

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-523561

(P2005-523561A)

(43) 公表日 平成17年8月4日(2005.8.4)

(51) Int. Cl.⁷

H01M 8/02

// H01M 8/10

F I

H01M 8/02

H01M 8/10

テーマコード (参考)

5H026

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2003-576489 (P2003-576489)
 (86) (22) 出願日 平成15年2月28日 (2003.2.28)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年11月1日 (2004.11.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE2003/000734
 (87) 国際公開番号 W02003/078492
 (87) 国際公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)
 (31) 優先権主張番号 102 08 679.6
 (32) 優先日 平成14年2月28日 (2002.2.28)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 102 61 794.5
 (32) 優先日 平成14年12月23日 (2002.12.23)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

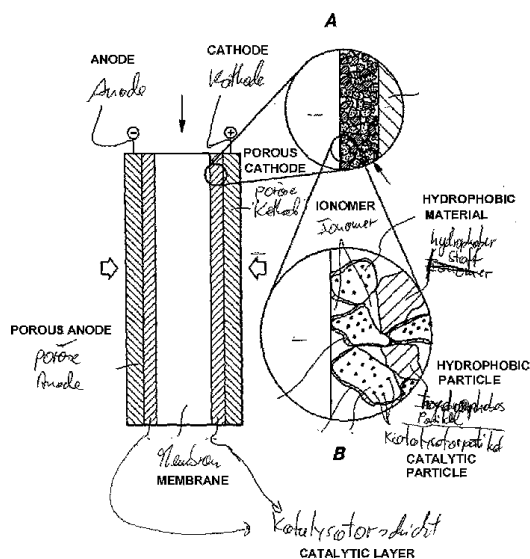
(71) 出願人 501421225
 トーマス ヘーリング
 ドイツ国 70619 シュトゥットガルト
 ファイゲンヴェーク 15
 (74) 代理人 100072051
 弁理士 杉村 興作
 (74) 代理人 100100125
 弁理士 高見 和明
 (74) 代理人 100101096
 弁理士 徳永 博
 (74) 代理人 100107227
 弁理士 藤谷 史朗
 (74) 代理人 100114292
 弁理士 来間 清志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層構造体および層構造体の製造方法

(57) 【要約】

ガルバーニ電池の積層構成のための適切な拡散法。層は多孔質で密に構成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガルバーニ電池の積層構成に対する適切な拡散の用途において、層は製造方法だけで塗付され、異なる機能特性を有し、特別に有利な製造方法はジェット法、印刷方法（例えば、スクリーン印刷、凸版印刷、凹版印刷、タンポン印刷、インクジェット印刷、ステンシル印刷）、スクリーン法、CVD-方法、リトグラフィー法または転写法であり、層の機能特性は単一または任意の組合せにでき、イオン伝導性、電子伝導性、疎水性特性、親水性特性、接触特性を含み、並びに良好な付着、引っ張り強さ、適合した熱膨張のような機械的特性を含み、層は多孔質または密に構成される前記用途。

【請求項 2】

開放多孔率が少なくとも 50% である多孔質担体基板上への請求項 1 に記載による拡散の塗付体において、担体基板は電子伝導性または非伝導性にでき、特別な構成は、できる限り滑らかな表面と、特に、酸および有機溶剤に対する化学的安定性と、特に、最大 350 MPa までの熱抵抗と、30 MPa 以上の曲げ強度および 9000 MPa 以上の弾性係数を持つ高度な機械的安定性を持つ基板含む前記塗付体。

【請求項 3】

適切な製造方法または適切な増孔剤により、請求項 1 に記載の拡散による多孔質層の成形。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は膜の製造方法に関する。さらに、この発明は、この方法により製造される膜電極ユニットおよび膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

この発明による膜および膜電極ユニットは、-20 から +180 の温度において、膜燃料電池（水素またはダイレクトメタノール燃料電池）内で、電気化学法または光化学法によりエネルギーを獲得するために使用できる。実施例では、作動温度は 250 まで可能である。この発明による隔膜および膜電極ユニットは、膜法で使用できる。特に、ガルバーニ電池、2 次電池、電解電池、気体分離、蒸化、抽気、逆浸透、電気透析、拡散透析のような膜分離工程、およびアルケン-アルカン混合物の分離または成分が銀イオン錯体で形成される混合物の分離で使用できる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

重合体電解質膜燃料電池（PEM）の製造は、両側が触媒層で触媒層と結合される中央の膜から始まる。層上には、さらに、炭素敷石等のような電子伝導物質が新規に塗付される。重合体電解質膜燃料電池は層構成を有し、各層は特殊な課題を満足しなければならない。この課題は、部分的には対立する。それで、膜は非常に高度なイオン伝導性を持たねばならないのであるが、電子伝導性がないか、または、非常にわずかな電子伝導性だけを有し、完全な気密にしないでなければならない。気体拡散層内では、正に逆で、大きい電子伝導性では非常に高度な通気性が望ましい。個々の層が、異なる物質により満たさねばならないという異なる課題は、特に、これらの物質の非相溶性の問題を生じる。以前は、それらの物質は疎水性であり、断面を考慮すると、わずかな μ 厚さであり、一方また親水性である。それで、技術上に最初の問題は、物質との弱結合を提供しなければならないことであり、そのため、効率が最適ではない。技術的に変更できなければ、膜は所定の最小厚さを持たねばならない。それで、膜を圧縮することなく、わずかな μ 厚さだけを有する膜を、触媒を含む粉末と共に圧縮することは非常に困難である。それで、層構造体の製出方法を準備し、層の結合を相互に保証する方法が課題である。さらに、この発明による方法により製造を容易にし、または、部分的に、その上、初めて可能にする物質および物質成分を

10

20

30

40

50

用立てることが課題である。

【課題を解決するための手段】

【0004】

この課題は、不可欠である2つの部分発明により解決される。重合体電解質膜燃料電池（図1を参照）が左（陽極）から右（陰極）に向けて、多孔質層から構成され、多孔質層は必要に応じて、なお、支持機能を有し、たいいてい、わずかな電気抵抗を持ち、時には、別の多孔質層から続き、同じく、わずかな電気抵抗を持つ敷石となり、使用および製造に応じて触媒活性物質を含む。それから、この層は、多少厚い電解質層、例えば、イオン伝導性で、また、度々、触媒活性物質で被覆される重合体隔に膜続く。膜の他方の側（陰極）では、多孔質構造体から続く触媒層が再び接続する。

10

【0005】

発明の第1部分では、層構造体の構成は膜から起こらず、つまり、内方から外部に向けて起こらずに、外部（陰極または陽極）から内部（膜）を経て外部（陽極または陰極）に向けて起こる。

【0006】

この発明による方法は、多孔質基礎構造体または多孔質基板（基板1）が、特別な実施例では、触媒活性物質を含む1以上の薄層（層1）または層上に載置されることにより特徴付けられる。この層上には、選択的な分離層（膜）が生じ、膜上には、場合により、再び、薄層（層2）が生じ、最後に多孔質基板（基板2）が生じる。

