

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1009419

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1009419

51 Int.Cl.⁶
C08J7/16, C08J5/22, H01M2/16

22 Ingediend: 16.06.98

30 Voorrang:
16.06.97 BE 9700517

41 Ingeschreven:
17.12.98 I.E. 99/02

47 Dagtekening:
27.04.99

45 Uitgegeven:
01.07.99 I.E. 99/07

73 Octrooihouder(s):
SOLVAY (Société Anonyme) te Bruxelles, België
(BE).

72 Uitvinder(s):
John Brunea te Tavaux (FR)

74 Gemachtigde:
Mr. Drs. S.U. Ottevangers c.s. te 2508 DH Den
Haag.

54 Werkwijze voor het vervaardigen van een ionenuitwisselingsmembraan geschikt als separator in een brandstofcel.

57 Werkwijze voor de vervaardiging van een ionenuitwisselingsmembraan bruikbaar als separator in een brandstofcel uitgaande van een laag welke in hoofdzaak bestaat uit tenminste één polymeer (bij voorkeur een gefluoreerd olefinisch polymeer), waarbij achtereenvolgens plaatsvindt:

- (a) het activeren van de film door middel van straling,
- (b) het vervolgens enten van de geactiveerde film met styreen en chloormethylstyreen groepen opgelost in een oplosmiddel,
- (c) het vervolgens functionaliseren van deze geënte groepen door middel van een sulfonering door middel van een oplossing omvattende een sulfoneringsmiddel, gevolgd door een hydrolyse door middel van een basische oplossing,

teneinde gesulfoneerde posities op de styreengroepen en alcoholgroepen op de chloormethylstyreengroepen te vormen.

Deze membranen kunnen op voordelige wijze gebruikt worden als separator in brandstofcellen gevoed door methanol.

NL C 1009419

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Betreft: Werkwijze voor het vervaardigen van een ionenuitwisselingsmembraan geschikt als separator in een brandstofcel.

5

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van ionenuitwisselingsmembranen die met name bruikbaar zijn in brandstof-
10 cellen.

Brandstofcellen maken het produceren van elektrische energie en warmte mogelijk met een verhoogd rendement en bij gereduceerd vervuilingsniveau en zijn bestemd voor een veelbelovende toekomst. De extreem hoge
15 kosten verhinderen echter een grootschalige toepassing zodat elke vereenvoudiging die leidt tot een vermindering van de kosten wenselijk is. Overigens is het wenselijk dat de brandstofcellen niet beperkt zijn tot de gebruikelijke geschikte brandstoffen en ook met name gevoed kunnen
20 worden door brandstof op basis van gasvormige alcohol, met name methanol.

Een bekend type brandstofcel bevat als belangrijkste onderdeel een polymeer ionenuitwisselingsmembraan en meer specifiek voor protonen, dat de rol
25 speelt van een vaste elektrolyet, welke zich als een sandwich tussen twee elektroden bevindt: dit samenstel scheidt twee kamers waarin, op bekende wijze, resp. een brandstof en een gasvormige verbranding tweegbrengende stof (oxidant) wordt toegevoegd, waarvan de chemische reactie
30 (elektro-oxidatie) het winnen van een elektrische stroom aan de elektroden mogelijk maakt. Hiertoe is het membraan tussen twee elektroden, die zijn bekleed met een katalytisch materiaal, ze als platina, ingesloten. In een variant hierop bevatten de elektroden een metallische bekle-
35 ding (bijvoorbeeld van platina) wat in situ gevormd is op het oppervlak van de membraan.

Ter herinnering, in een brandstofcel gevoed door methanol (in het algemeen werkend bij een temperatuur

in de orde van 50 tot 100°C), verlopen de volgende reacties aan de elektroden:

aan de kathode: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

aan de anode: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$.

5 Het als separator gebruikte membraan in een dergelijke brandstofcel moet voldoen aan specifieke en strikte eisen, aangezien de fysisch-chemische eigenschappen de prestaties van de cel aanzienlijk beïnvloeden. Met name belangrijke parameters zijn de geleidbaarheid van de
10 protonen en de impermeabiliteit voor de brandstof.

