 15, Zeile 3; Beispiele 1 & 2; Ansprüche 1, 7, 11-14 & 17	1,3-5,7, 8,10,11, 17,18
X	WO 02/087001 A (MOTOROLA INC.) 31. Oktober 2002 (2002-10-31) Seite 4, Zeilen 10-16; Seite 6, Zeile 22 - Seite 7, Zeile 9; Seite 8, Zeile 13 - Seite 10, Zeile 2; Ansprüche 1 & 6-10	1,3-5,7, 8,17,18
X	GB 1 184 321 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS & CO.) 11. März 1970 (1970-03-11) Seite 1, Zeilen 11-19; Seite 1, Zeile 80 - Seite 2, Zeile 36; Beispiele A-B & 1-4; Ansprüche 1, 2 & 5	1,3-5,8, 17,18

-/--

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/010388

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	C.W. WALKER JR.: "Proton-conducting polymer membrane comprised of a copolymer of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid and 2-hydroxyethyl methacrylate" JOURNAL OF POWER SOURCES, Bd. 110, Nr. 1, 20. Juli 2002 (2002-07-20), Seiten 144-151, XPO04368794 ISSN: 0378-7753 das ganze Dokument	1,3-5, 10,11, 17,18
X	M. YAMABE ET AL.: "Novel phosphonated perfluorocarbon polymers" EUROPEAN POLYMER JOURNAL, Bd. 36, Nr. 5, Mai 2000 (2000-05), Seiten 1035-1041, XPO04189905 ISSN: 0014-3057 das ganze Dokument	1,3-5,8, 17,18
X	Y. SAKAGUCHI ET AL.: "Preparation and properties of sulfonated or phosphonated polybenzimidazoles and polybenzoxazoles" POLYMERIC MATERIALS : SCIENCE AND ENGINEERING, Bd. 84, 2001, Seiten 899-900, XPO01091393 ISSN: 0743-0515 das ganze Dokument	1,3-5, 17,18
X	US 4 434 249 A (ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGY CORP.) 28. Februar 1984 (1984-02-28) Spalte 1, Zeilen 12-44; Spalte 3, Zeilen 11-62; Beispiel 2; Ansprüche 1, 8 & 9	1,3-5,7, 8
A	WO 2004/015803 A (CELANESE VENTURES GMBH) 19. Februar 2004 (2004-02-19) Seite 7, Zeilen 5-21; Seite 8, Zeile 23 - Seite 10, Zeile 7; Seite 12, Zeile 8 - Seite 13, Zeile 29; Ansprüche 1, 10-12 & 21-24	1-18
A	WO 2004/015802 A (CELANESE VENTURES GMBH) 19. Februar 2004 (2004-02-19) Seite 5, Zeile 25 - Seite 6, Zeile 8; Seite 6, Zeile 31 - Seite 9, Zeile 4; Seite 9, Zeile 20 - Seite 10, Zeile 34; Ansprüche 1, 10 & 19-22	1-18
A	WO 03/075389 A (CELANESE VENTURES GMBH) 12. September 2003 (2003-09-12) Seite 6, Zeile 31 - Seite 7, Zeile 10; Seite 7, Zeile 37 - Seite 9, Zeile 9; Seite 24, Zeile 6 - Seite 26, Zeile 24; Versuchsbeispiele; Ansprüche 1, 4, 15 & 16	1-18
	-/-	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2006/010388

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 03/074595 A (CELANESE VENTURES GMBH) 12. September 2003 (2003-09-12) Seite 7, Zeile 4 - Seite 8, Zeile 14; Seite 22, Zeile 26 - Seite 25, Zeile 9; Seite 26, Zeile 17 - Seite 28, Zeile 25; Versuchsbeispiele; Ansprüche 1, 4-6, 19 & 20 -----	1-18