【0007】

20

この発明は、次の層構成による特徴付けられるユニットの製造を可能にする（図2）。

多孔質基板1 - 選択的な分離層 - 多孔質基板2

これは、多孔質基板1から生じる。ここで、有利な実施例では、さらに多孔質電極層でカバーされる別の厚いイオン伝導電解質層に続く、多孔質電極層から層が順番に構成される。個々の層は、拡散および/または特殊な機能特性を持つ溶液から製造される。仕上げ技術として、特に、ジェット法、圧延法、印刷法（例えば、スクリーン印刷、凸版印刷、凹版印刷、タンボン印刷、インクジェット印刷、ステンシル印刷）、スクリーン法、CVD-方法、リトグラフィ法、ラミネート法、転写法、プラズマ法が役立つ。特別な実施例は、特に、機能特性の流動移行部を持つ濃縮層の仕上げ部を呈する。

【0008】

30

この実施例では、ユニットは燃料電池として使用でき、特に、重合体電解質膜燃料電池として使用できる。一方の電極から他方の電極へ向かう積層して順番に続く構成は、使用される方法により非常に薄い層を可能にする。個々のユニットは微小化でき、順番に同じ基板上に配置できる。基板は、特に平面構造であり、それ自体として、取り上げると、再び、平面を越えて異なる特性を持つことができる。層構成を介して形成されるユニットは、ガルバーニユニットの場合、直列/または並列に接続できる。この回路は、製造工程中にすでに生じる。前記の方法により、電極を、膜を通して接続することもできる。生じた燃料電池要素は水平でも垂直でも接続できる。同じ基板表面で小さいユニットと同様に大きいユニットを並列して製造できる。これは、目標とする個々の電池を望ましい全体電圧に相互に接続するために使用できる。

40

【0009】

この発明の本質的な長所は、層構造体、特に、ガルバーニ電池の全体の製造が生産ラインで、1つだけの製造方法により特別な方法で行なうことができることにある。それで、仕上げは著しく簡単で時間を節約でき安価である。

【0010】

別の長所は、要素がモジュールで構成でき、個々の要素の接続により任意の電力を達成することにより生じる。個々の電池は、製造の際に平面で直列または並列に接続できるので、高電圧または高電流密度による燃料電池ユニットの仕上げは、この発明による製造方法で著しく簡単化される。ガルバーニ電池の電力は非常に簡単な仕方で、それぞれの使用に適合できる。

50

【0011】

平面を越えた個々の電池の接続により、例えば、費用のかかる調整技術は不要である。この方法により、平面を越えて燃料電池を接続でき、D I N A 4板(21×29.5cm)(+/-10%)の平面では6-500ボルト、特に、12-240ボルト、特に、10-15ボルトの範囲、110-130ボルトの範囲、220-240ボルトの範囲で直流を達成できる。その際、エレクトロニクスは使用されない。消費者の使用のため、逆変換器を持つ制限回路だけが不可欠である。例えば、D I N A 4板の大きさの平面は、それ自体、堆積体として配置できる。この構成は、一方の平面を、例えば、片側で12ボルトに降下すると、全体の堆積体は降下しないという長所を有する。堆積体の電力は、降下される平面の周囲で減少し、電圧は残るが調整費用が不要で一定である。同様に、システムの簡単な修理ができる。 10

【0012】

この発明の別の長所は濃縮層の製造である。それにより、機能特性に良好に適合でき、連続して調整できる。

【0013】

この坦体基板概念は、活性層が機械的に持つ機能に影響しない長所を有する。機械的特性、機能特性および化学的特性または電気的特性は互いから離脱させることができる。

【0014】

それにより、以前は不十分な機械的特性のために使用できなかった多数の別の機能物質を利用する。 20

【0015】

ガルバーニ電池の積層構成も、坦体基板概念も著しい物質節約および重量軽減の可能性を開示する。

【0016】

この発明は、可撓性の構成と著しい空間節約を持つガルバーニ電池の仕上げを許容する。

【0017】

この発明の特別な長所は、簡単な構成を持つガルバーニ電池が、簡単な作動条件で、特に、周辺条件で圧力損失なしに作動することにある。この意味で、実施例は、例えば、図4による構成を持つ1以上の電池から成る燃料電池ユニットを示し、その陰極は坦体基板上にあり、その陽極は電解質層の上にある。この種の燃料電池ユニットは、陽極を介して燃料空間があり、陰極は自動気体抜きをし、坦体基板を通る空気を供給するように、ユニットがハウジング内に組み込まれると、追加の構成要素なしに周辺圧力および周辺温度で簡単な仕方で作動できる。燃料として、例えば、水素、メタノールまたはエタノールが使用できる。 30

【0018】

実施例では、例えば、図4、図5または図7のような平面接続電池が開発された。その際、下側での多孔質構造体は完全に密であることに注意すべきである。

【0019】

坦体基板は、特に、次の要件を満たさなければならない。すなわち、気体または燃料の通過を使用に必要な最小限を許容する開口多孔率。多孔率は、20-80体積%であり、特に、50-75体積%にしなければならない。多孔率を介して燃料供給または気体供給が調整できる。中央供給通路を持つ多孔質基板の円筒配置では、60体積%以下の多孔率でも十分である。電池構成に応じて、多孔質構造体は、電気伝導性であり、または、伝導性がなく、できる限り滑らかな表面、時に、酸や有機溶剤に対する化学的安定性、-40から300、特に、200までの熱抵抗、35Mpa以上の曲げ剛性を持つ機械的安定性および9000MPa以上の弾性係数を有するものにできる。 40

【0020】

層の機能特性は、目標とする拡散または溶液内での適切な物質の添加により適合できる。そのため、特に、多孔率の向上のための増孔剤、湿潤割合を変更する疎水性添加物また 50

は親水性添加物（例えば、テフロン（登録商標）および／またはスルホン化重合体および／または窒素を含む重合体）、電気伝導性を向上する物質、特に、煤、黒鉛および／またはポリアニリンおよび／またはポリチオフェンのような電気伝導性重合体、重合体の誘導体、イオン伝導性を向上する添加物（例えば、スルホン化重合体）を加える。さらに、坦体される触媒および坦体されない触媒、特に、白金含有金属が置換できる。坦体物質として、特に、煤や黒鉛が都合が良い。別の実施例は、坦体基板に対しても、坦体基板を塗付する層の構成に使用される拡散および／溶液に対しても異なる重合体の組合せの添加物を含む。このことは、書類番号DE 10 20 86 79 . 6のドイツ国出願から推測できる。この出願は、ここで提出している出願の時点に対してまだ公開されていない。その際、新規な重合体物質、その製造方法と、ここで既に部分的に開示されている膜重合体の網

10

【0021】

特に、出願DE 10 20 86 79 . 6において、短縮して(2A)から(2R)、(3A)から(3J)および残基R¹の定義、網状化架橋(4A)から(4C)で実施される機能群を持つ重合体が好ましい。

【0022】

次に、燃料電池ユニットの製造のための拡散および製造条件のための構成例を説明する。

20

【0023】

電極のための拡散例

陰極：70重量% Johnson Matthey 白金-black
9重量% 水性形態で転移されるNafion EW1100溶液
(デュボン)
21重量% PTFE
被覆：6.0 mg/cm²

陽極：80重量% Johnson Matthey 白金ルテニウム-black
白金50%、ルテニウム50%(原子-重量%)
20重量% 水性形態で転移されるNafion EW1100溶液
(デュボン)

30

被覆：5.0 mg/cm²

電極のための拡散：

水性形態および／または陽イオン交換形態で転移されるNafion EW1100溶液(デュボン)内での、Nafionに関連して、例えば、DMSO、NMP、DMAc(ここでは、DMSOが好ましい。)のような非プロトン性溶剤120%-160%の添加物による。