De bekende membranen vertonen in het algemeen een verhoogde permeabiliteit voor methanol welke nadelig is voor de prestaties van brandstofcellen die gebruik maken van deze brandstof. Het gevolg is een transport van methanol door het membraan, van de kant van de
15 anode naar de kant van de kathode, waardoor een depolarisatie van de kathode ontstaat en daardoor een verlaging van het elektrisch rendement van de cel. Een verhogen van de dikte maakt een zekere reductie van de permeabiliteit
20 van methanol mogelijk, maar veroorzaakt logischerwijs een verdere afname van de elektrochemische prestaties van de membraan.

Van belang zijnde factoren die de permeabiliteit van de membraan beïnvloeden zijn de aard van de
25 samenstellende polymeer, de eventuele functionalisering en de eventuele netwerkstructuur. De netwerkstructuur die de permeabiliteit vermindert, beïnvloedt de mechanische eigenschappen van de membraan negatief als zij ongeveer de
30 10% te boven gaat. Bovendien kunnen de aard van het samenstellende polymeer en de functionalisatie ervan het gemak van het aanbrengen van de metallische laag beïnvloeden met het oog op het vormen van elektroden evenals de eigenschappen van bekleding.

Het document US-4.608.393 beschrijft een
35 werkwijze voor het vervaardigen van ionenuitwisselingsmembranen waarbij een olefinisch polymeer, eventueel gefluoreerd, geïmpregneerd wordt met een mengsel van styreen, chloormethylstyreen en divinylbenzeen (in afwezigheid van oplosmiddel) en deze samenstelling wordt vervolgens geënt

voor copolymerisatie, eerst door bestraling met een elektromagnetisch bestralingsmiddel, vervolgens door verwarming in aanwezigheid van een polymerisatieinitiator. Uiteindelijk worden de ionenwisselende groepen geïntro-
 5 ceerd, bijvoorbeeld door sulfoneren. Dit is een erg ingewikkeld proces dat een groot aantal stappen omvat en een groot aantal reagentia. Bovendien heeft het document niet specifiek betrekking op de brandstofcellen, noch op de problemen van geleidbaarheid door de protonen en de imper-
 10 meabiliteit voor gasvormige brandstoffen, welke kenmerkend zijn. Gezien de gevolgde werkwijze beschreven in dit document, is het bovendien waarschijnlijk dat het verkregen membraan op mechanische gebied relatief fragiel is (zoals blijkt uit de noodzaak tot opsluiting tussen twee
 15 lagen polyester gedurende de behandeling), wat het ongeschikt maakt voor toepassing in een industriële brandstofcel.

Men heeft nu gevonden dat het toevoegen van groepen protische geleiders van andere specifieke groepen
 20 door het enten van de membraan, men niet alleen een reductie van de permeabiliteit van de membraan voor methanol verkrijgt, maar bovendien, op verrassende wijze, tegelijkertijd de katalytische activiteit vermeerderd, waardoor de benodigde hoeveelheid katalytisch metaal op het opper-
 25 vlak van de elektrode kan worden teruggebracht en daarmee ook de kosten van laatste.

Op een preciezere wijze, heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een ionenuitwisselingsmembraan, bruikbaar
 30 als separator in een brandstofcel, uitgaande van een laag welke in hoofdzaak bestaat uit tenminste één polymeer waarbij achtereenvolgens plaatsvindt:

- (a) het activeren van de film,
- (b) het vervolgens enten van de geactiveerde film met
 35 styreen en chloormethylstyreen groepen, opgelost in een oplosmiddel,
- (c) het vervolgens functionaliseren van de zo geënte groepen door een werkwijze voor sulfonering door middel van een oplossing, omvattende een sulfone-

ringsmiddel, gevolgd door een hydrolyse door middel van een basische oplossing, teneinde gesulfoneerde posities op de styreengroepen en alcoholposities op de chloormethylstyreengroepen te vormen.

De film welke in eerste instantie aangewend werd, kan in hoofdzaak samesteld zijn uit één of meer polymeren die, mits ze de adequate mechanische eigenschappen bezitten en blootgesteld zijn aan de stappen (a), (b) en (c) als hierboven omschreven. Bij voorkeur bestaat de film exclusief uit één of meer van dergelijke polymeren dat wil zeggen dat zij niet nog toevoegingen of vulstoffen bevatten.