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/010388

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006029853 A1	09-02-2006	CN 1731618 A	08-02-2006
		EP 1633012 A2	08-03-2006
		JP 2006049225 A	16-02-2006
WO 2006004098 A	12-01-2006	CA 2573250 A1	12-01-2006
		EP 1786054 A1	16-05-2007
EP 1786054 A	16-05-2007	CA 2573250 A1	12-01-2006
		WO 2006004098 A1	12-01-2006
US 2005118479 A1	02-06-2005	AU 2003211739 A1	08-10-2003
		CN 1639897 A	13-07-2005
		DE 10392357 T5	10-03-2005
		WO 03081706 A1	02-10-2003
JP 59209277 A	27-11-1984	KEINE	
US 2005089741 A1	28-04-2005	CN 1601793 A	30-03-2005
		JP 3896105 B2	22-03-2007
		JP 2005071961 A	17-03-2005
WO 9927599 A	03-06-1999	AU 741975 B2	13-12-2001
		AU 1088999 A	15-06-1999
		BR 9814617 A	03-10-2000
		CA 2300846 A1	03-06-1999
		EP 1040529 A1	04-10-2000
		JP 3744794 B2	15-02-2006
		JP 2001524740 T	04-12-2001
		JP 2005142167 A	02-06-2005
		JP 2005135926 A	26-05-2005
		US 6096449 A	01-08-2000
		US 6218035 B1	17-04-2001
		US 6030718 A	29-02-2000
		WO 03023890 A	20-03-2003
CA 2459340 A1	20-03-2003		
CN 1565066 A	12-01-2005		
DE 60208215 T2	20-07-2006		
DK 1428284 T3	08-05-2006		
EP 1428284 A2	16-06-2004		
ES 2256513 T3	16-07-2006		
GB 2380055 A	26-03-2003		
HK 1067790 A1	11-08-2006		
JP 2005502990 T	27-01-2005		
MX PA04002161 A	29-06-2004		
NZ 531551 A	30-03-2007		
US 2003113603 A1	19-06-2003		
WO 02087001 A	31-10-2002	CN 1579032 A	09-02-2005
		EP 1389352 A2	18-02-2004
		JP 2005509243 T	07-04-2005
		TW 239358 B	11-09-2005
		US 2003060521 A1	27-03-2003
		US 6503378 B1	07-01-2003
GB 1184321 A	11-03-1970	KEINE	
US 4434249 A	28-02-1984	KEINE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/010388

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004015803 A	19-02-2004	AT 314735 T	15-01-2006
		CA 2494530 A1	19-02-2004
		CN 1682400 A	12-10-2005
		EP 1527494 A1	04-05-2005
		KR 20050036964 A	20-04-2005
		US 2005244695 A1	03-11-2005
WO 2004015802 A	19-02-2004	AT 315278 T	15-02-2006
		CA 2494330 A1	19-02-2004
		CN 1675790 A	28-09-2005
		DE 10235358 A1	12-02-2004
		EP 1527493 A1	04-05-2005
		JP 2005534784 T	17-11-2005
		KR 20050083611 A	26-08-2005
		US 2005244694 A1	03-11-2005
WO 03075389 A	12-09-2003	AT 308123 T	15-11-2005
		CA 2478252 A1	12-09-2003
		CN 1639901 A	13-07-2005
		DE 10213540 A1	19-02-2004
		DE 50301503 D1	01-12-2005
		EP 1488473 A1	22-12-2004
		JP 2005527075 T	08-09-2005
		US 2005147859 A1	07-07-2005
WO 03074595 A	12-09-2003	AT 316111 T	15-02-2006
		CA 2477863 A1	12-09-2003
		CN 1649945 A	03-08-2005
		EP 1485427 A1	15-12-2004
		JP 2005526875 T	08-09-2005

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ショボフ, イバン  
ブルガリア、1504、ソフィア、オベリステ、ストル。 14

(72)発明者 シニゲルスキー, ベセリン  
ブルガリア、1463、ソフィア、ブル。 プラゲ、N 19

(72)発明者 ブラチュコフ, フリスト  
ブルガリア、1000、ソフィア、ビストリツァ、ストル。 3

(72)発明者 シェンコフ, ストイチヨ  
ブルガリア、1574、ソフィア、ヘムス、ストル。 ブロック、62、ブホト、B、アップ。 78

(72)発明者 クラパー, マルクス  
ドイツ、55128、マインツ、アカーマンヴェーク、10

Fターム(参考) 4J100 AL03Q AL08Q AP01P AP07P BA56P BA65P CA03 DA55 DA56 JA43  
JA45  
5G301 CD01 CE01  
5H026 AA06 BB10 CX05 EE18 HH05