【0024】

Nafion(登録商標)に代わり、0.7より大きいIECを持ち、特にポリアリル物質であり、1回以上の後処理後に少なくとも、プロトン分離機能群を含む全ての溶性重合体または拡散性重合体、例えば、DMSO、NMP、THF、水およびDMAc(ここでは、再びDMSOが好ましい。)のような非プロトン性溶剤およびプロトン性溶剤内で溶解する第1出願のこの発明による重合体を使用できる。

40

【0025】

電極-電解質-電極ユニットの製造に対する変更はジェット法(エアーブラシ)である。最初に、陰極層または陽極層が坦体基板上に塗付される。その際、上記の処方後、それぞれの拡散は坦体基板上に噴霧される。坦体基板は20 から180、特に、110の温度を持つ。続いて、電極基板ユニットは130 から160の温度で少なくとも20分焼き戻しされる。ジェット法と同様に、電解質の塗付が続く。電解質初物質としての

50

N a f i o n - D M S O の使用の場合、約 1 4 0 でのユニットの加熱が好ましい。電解質層の乾燥は高熱空気流で加速できる。使用される電解質拡散に応じて、1 3 0 と 1 9 0 の間で 1 0 分から 5 時間の真空乾燥オープン内での後処理が続く。その後、ユニットは、8 0 から 1 5 0 で 3 0 分から 5 時間、M i l l i p o r e H 2 0 内でクリーニングされる。対応する第 2 電極は、さらに、約 2 0 から 1 8 0 で電解質膜に噴霧され、1 3 0 から 1 6 0 で少なくとも 2 0 分、焼き戻される。

【 0 0 2 6 】

個々の電池の担体基板として、例えば、T o r a y 社のグラファイト紙 T G P - H - 1 2 0 が使用できる。グラファイト紙はテフロン（登録商標）化されていれば有利である（約、1 5 % から 3 0 % P T F E - グラファイト）。多数の電池の平面直列回路の配置において、電氣的に非伝導性基板が使用される。伸長充填箔、多孔質セラミック、隔膜、フィルタ、フェルト、布地、特に、耐熱性合成物質から成り、わずかな表面粗さを持つフリースが可能な物質に属する。特別な実施例では、多孔質物質として、層ケイ酸塩および／または骨格ケイ酸塩を含み、伸長される箔が使用される。

10

【 実施例 】

【 0 0 2 7 】

本発明を図示の複数の実施例を参照して説明する。

【 0 0 2 8 】

図 1、1 (A)、1 (B)、1 (C) において、触媒含有インクの膜で積層される古典的な方法または捺染方法で製造できるように、電極構造体を有する燃料電池の断面が概略で示される。燃料電池ユニットは、気体反応体または液体反応体、すなわち、燃料の供給および酸化剤の供給を含む。反応体は多孔質気体拡散層を通して拡散し、陽極と陰極を形成して電気化学反応を生じる多孔質電極を達成する。陽極はイオン伝導性である重合体膜により陰極から分離される。陽極導線および陰極導線は、外部回路への接続または別の燃料電池ユニットへの接続のために必要である。図 1 (A) は気体拡散層上に支持され、電解重合体膜と接続される多孔質気体拡散電極の陰極の拡大図である。拡散構造体を通して拡散する反応体は、その際、均等に分配され、続いて、多孔質電極内で反応する。図 1 (B) および図 1 (C) は、電極の別の拡大図を示す。触媒活性粒子は、非担体触媒も、炭素担体触媒（担体上に分配される金属粒子）も多孔質構造体を決定する。追加の親水粒子または疎水粒子は、電極の水 - 湿潤性を変化し、または、孔の大きさを決定するために存在できる。それに加えて、電極のイオノマー部分は、効率的な電極の種々の機能を満たすため、含浸または他の方法により挿入される。電極のイオン伝導率と、それに関連して、陰極活性粒子の反応域の拡大が達成される。同時に、電子伝導率は、イオノマー部分、特に、過フッ化スルホン酸の取り入れにより低下される。しかし、含量の経験上の最適化では、反応域を最大にする電子伝導率とイオン伝導率との間の妥協を発見できる。さらに、イオノマー部分は電極の保持の改良に役立ち、このことは、特に、化学的に類似する物質で当てはまる。これは、付着のための十分なフッ化重合体により起こされる。例えば、アリル重合体に基づく酸塩基混合物のような新種で安価な重合体膜では、前記の電極概念は粗悪に付着する層の形成に至る。電極構造体、特に、膜に対する境界面は、ここで説明する発明により改良される。プロトン化形態でのイオノマーに代えて、1 つまたは特に多くのイオノマーが、前ステップ形式で拡散され、および／または溶解される。電極膜または拡散層は、この拡散および／または溶解により電極インクとして適当な方法により被覆される。別の実施例は、電極内での湿潤性および水の保持を改良するため、多数の前駆体イオノマーおよび無機粒子の組合せで存在する。目標とする後処理、例えば、加水分解または焼き戻しステップにより、電極の性質は改良される。このようにして製造された電極は、使用に必要な機能を都合良く満たす。連続して調合されるイオノマーの使用および後処理により、電極内でイオノマーのイオン網状化および／または共有結合網状化が生じ、それは、電極層内で膨張したイオン網状化および／または共有結合網状化に至る。このようにして製造された電極は、反応域の拡大に関しても、膜の付着に関しても有利な特性を有する。このことは、特に、過フッ化炭化水素から構成されない膜に当てはまる。さらに、

20

30

40

50

多成分電解物質の使用は触媒層の長期の構成を許容し、それにより、触媒層の目標とする構造と特性は、例えば、多インク印刷に適する層状構成または方法の使用により、使用を発見できる。この方法は、さらに説明する珍しい可変性により特徴付けられる。

【0029】

電極インクと、その製造方法、塗付方法、後処理方法の説明を続ける。

【0030】

1. 電極インク内のフッ化イオノマー

不溶性フッ化イオノマーは、二極非プロトン性溶剤（適切な溶剤；N-メチルピロリジン NMP、N、N-ジメチルアセトアミド DMAc、N、N-ジメチルホルムアミド DMF、N-メチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド DMSO、スルホラン）内で溶解される。管理された水の添加により、重合体のミクロゲル粒子が発生される。形成される懸濁液のため、懸濁液ができる限り均一になるように、触媒および、場合により、増孔剤が添加され、接触される。懸濁液内の全重合体成分は1 - 40重量%、特に、3 - 30重量%、さらに特に5 - 25重量%である。

10

【0031】

2. 酸塩基混合物

2a 水溶性イオノマー

水溶性陽イオン交換イオノマーは、塩形態 SO_3M 、 PO_3M_2 または COOM ($\text{M} = 1$ 価陽イオン、2 価陽イオン、3 価陽イオン、4 価陽イオン、転移金属陽イオン ZrO^{2+} 、 TiO^{2+} 、金属陽イオンまたはアンモニウムイオン NR_4^+ ($\text{R} = \text{H}$ および / またはアルキルおよび / またはアリルおよび / またはイミダゾリウムイオンまたはピラゾリウムイオンまたはピリジニウムイオン)) で水に溶解される。その後、溶解のため、重合体アミンまたはイミン（例えば、ポリエチレニミン）の水性溶液が生じ、その際、またはイミンは、1 次アミノ群、2 次アミノ群、3 次アミノ群または他の N 塩基群を担体してもよい。形成される溶液のため、触媒、場合により、増孔剤が添加され、懸濁液はできる限り均質化される。触媒層の塗付後、膜電極層 (MEA) は、弱水性酸、特に、ミネラル酸、特に、リン酸、亜硫酸、硝酸、塩酸内で後処理される。その際、酸塩基今後物のイオン網状化個所が形成され、このことは、イオノマー部分の水性化に至り、電極層内の機械的安定性に至る。