Bij voorkeur is het polymeer een gefluoreerd olefine polymeer. De gefluoreerde olefinenpolymeren vertonen een goede chemische weerstand en maken een verhoogde gebruikstemperatuur mogelijk. Het betreft in hoofdzaak polymeren op basis van gefluoreerde vinylidenen (VF2) of andere geperfluoreerde monomeren: bij voorbeeld PVDF (homopolymeer), polytetrafluoretheen (PTFE), copolymeren van tetrafluoretheen-hexafluoropropen, copolymeren van tetrafluoroetheen met een geperfluoreerde vinylische ester (CF(OR), waarin R een geperfluoreerde alkoxidegroep is) of ook TEFLON^R PFA. Bij voorkeur is de gefluoreerde olefische polymeer in hoofdzaak samengesteld uit etheen en tetrafluoretheen (copolymeer ETFE), en bij voorkeur uit 40 tot 60% ethyleen en 60 tot 40% tetrafluoroetheen.

Een film, bestaande uit één of meer van dergelijke polymeren, kan vervaardigd worden middels elke bekende werkwijze tot dit doel, bijvoorbeeld door het calanderen of door extrusie in een trekplaatje gevolgd door een eventuele uitrekstap. De als separatoren gebruikte membranen in brandstofcellen hebben in het algemeen een dikte in de orde van 30 tot 130 μm .

De activering (a) gericht op het toelaten van verder enten van geschikte groepen op het oppervlak van de film die, zoals elk artikel op basis van gefluoreerde polymeren, een intrinsiek zeer zwakke reactiviteit geeft. Deze activering omvat bij voorkeur tenminste een

bestralingsstap met een middel voor ioniserende straling bijvoorbeeld beta en/of gamma-straling, bij voorkeur in aanwezigheid van lucht. Alternatief kan de activering geëffectueerd worden op chemische wijze.

5 De activering (a) kan beëindigd worden met het begin van enting (b). De twee stappen kunnen eventueel gescheiden zijn door enkele dagen; in dat geval heeft het de voorkeur de film te conserveren bij lagere temperaturen (bij voorkeur minder dan -10°C), hiermee wordt een boven-
10 matige verlaging van de reactiviteit van de film in de tijd vermeden.

Andere groepen dan styreen en chloormethylstyreen kunnen eventueel geënt worden op de film. Als additionele comonomeren kan men met name gebruiken, samen-
15 stellingen die tenminste een dubbele binding (polymeriseerbaar) en een later voor sulfonering gevoelige groep gebruiken. De geïoniseerde samenstellingen, zoals de sulfonaten, zijn uitgesloten omdat zij een elektrostatische barrière vormen die vervolgens het enten tegengaat.
20 Als voorbeeld van een additioneel bruikbaar monomeer kan men glycidylmethacrylaat noemen, welke het voordeel biedt dat het tot groepen met hydrofiele eigenschappen leidt.

De enting (b) verloopt in het algemeen in de vloeibare fase, styreen (hierna genoemd "St") en
25 chloormethylstyreen (hierna genoemd "CMS"), samen eventueel met andere comonomeren die (hierna genoemd "X") zijn opgelost in een geschikt oplosmiddel zoals bijvoorbeeld ethanol, methanol en dimethylformamide. De enting verloopt in het algemeen bij een temperatuur van 60 tot 95°C gedurende $1/2$ tot 8 uur. Het heeft de voorkeur een totaalge-
30 wicht van St en CMS te enten omvattende tussen 25 en 120% van het begingewicht van de film en bij hogere voorkeur tussen 40 en 60%. De totale hoeveelheid van St en CMS is bij voorkeur niet meer dan 60% in verhouding tot het
35 totale volume van de oplossing. Zeer goede resultaten zijn verkregen wanneer de volumeverhouding styreen:chloormethylstyreen in de entoplossing tussen 60:40 en 85:15 ligt.

Het heeft de voorkeur als de film gedeeltelijk een netwerkstructuur heeft. Hiertoe is het voordelig

als de entoplossing onder andere 1 tot 15 vol.% van één of meer vernettingsreagentia bevat zoals bijvoorbeeld divinylbenzeen, triallylisocyanuraat, triallylcyanuraat of een ethyleen-glycoldimethacrylaat.