20

【0032】

特別な実施例では、膜電極層ユニットの加熱も十分である。熱供給または加熱温水の作用により溶解される結合により酸塩基混合物がブロックされることが前提である。例えば、このために、冷凍中に尿素により非プロトン化された重合体スルホン酸がある。別の実施例は、チタン陽イオンまたはジルコン陽イオンを含有する重合体酸の対陽イオンである。加熱は、水中または蒸気内で行なうこともでき、特に、60 と 150 との間の使用での温度範囲である。それから、酸内での後処理後は放棄できる。100 を越える温度は圧力を受けて圧力釜内で実現される。加熱工程は穏やかな条件下で、マイクロ波照射によっても行なうことができる。懸濁液内の全重合体成分は1 - 40重量%、特に、3 - 30重量%、さらに特に5 - 25重量%である。上記の方法の長所は、陰イオンがなく、酸またはインク自体から成り、触媒と接触することである。インクは、もっぱら、水基で製造

30

40

【0033】

2b 不水溶性イオノマー

非水溶性陽イオン交換イオノマーは、塩形態 SO_3M 、 PO_3M_2 または COOM ($\text{M} = 1$ 価陽イオン、2 価陽イオン、3 価陽イオン、4 価陽イオン、転移金属陽イオン ZrO^{2+} 、 TiO^{2+} 、金属陽イオンまたはアンモニウムイオン NR_4^+ ($\text{R} = \text{H}$ および / またはアルキルおよび / またはアリルおよび / またはイミダゾリウムイオンまたはピラゾリウムイオンまたはピリジニウムイオン)) で適切な溶剤、特に、二極非プロトン性溶媒、例えば、N-メチルピロリジン NMP、N、N-ジメチルアセトアミド DMAc、N、N-ジメチルホルムアミド DMF、N-メチルアセトアミド、N-メチル

50

ホルムアミド、ジメチルスルホキシド DMSO、スルホランまたは、水またはアルコール（メタノール、エタノール、i-プロパノール、n-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン等）と、これらの溶剤の重合混合物または、これらの溶剤の混合物内で溶解される。その後、溶解のため、適切な溶媒（例えば、N-メチルピロリジン NMP、N、N-ジメチルアセトアミド MDAC、N、N-ジメチルホルムアミド DMF、N-メチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド DMSO、スルホランまたは、水またはアルコール（メタノール、エタノール、i-プロパノール、n-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン等）のような二極非プロトン性溶剤）内で、重合体アミン、窒素群を持つ重合体またはイミン（例えば、ポリエチレンイミン）の溶液を与え、その際、重合体アミン、窒素群を持つ重合体、イミンは、1次アミノ群、2次アミノ群、3次アミノ群または他のN塩基群（ポリジン群または他の異節芳香環化合物群または異種環状群）を担体してもよい。形成される溶液のため、触媒、場合により、増孔剤が添加され、懸濁液はできる限り均質化される。その際、溶剤/水混合物の使用の場合、水成分はできる限り高度であることに努力すべきである。触媒層の塗付後、MEAは酸、特に、弱水性酸、特に、ミネラル酸内で後処理される。その際、酸塩基今後物のイオン網状化個所が形成され、このことは、イオノマー部分の水性化に至り、電極層内の機械的安定性に至る。代わりに、水溶性重合体の使用の場合と同様に、再び水中で後処理ができる。懸濁液内の全重合体成分は1-40重量%、特に、3-30重量%、さらに特に5-25重量%である。

10

20

30

40

50

【0034】

3. 薄膜電極を製造する場合の共有結合網状化概念

非水溶性陽イオン交換イオノマーは、塩形態 SO_3M 、 PO_3M_2 または $COOM$ ($M = 1$ 価陽イオン、2 価陽イオン、3 価陽イオン、4 価陽イオン、転移金属陽イオン ZrO^{2+} 、 TiO^{2+} 、金属陽イオンまたはアンモニウムイオン NR_4^+ ($R = H$ および/またはアルキルおよび/またはアリルおよび/またはイミダゾリウムイオンまたはピラゾリウムイオンまたはピリジニウムイオン) または、非イオン前段階 SO_2Y 、 POY_2 、 COY ($Y =$ ハロゲン (F 、 Cl 、 Br 、 I)、 OR 、 NR_2 、ピリジニウム、イミダゾリウム) で、適切な溶剤（例えば、N-メチルピロリジン NMP、N、N-ジメチルアセトアミド MDAC、N、N-ジメチルホルムアミド DMF、N-メチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド DMSO、スルホランまたは、水またはアルコール（メタノール、エタノール、i-プロパノール、n-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン等）または純粋アルコールまたはアルコールの混合物内で溶解される。その後、溶解のため、適切な溶媒（例えば、N-メチルピロリジン NMP、N、N-ジメチルアセトアミド MDAC、N、N-ジメチルホルムアミド DMF、N-メチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド DMSO、スルホランまたは、水またはアルコール（メタノール、エタノール、i-プロパノール、n-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン等）または純粋アルコール）内で網状化群を含有する重合体の溶液を添加し、その際、網状化群は次の群を担体できる。アルケン群 - $RC = DR_2$ （ヒドロシリルを介して過酸化物または $Si-H$ 群を含むシロクサンで網状化される。）および/またはスルフィナート群 - SO_2M （ジゴハロゲン化合物またはオリゴハロゲン化合物、例えば、アルファ、オメガ、ジハロゲンアルカンで網状化される。）および/または3次アミノ群またはピリジリ群（ジゴハロゲン化合物またはオリゴハロゲン化合物、例えば、アルファ、オメガ、ジハロゲンアルカンで網状化される。）。形成される溶液のため、触媒、場合により、増孔剤が添加され、懸濁液はできる限り均質化される。その際、溶剤/水混合物の使用の場合、水成分はできる限り高度であることに努力すべきである。触媒層の塗付の前に、懸濁液は網状化開始剤（例えば、過酸化物）または網状結合物（ジゴハロゲン化合物またはオリゴハロゲン化合物、ヒドロゲンシロキサン等）が添加される。インク内の網状化性群は膜の網状化性群と重合して反応する。インク内で自身との網状群の反応を制限するために、膜表面での重合結合するアルキルハロゲン群（ハロゲン = ヨウ素、臭素、塩素またはフッ素）およびインク

内の重合体結合スルフィナート群から出発する方法が説明される。代わりに、末端にあるアシルハロゲン化物から出発できる。それから、フッ素は出発群として優れている。この方法は、特に、アルキルハロゲン化物では、触媒開始剤のための網状物の追加が不要である長所を有する。これは、実質的に生産でのMEAの技術的製造を容易にする。例えば、インクは膜表面に塗付され、例えば、噴霧され、こすり取られ、反応される。

【0035】

触媒層の塗付後、MEAは弱水性ミネラル酸および/または水内で、0 から150 の間、特に、50 と90 の間で後処理される。懸濁液内の全重合体成分は1 - 40 重量%、特に、3 - 30 重量%、さらに特に5 - 25 重量%である。

【0036】

4. 触媒交換層イオノマーの非イオン前ステップの使用

触媒交換層イオノマー SO₂Y、ROY₂、COY (Y = ハロゲン (F、Cl、Br、I)、OR、NR₂、ピリジニウム、イミダゾリウム) の非水溶性の非イオン前段階は、適切な溶剤 (テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、オキサン、グリメ、ジグリメ、トリグリメ、例えば、N - メチルピロリジン NMP、N、N - ジメチルアセトアミド DMAc、N、N - ジメチルホルムアミド DMF、N - メチルアセトアミド、N - メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド DMSO、スルホランまたは、水またはアルコール (メタノール、エタノール、i - プロパノール、n - プロパノール、エチレングリコール、グリセリン等) のような二極非プロトン性溶剤) 内で溶解される。形成される溶液のため、触媒、場合により、増孔剤が添加され、懸濁液はできる限り均質化される。触媒層の塗付後、MEAは弱水性ミネラル酸および/または水内で後処理される。その際、触媒交換層群の非イオン前段階は触媒交換層群に転移される。重合体の溶解のため、場合により、電極層のイオノマーの安定性を向上するため、なお塩基性の重合体または前ステップ (保護群によりアミノ群が保護される) および/または網状化が追加される。懸濁液内の全重合体成分は1 - 40 重量%、特に、3 - 30 重量%、さらに特に5 - 25 重量%である。

【0037】

5. 無機ナノ粒子の追加または有機前段階から薄膜電極

上記の重合体溶液に、なお、無機ナノ粒子または、有機前ステップが追加できる。

無機ナノ粒子:

a) 場合により、含水性の化学量論的酸化物または非化学量論的酸化物 $M \times O_y \cdot nH_2O$ (または酸化物の混合物) または水酸化物、ここで、Mは元素、アルミニウム、セリウム、コバルト、クロム、マンガン、ニオブ、ニッケル、タンタル、ランタン、バナジウム、チタン、亜鉛、錫、ホウ素、タングステンおよびケイ素を示す。全セラミック物質は、 $> 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面を有するナノ結晶粉末 (1 - 100 nm) の形状である。有利な粒子サイズは10 - 50 nmである。

b) 化学量論的難溶性金属リン酸塩または非化学量論的難溶性金属リン酸塩またはナノ結晶粉末形状であるアルミニウム、セリウム、コバルト、クロム、マンガン、ニオブ、ニッケル、タンタル、ランタン、バナジウム、チタン、亜鉛、タングステンの金属水素リン酸塩またはヘテロ重合酸。

無機前段階:

チタン、亜鉛、錫、ケイ素、ホウ素、アルミニウムの金属/元素 - アルコキシド/エステル

金属アセチルアセトナート、例えば、チタン (acac)₄、亜鉛 (acac)₄

金属/元素 - アルコキシドおよび金属アセチルアセトナートから成る混合化合物、例えば、チタン (acac)₂ (OiPr) 等。

チタン、亜鉛、錫、ケイ素、ホウ素、アルミニウムの有機アミノ化合物

金属塩または金属酸化物または金属水酸化物の有機前段階は、製造されたMEAの後処理において、水性塩基溶液または塩基溶液内で分解され、その際、金属塩または金属酸化物または金属水酸化物は電極錯体内で遊離される。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

電極インク製造の場合に使用される重合体の主鎖

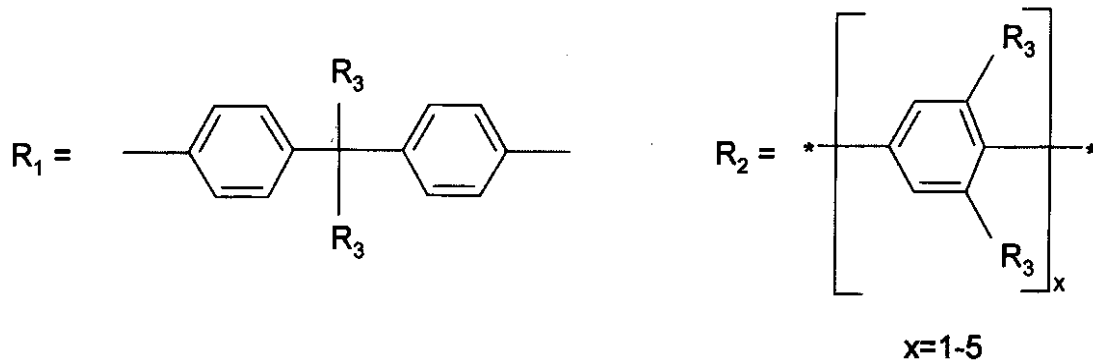
- (ポリスチロール (ポリスチロール、ポリ-アルファ-メチルスチロール、ポリペンタフルオロスチロール)
- ポリブタジエン、ポリイソプレン
- ポリエチレンエミン
- ポリベンジイミダゾール
- ポリビニルイミダゾール
- ポリビニルピリジン、ポリビニルピリジウムハロゲン
- ポリカルバゾール
- ポリビニルポリカルバゾール
- ポリフタルアジン酸
- ポリアニリン
- ポリオキサゾール
- ポリピロロール
- ポリチオン酸塩
- ポリフェニレンビニル
- ポリアズレン
- ポリピレン
- ポリインドフェニン
- 次の構造群を含むことができるアリル主鎖重合体 :

10

20

【 0 0 3 9 】

【 数 1 】



30

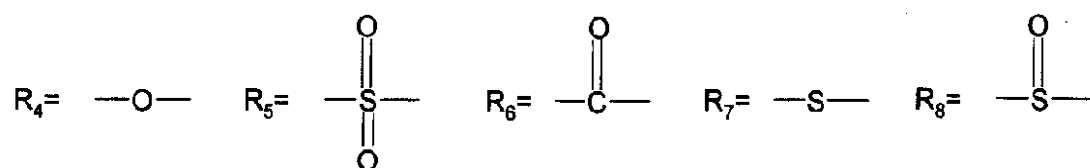
【 0 0 4 0 】

その際、 R_3 は H 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $n=1-30$ 、 Hal 、 $\text{C}_n\text{Hal}_{2n+1}$ 、 $n=1-30$ である。 R_3 としてメチルまたはトリフルオルメチルまたはフェニールが好ましい。その際、 x は 1 と 5 の間にある。

この構造群は、次の架橋群 R_4 から R_8 により相互に結合できる。

【 0 0 4 1 】

【 数 2 】



40

【 0 0 4 2 】

その際、重合体主鎖として次の重合体が優先される。 :

- PSU Udel (登録商標)、PES Victrex (登録商標)、PPhSU Radel (登録商標)、PEES Radel A (登録商標)、Ultrason (

50

登録商標)、V i c t r e x (登録商標) H T A、A s t r e l (登録商標)のようなポリエーテルスルホン

- ポリ - p - フェニレン、ポリ - m - フェニレン、ポリ - p - s t a t - m - フェニレンのようなポリフェニレン

- ポリフェニレン酸化物 P P O ポリ (2 , 6 - ジメチルフェニレンエーテル、ポリ (2 , 6 - フェニルフェニレンエーテル)) のようなポリフェニレンエーテル