5 De functionalisatie (c) omvat een eerste sulfoneringsstap en een tweede hydrolyse stap.

De sulfonering beïnvloedt de CMS niet maar staat het aanbrengen van sulfongroepen (bijvoorbeeld SO_2Cl) toe op St groepen. Zij bestaat uit het in contact
10 brengen van de geënte film met een oplossing van een sulfoneringsmiddel zoals chloorsulfonzuur, zwavelzuur of oleum (een mengsel van zwavelzuur en SO_2), eventueel in een geschikt oplosmiddel bijvoorbeeld een gechloreerd organisch oplosmiddel, inert voor sulfonering, zoals
15 dichloorethaan of CCl_4 . De concentratie van het sulfoneringsmiddel is in het algemeen 4 tot 30 vol.%. Verscheidene verschillende sulfoneringsmiddelen kunnen eventueel tegelijkertijd gebruikt worden. De sulfonering verloopt in het algemeen bij een temperatuur van 0 tot 50°C . De duur
20 ervan is gewoonlijk 1 tot 12 uur.

De hydrolyse vindt apart plaats na de sulfonering. Bij voorkeur wordt de film gewassen (bijvoorbeeld gewassen met water) na de sulfonering en voor de hydrolyse op een manier om op substantiële wijze eventuele
25 residuen van sulfoneringsmiddelen te verwijderen. De hydrolyse maakt de omzetting mogelijk van de op de St groepen vastgezette sulfonradicalen in SO_3^- groepen, en het omzetten van CH_2Cl groepen in CH_2OH groepen. De gebruikte basische oplossing kan verkregen worden door het oplossen
30 van een basische component zoals een base of een basisch zout. Bij voorkeur gebruikt men een base en met name natriumhydroxide (NaOH).

Meerdere basische samenstellingen kunnen eventueel tegelijkertijd gebruikt worden. De pH van de basische oplossing
35 is bij voorkeur meer dan 9. De hydrolyse verloopt in het algemeen bij een temperatuur van 0 tot 50°C . De duur ervan is gebruikelijk 4 tot 8 uur.

De uitvinding betreft eveneens een ionen-uitwisselingsmembraan welk verkregen is door middel van

boven beschreven werkwijze.

De op deze wijze verkregen ionenuitwisselingsmembranen kunnen als zodanig gebruikt worden als separators in een brandstofcel, ingesloten tussen twee elektroden bekleed met een metaal of een katalytische legering. In een voorkeursuitvoeringsvorm draagt het membraan volgens de uitvinding op elke zijde een metalische bekleding welke een elektrode vormt. De bekleding kan verkregen worden door het op elke zijde van het membraan neerslaan van microdeeltjes van een metaal of een katalytische legering. De metalen of de katalytische legeringen hiervoor gebruikt zijn in deze context bekend. De metalen uit de groepen van platina en legeringen daarvan zijn zeer geschikt. Platina heeft met name de voorkeur, eventueel in combinatie met ruthenium. De gebruikte technieken voor het realiseren van een dergelijke neerslag van katalytische microdeeltjes is welbekend in de context van brandstofcellen; het kan met name gebeuren door precipitatie.

Men heeft vastgesteld dat membranen verkregen volgens de uitvinding zich met name goed lenen voor dit aanbrengen van deeltjes, dat wil zeggen dat men op het oppervlak een grotere hoeveelheid deeltjes kan aanbrengen dan die welke aangebracht kan worden op het oppervlak van bekende membranen. Men heeft eveneens geconstateerd dat bij gelijke hoeveelheden van katalytisch metaal per oppervlakte-eenheid de elektrochemische eigenschappen van de membranen verkregen volgens de uitvinding beter zijn; het is derhalve mogelijk de hoeveelheid gebruikt katalytisch metaal terug te brengen zonder schade toe te brengen aan de elektrochemische eigenschappen hetgeen met name interessant is met het oog op de extreem in hoge prijs van de dergelijke metalen.

Een ander doel van de onderhavige uitvinding betreft een werkwijze voor de bereiding van een separator voor een brandstofcel, uitgaande van een film welke in hoofdzaak bestaat uit tenminste een polymeer, waarin:

(a) men een film omzet in een uit een ionenuitwissel-

lingsmembraan door een werkwijze volgens de uitvinding zoals hierboven omschreven, en

(b) men elk van de twee zijden van de aldus verkregen membraan metalliseert.