- ポリエーテルケトン P E K V i c t r e x (登録商標)、ポリエーテルエーテルケトン P E E K V i c t r e x (登録商標)、ポリエーテルケトンエーテルエーテルケトン P E K E K K U l t r a p e k (登録商標)、ポリエーテルエーテルケトン - ケトン P E E K K H o e c h s t、ポリエーテルケトンケトン P E K K

10

- ポリフェニレン硫化物

【 0 0 4 3 】

膜電極ユニット開発の説明

上記のイオノマー物質の使用は、燃料電池内でのイオン、水および反応体のための移送特性の別の可変性を開示する。水性懸濁液または溶剤保持懸濁液から成る多孔質触媒層を持つ電解膜の層は特別の有望なものと判明している。完成した触媒層は次の固体燃料成分から成る。

- 2 0 - 9 9 重量 % 触媒成分

- 0 . 1 - 8 0 重量 % イオノマー成分

- 0 - 5 0 重量 % 疎水性剤 (例えば、P T F E)

20

- 0 - 5 0 重量 % 増孔剤 (例えば、(N H ₄) ₂ C O ₃)

- 0 - 8 0 重量 % 電子伝導相 (例えば、伝導カーボンブラックまたはC - 繊維短部分

被覆に使用される懸濁液内の固体燃料含量は1 - 6 0 重量 % である。被覆のために、次の方法を使用できる。

- 噴霧被覆

- 捺染法、例えば、スクリーン印刷、凹版、タンポン印刷、インク噴射印刷、ステンスル印刷

- スクリーン法

【 0 0 4 4 】

多成分電解物質の使用は、触媒層の長期の化学構造を許容し、それにより、触媒層の目標とする構造や特性は、例えば、重層構造または多色印刷に適する方法の使用により、用途を発見できる。

30

【 0 0 4 5 】

イオン伝導層での全成分の変化、または、電極インク (溶液、懸濁液) 内の出現は、目標とする層の多孔率および伝導率に影響を及ぼす。

【 0 0 4 6 】

濃縮層の構造により、例えば、酸性重合体および塩基性重合体の成分の変化により、機械的特性、イオン伝導率、水分結合性能および触媒層の膨潤能に影響を及ぼす。

【 0 0 4 7 】

完全な水性初イオノマーの使用により、触媒表面の汚染は有機溶剤により防止される。

40

【 0 0 4 8 】

プロトン伝導性無機ナノ粒子の使用は、減少した湿潤での作動を許容する。

【 0 0 4 9 】

電極構造内での全ての新種イオノマー構造は電池の良好な電力密度を生じ、膜での電極の付着を決定的に改良する。これは、特に、長期の作動にとって重要である。電池の良好な電力データは、特に、少ないイオノマー含量の場合、今日、頻繁に利用されるN a f i o n (ナフィオン) に比較して新種の電極構造で達成されることを示す。最良の結果は1 重量 % と1 0 重量 % で達成され、他方、N a f i o n では、対応する値は1 5 - 4 0 重量 % である。このことは、作り出されるイオノマーネットワークの構成が、電極製造のための費用のかかるイオノマーの少ない需要も意味することを明らかにしている。

50

【 0 0 5 0 】

次に、インク内に含有される重合体が膜に共有結合で結合される本発明による方法を説明する。この方法は、少なくとも、表面にスルホン酸塩化物群を担体する膜から発せられる。スルホン酸塩化物群は水性亜硫酸ナトリウム溶液内で部分的に、特に、表面でスルフィナート群に還元される。触媒インクは、上記の例に加えて、なお、例えば、スルフィナート群を担体する重合体を含む。短く言えば、すなわち、膜上にインクを噴霧する前に15分以下で、インクにはジハロゲン化合物またはオリゴハロゲン化合物が与えられる。インク内での重合体分子とから、インクの重合体分子と表面に網状性スルフィナート群を持つ膜重合体との間からもスルフィナート群を担体する分子の周知な共有結合網状化に至る。

【 0 0 5 1 】

この方法の変更は、触媒インクとの接触の前に、膜表面にジハロゲン化合物またはオリゴハロゲン化合物での過剰により反応を解除するスルフィナート群であり、いまや、末端にあるハロゲン群を担体する残りは膜表面にある。今、インクを噴射すると、インク重合体のスルフィナート群は、もっぱら、膜表面の末端にある網状性ハロゲン群と共有結合で網状化される（図9）。

【 0 0 5 2 】

別の変更では順序も交換できる。膜表面はスルフィナート群を担体し、他方、インク重合体は末端にある網状性ハロゲン群を担体する。末端にある網状性ハロゲン群を持つ重合体と末端にあるスルフィナート群とを共有結合で網状化する方法は、上記の噴射法においても、選択的な層または機能的な層の目標とする構成のために利用して使用できる。有利な実施例では、ハロゲン群を担体する重合体またはスルフィナート群を担体する重合体は、同じ重合体主鎖上に、なお別の機能群を有する。

【 0 0 5 3 】

実施例：ポリエーテルケトンスルホン酸塩化物は、下層、例えば、ガラス板上で溶解され、NMP内で薄膜に引き延ばされる。溶剤は乾燥オープン内で蒸発される。箔はガラス板から分離され、水性ナトリウム亜硫酸塩溶液内に与えられる。ナトリウム亜硫酸塩溶液は室温で水中で飽和される溶液である。膜は溶液と共に60の温度にされる。その際、スルホン酸塩化物群は、特に、表面がスルフィナート群に還元される。今、多くの方法へ進行できる。

【 0 0 5 4 】

方法1：表面のスルフィナート群を持つ箔は、ジハロゲン化合物またはオリゴハロゲン化合物、例えば、過剰のジヨードアルカンにより、膜を溶解しない溶剤（例えば、アセトン）内で網状化される。過剰とは、反応を解除するスルフィナート群が存在する以上に、倍以上の多くのハロゲン原子がアルキル性試薬内に存在することを意味する。スルフィナート群は重合体SO₂アルカンヨードに対してジヨードアルカンと反応する。箔の表面は、今や、末端にある網状性アルキルヨウ化物を担持する。触媒インクは、重合体への別の他の機能群のために、スルフィナート群を担持する重合体を含む。スルフィナート群は、膜表面の湿潤の場合、末端にあるアルキルヨウ化物群と共有結合して即座に反応を解除する。この共有結合は、膜重合体をインク重合体で収縮できる最高に強固な結合である。最終複合物は極度に安定している。

【 0 0 5 5 】

水溶性スルホン化重合体は、重合体アミンと共に不水溶性錯体を形成する。これは技術水準である。従来のインクジェットプリンターにより、水中のスルホン化重合体を表面に限定して塗付できることは、今や、驚くべきことであると確認された。限界は印刷カートリッジのドット分解能（ドット/インチ）である。塩基群でのIECが6以上でなければならない窒素群での高含量を持つ重合体アミンは、特に、ポリビニルピリジン（P4VP）およびポリエチレンイミンは、弱塩酸で溶解し、ポリエチレンイミンは水内でだけで溶解できる。その際、溶液のPH値は増加する。これは、中和性までうまくいく。ここでは、P4VPの重合体アミンの水酸化物は水に溶解し、驚くべきことに、同様に、インクジェットプリンターを介して表面に非常に簡単に塗付できる。種々の色のためのチャンバシス