5 Bij voorkeur metalliseert men het membraan door middel van een legering welke hoofdzakelijk bestaat uit platina en ruthenium.

De op deze wijze verkregen separatoren hebben zeer voordelige eigenschappen, met name wanneer zij
10 gebruikt worden in brandstofcellen welke gevoed worden door methanol. Met name vertonen zij een goede mechanische weerstand, een goede protonengeleidbaarheid, een zwakke permeabiliteit voor methanol en een goede elektrochemische activiteit. De permeabiliteit van methanol is met name
15 minder dan die in de membranen NAFION^R 117 (DU PONT) van dezelfde dikte.

De uitvinding betreft evenzeer een separator voor een brandstofcel welke verkregen kan worden door middel van bovengenoemde werkwijze.

20 De onderhavige aanvraag maakt het mogelijk brandstofcellen te vervaardigen die werken op methanol welke een toename van energiedichtheid hebben van meer dan 70% van de opbrengst van een vergelijkbare cel welke gebruikt maakt van separatoren op basis van polymeer
25 NAFION^R 117.

Hiertoe betreft een ander doel van de onderhavige uitvinding een brandstofcel omvattende een separator zoals boven beschreven, gevoed door een brandstof op basis van alcohol en bij voorkeur op basis van
30 methanol.

VOORBEELDEN

De volgende voorbeelden illustreren op niet limitatieve wijze de werkwijze volgens de uitvinding. De
35 voorbeelden 2 tot 5 zijn volgens de uitvinding en de voorbeelden 1R en 6R zijn gegeven ter vergelijking.

De voorbeelden 1R tot 5 zijn verkregen door gebruik te maken van films van verschillende dikte samengesteld uit PVDF voor de voorbeelden 1R-4 en een copoly-

meer ETFE (bevattende 50 mol.% etheen) voor voorbeeld 5. De dikte aangegeven in onderstaande tabel is die van de gebruikte films. De dikte van de verkregen membranen uitgaande van deze films is meer dan ongeveer 50% van deze 5 waardes. Deze films zijn allen bestraald door een elektronbundel (10 kGy) in aanwezigheid van lucht. Zij zijn vervolgens geënt in een reactor waaruit de zuurstof voorafgaand is verwijderd (onder stikstof), door onderdompeling in een entoplossing van ongeveer 70°C gedurende 10 ongeveer 5 uur. Deze oplossing omvat, behalve een oplosmiddel (ethanol), styreen en in het algemeen CMS in verschillende verhoudingen (behalve in voorbeeld 1R, waarin CMS weggelaten is). Bovendien is divinylbeneen aanwezig als vernettingsmiddel. De verkregen entverhouding en de 15 hoeveelheden vernetting zijn aangegeven in de onderstaande tabel.

Een sulfonering wordt vervolgens uitgevoerd door middel van een oplossing van 10 vol.% chloorsulfonzuur in 1,2-dichloorethaan bij kamertemperatuur gedurende 20 8 uur.

Na het wassen met water worden de films uiteindelijk onderworpen aan een hydrolysestap door middel van een oplossing van NaOH (0,5N), bij 60°C gedurende ongeveer 8 uur.

25 Ter vergelijking, voorbeeld 6R is uitgevoerd door gebruik te maken van een relatief dik membraan NAFION^R 117, dragende sulfonaatgroepen; deze membraan heeft geen enting en geen sulfoneringsstap ondergaan.

De elektrochemische eigenschappen van de op 30 deze wijze verkregen membranen worden gemeten door cyclische voltammetrie na een metallisering, omvattende een stap van het neerslaan van platina uitgaande van een oplossing van platinanitraat ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$) (10^{-2}M) gedurende 40 minuten bij 25°C en een reductiestap gedurende 4 35 uur door middel van NaBH_4 . De laatste kolom vat de gemeten elektrochemische eigenschappen kwalitatief samen, rekening houdend met, tegelijkertijd, het niveau en de ontwikkeling in de tijd van de elektrochemische activiteit van de membranen (op basis van de potentiostatische kromme),

zoals de begindruk voor de oxidatie van methanol.

De navolgende tabel vat de uitvoeringsomstandigheden en de verkregen resultaten samen. De kolom welke aangegeven wordt met "p.E²" bevat het resultaat van de verveelvuldiging van de permeabiliteit/doorlaatbaarheid van het kwadraat van de dikte op een wijze die vergelijkingen mogelijk maakt.