10

20

30

40

50

テムを有する印刷カートリッジを使用すると、重合酸や重合塩基の任意の混合物を表面に印刷し、または、塗付できる。塩基重合体および酸重合体は、不水溶性の密な高分子電解質錯体に対する反応を解除する。重合体酸と重合体塩基との割合はソフトウェアにより任意に調整できる。酸重合体、塩基重合体および混合物の濃度は、それぞれ望ましい割合で調整できる。溶液は印刷カートリッジの溶液だけに依存する。この方法によると、わずかな練習の後、炭素粒子を含有する触媒インクの拡散は、重合体酸と重合体塩基との組合せで噴霧できる。それにより、膜を通して加圧された電子伝導性構造体を介して、選択的に直列または並列に切換えできるマイクロ燃料電池を製造できる。

【0056】

実施例：デスクジェット（HP）製の印刷カートリッジはスポンジクッションを除去し、重合体アミンの対応する水性溶液も、重合体酸の対応する溶液も充填される。都合の良いことには、容器は完全に充填されない（半分で十分である。）。ジェット方法で触媒により事前に被覆されたTora社のグラファイト紙は、完全な通常の紙と同様に印刷される。この方法は何回も変更でき、繰り返すことができ、グラファイト紙上に酸塩基混合物を生じる。

10

【0057】

酸塩基混合物の直接の製出のため、多室インクカートリッジは重合体酸および重合体塩基のための溶液で満たされる。さらに、第3室（HP-インクジェットカートリッジ）は、白金ヘキサ塩化物を含む溶液で満たされる。「黒」色用のカートリッジは、インクジェットプロセスでの発射剤として、なお、特に、3-7%イソプロパノールである低沸騰アルコールの添加物を含むものが炭素拡散のために使用される。それで、インクジェットカートリッジのノズル開口より小さい炭素粒子が噴射できる。それにより、層構成内でのほぼ無制限な可変数は、垂直でも、水平でも実現できる。目標とする最小の構造が構成できる。

20

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】図1は、重合体電解質膜燃料電池を概要で示す。

【図1A】図1Aは、気体拡散層上に支持され、電解重合体膜と接続される多孔質気体拡散電極の陰極の拡大図である。

【図1B】図1Bは、多孔質気体拡散電極の陰極の拡大図である。

30

【図1C】図1Cは、陰極の別の拡大図を示す。

【図2】図2は、重合体電解質膜燃料電池の層構成を示す。

【図3】図3は、二極構造の多ユニット、実例では4つのユニットを持つ集積式構成を示す。

【図4】図4は、4つのユニットを持つ平坦な直列回路を側面図で示す。

【図5】図5は、4つのユニットを持つ平坦な直列回路の概要を平面図で示す。

【図6】図6は、追加の外部回路を持つ平坦な直列回路の可能な実施例を示す。

【図7】図7は、実例では8つのユニットを持ち、基板上の同時の直列回路および並列回路を概要で示す。

【図8】図8は、個々の電池の回路を概要で示し、ここで、多孔基板は円筒形状を有する

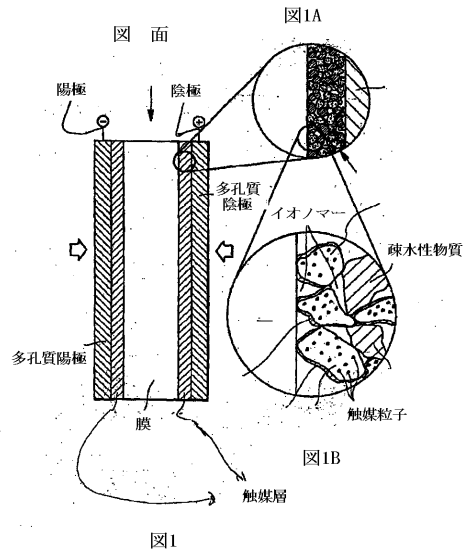
40

【図8b】図8bは、個々の電池の回路を概要で示し、ここで、多孔基板は円筒形状を有し、シリンダにより燃料、例えば、水素とメタノールが供給される。

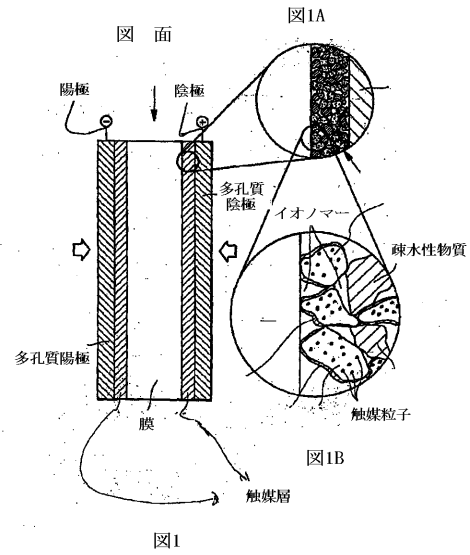
【図8c】図8cは、個々の電池の回路を概要で示し、ここで、多孔基板は円筒形状を有し、シリンダにより、酸素または空気が供給される。