Voorbeeld	Polymeer dikte	Entver- houding (% poids)	CMS/St	Vernet- tings- middel (%)	Doorlaat- baarheid van methanol (M/min/cm ²)	P.E2	Pt afgezet (mg/cm ²)	Electro- chemische eigen- schappen
1R	PVDF 50 µm	40	0/100	1,5	2,6.10 ⁻⁵	0,065	0,25	----
2	idem	33	10/90	1,5	2,2.10 ⁻⁵	0,055	0,36	+
3	idem	29	25/75	1,5	1,4.10 ⁻⁵	0,035	0,5	++++
4	idem	31	50/50	1,5	1,1.10 ⁻⁵	0,028	0,9	++
5	ETFE 50 µm	35	25/75	5	0,6.10 ⁻⁵	0,015	0,45	+++
6R	NAFION® 117 175 µm				1,3.10 ⁻⁵	0,398	2,07	-

Het beste compromis tussen de impermeabiliteit voor methanol en de elektrochemische eigenschappen is verkregen in voorbeeld 3.

Men concludeert dat de werkwijze volgens de uitvinding het verkrijgen van een extreem gereduceerde permeabiliteit voor methanol mogelijk maakt zonder een beroep te doen op een verhoging van de vernettingsgraad noch op verhoogde diktes.

Eveneens kan men concluderen dat de werkwijze volgens de uitvinding de gemakkelijke verkrijging toestaat van membranen die betere prestaties hebben dan de membranen NAFION^R 117, waarvan opgemerkt wordt dat zij echter een sterk verhoogde hoeveelheid platina (zie de kolom "afgezet platina" in de tabel) bevatten.

Deze proeven laten zien dat de elektrochemische eigenschappen van de membranen volgens de uitvinding excellent zijn, met name in termen van elektroactieve en de stabiliteit in de tijd.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het vervaardigen van een ionenuitwisselingsmembraan bruikbaar als een separator in
5 een brandstofcel, uitgaande van een laag welke in hoofd-
zaak bestaat uit tenminste één polymeer, waarbij achter-
eenvolgens plaatsvindt:
 - (a) het activeren van de film,
 - (b) het vervolgens enten van geactiveerde film met
10 styreen chloormethylstyreen groepen, opgelost in een
 oplosmiddel,
 - (c) het vervolgens functionaliseren van de zo geënte
 groepen door een werkwijze voor sulfonering door
 middel van een oplossing omvattende een sulfone-
15 ringsmiddel, gevolgd door een hydrolyse door middel
 van een basische oplossing,
 teneinde gesulfoneerde posities op de styreengroepen en
 alcoholgroepen op de chloormethylstyreengroepen te vormen.
- 20 2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het
 polymeer een gefluoreerd olefinepolymeer is.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, waarbij het
 gefluoreerde olefinepolymeer in hoofdzaak is samengesteld
25 uit etheen en tetrafluoretheen.
4. Werkwijze volgens elk van de voorgaande
 conclusies waarbij de activering wordt gerealiseerd door
 bestraling door middel van ioniserende straling.
30
5. Werkwijze volgens elk van de voorgaande
 conclusies waarbij de volumeverhouding styreen:chloorme-
 thylstyreen in de entoplossing tussen 60:40 en 85:15 is.
- 35 6. Werkwijze voor het vervaardigen van een
 separator voor een brandstofcel uitgaande van een film, in
 hoofdzaak samengesteld uit ten minste één polymeer, waar-
 bij:
 - (a) men de film omzet in een ionenuitwisselingsmembraan

door een werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies en

- (b) men beide zijden het aldus verkregen membraan metalliseert.

5

7. Werkwijze volgens de voorgaande conclusies, waarbij het membraan gemetalliseerd wordt door middel van een legering in hoofdzaak bestaande uit platina en ruthenium.

10

8. Ionenuitwisselingsmembraan verkregen door de werkwijze volgens één van de conclusies 1 tot 5.

9. Separator, voor een brandstofcel verkrijgbaar door middel van een werkwijze volgens één van de conclusies 6 of 7.

10. Brandstofcel, omvattende een separator volgens de voorgaande uitvinding gevoed door een brandstof op basis van alcohol.

Octrooiaanvraag Nr: **1009419****RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK**

Van belang zijnde literatuur

Categorie *	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	International Patent Classification (IPC)
A	US-A 5.510.394 (B. Russell, Ionics Incorporated) 23-4-96 *kolom 4, r. 20-65; kolom 5, r. 22-32; voorbeeld 11* — — —	1- 3,8	C08J 5/22 C08J 7/16 H01M 2/16
A	EP-A 385.427 (S. Perusich, Du Pont) 5-9-90 * bladzijde 3, r. 33-45; bladzijde 5, r. 41-50 * — — —	1-3,6,9,10	Onderzochte gebieden van de techniek, gedefinieerd volgens IPC 6
A	EP-A 305.565 (R. Door, Dow Chemical) * kolom 4, r. 31-37; kolom 5, r. 35-45; kolom 7, r. 3-15 * — — —	1,2,3,6-9	C08J 5/22 C08J 7/16
D,A	US-A 4.608.393 (H. Toshikatsu, Asahi Glass) 26-8-86 * kolom 2, r. 48-55; kolom 3, r. 12-14; kolom 4, r. 30-34; kolom 6, r. 37; voorbeeld 3 * — — —	1-4,6-10	C08F 212/00 C08F 259/08 H01M 2/16 H01M 8/10
A	EP-A 64.389 (T. Copeland, Du Pont) 27-11-85 * kolom 2, r. 50; kolom 5, r. 25-30; kolom 11, r. 49-55; kolom 12, r. 40-43 * — — —	1-3,8	Computerbestanden
A	US-A 4.200.538 (S. Toru, Toyo Soda) 29-4-1980 * kolom 2, r. 57-64; kolom 10, r. 27-28; kolom 11, r. 4-10; voorbeeld 2 * — — —	1-4,6,8	Epodoc WPI PAJ

Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op:

* Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad

Omvang van het onderzoek: **volledig**

Onderzochte conclusies:

Niet (volledig) onderzochte conclusies met redenen:

Datum waarop het onderzoek werd voltooid: **22-2-1999**Vooronderzoeker: **A.E. Heezius**

Categorie van de vermelde literatuur:

- X: op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y: in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A: niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O: verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
- P: literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum
- T: niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
- E: colliderende octrooiaanvraag
- D: in de aanvraag genoemd
- L: om andere redenen vermelde literatuur
- &: lid van dezelfde octrooifamilie; corresponderende literatuur

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE
STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR.1009419**

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooigeschriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau 25 februari 1999

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooi- geschrift		datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
US-A	5.510.394	23-04-96		
EP-A	385.427	05-09-90	US-A 4.990.228	05-02-91
			CA-A 2.010.843	31-08-90
			JP-A 2.261.829	24-10-90
			JP-B 6.060.251	10-08-94
			JP-C 1.935.301	26-05-95
			US-A 4.996.098	26-02-91
			US-A 4.988.364	29-01-91
EP-A	305.565	08-03-89	CN-A 1.032.039	29-03-89
			ZA-A 8.706.142	20-02-89
			AU-A 582.502	23-03-89
			JP-A 1.062.489	08-03-89
			JP-B 2.048.632	25-10-90
			JP-C 1.621.909	09-10-91
US-A	4.608.393	26-08-86	JP-A 60.238.327	27-11-85
			JP-B 3.052.778	13-08-91
			JP-C 1.691.780	27-08-92

			EP-A	0.222.926	27-05-87
			JP-A	60.238.328	27-11-85
			JP-B	3.052.777	13-08-91
			JP-C	1.691.781	27-08-92
EP-A	64.389	10-11-82	AT-T	16.715	15-12-85
			AU-B	562.734	18-06-87
			AU-A	8.307.582	11-11-82
			BR-A	8.202.395	12-04-83
			CA-A	1.208.166	22-07-86
			JP-A	57.185.994	16-11-82
			JP-B	3.012.155	19-02-91
			ZA-A	8.202.935	28-12-83
US-A	4.200.538	29-04-80	JP-A	53.004.786	17-01-78
			JP-B	58.058.365	24-12-83
			JP-C	1.225.659	31-08-84
			CA-A	1.088.707	04-11-80