【図9】図9は、インク重合体のスルフィナート群が、膜表面の末端にある網状性ハロゲン群と共有結合で網状化される状態を示す。

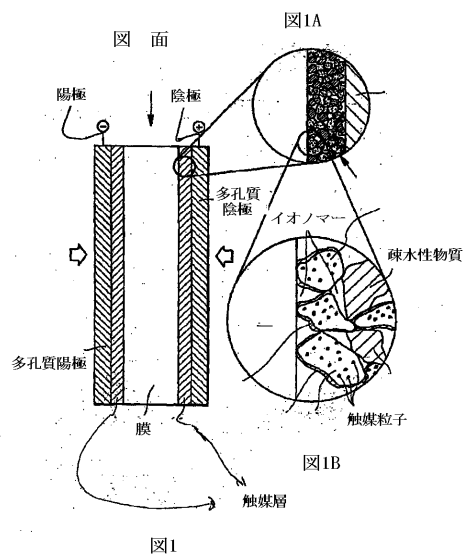
【図 1】



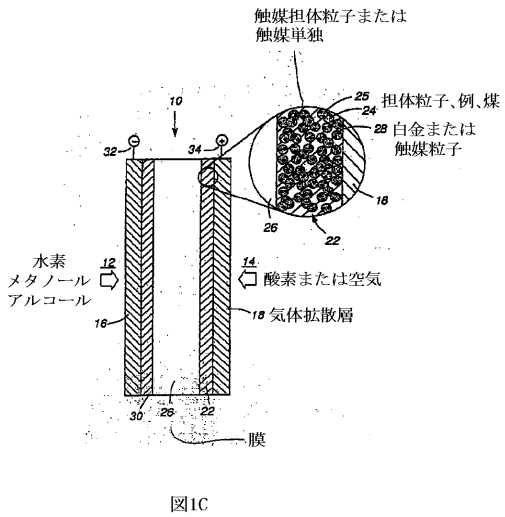
【図 1 A】



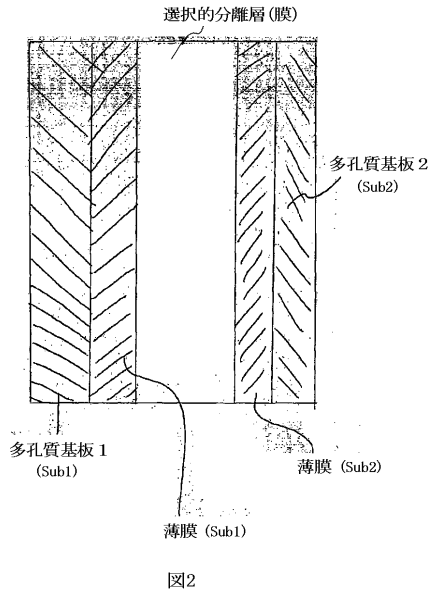
【図 1 B】



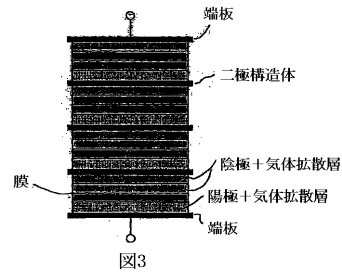
【図 1 C】



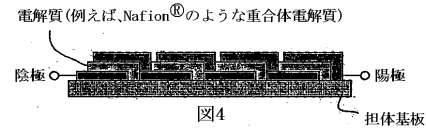
【図 2】



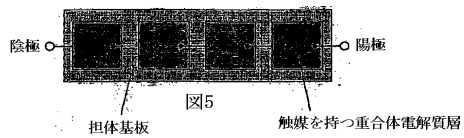
【図 3】



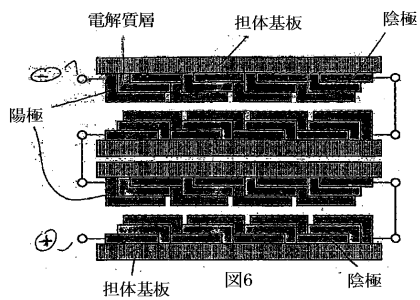
【図 4】



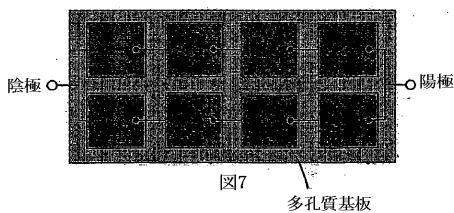
【図 5】



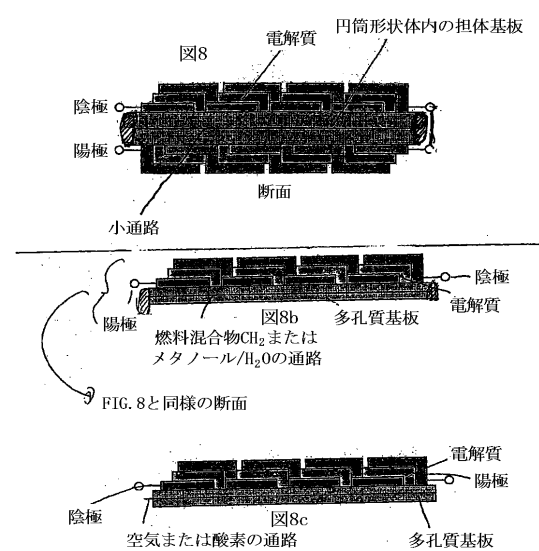
【図 6】



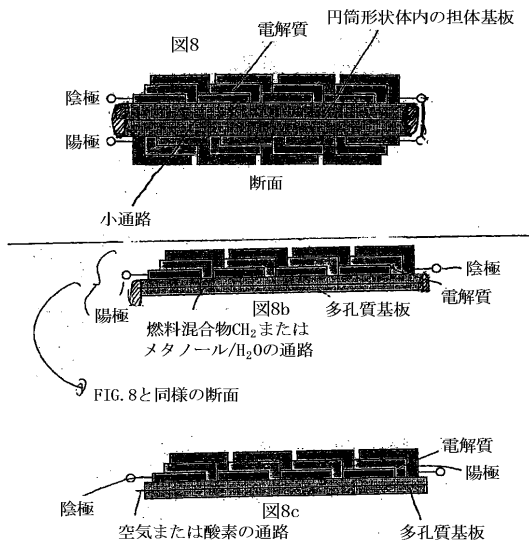
【図 7】



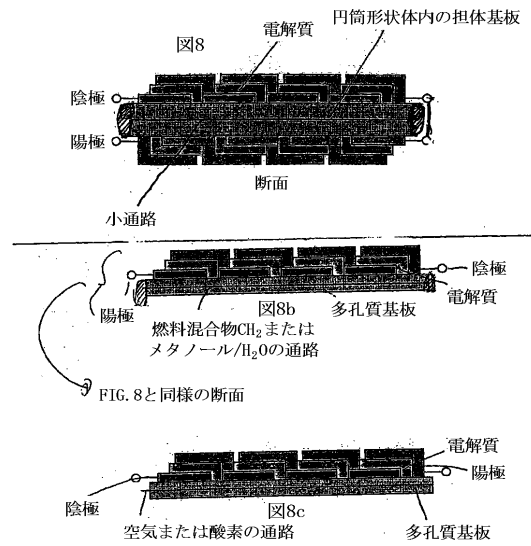
【図 8】



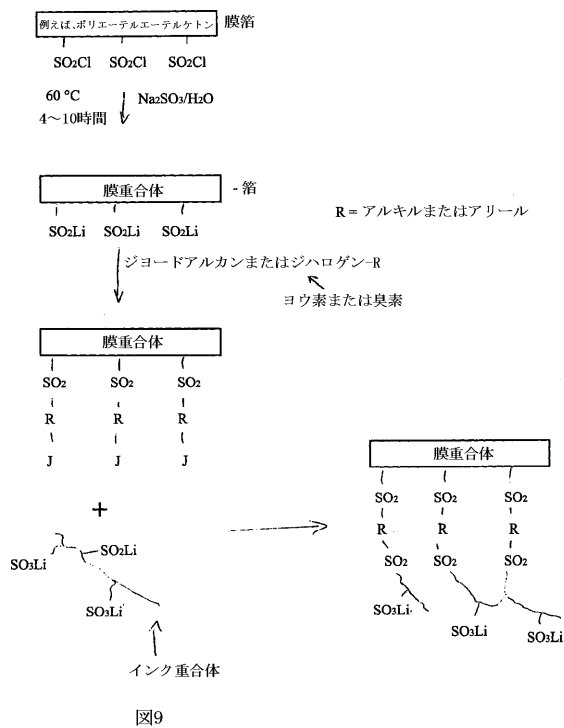
【図 8 b】



【図 8 c】



【図 9】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/DE 03/00734															
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M8/10 H01M6/18 H01M6/40 H01M10/04 H01M8/02 H01M4/88																	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01M																	
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, COMPENDEX, INSPEC																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>DE 196 11 510 A (DEGUSSA) 25 September 1997 (1997-09-25) page 1 - page 4 examples 1,3 claims 1-11</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 5 869 416 A (MUSSELL ROBERT D) 9 February 1999 (1999-02-09) page 1, line 11 - line 31 page 2, line 5 - line 57 page 3, line 50 - page 4, line 47 examples 1,2 claims 1,5</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>DE 198 12 592 A (DEGUSSA) 7 October 1999 (1999-10-07) the whole document</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">-/--</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	DE 196 11 510 A (DEGUSSA) 25 September 1997 (1997-09-25) page 1 - page 4 examples 1,3 claims 1-11	1-3	X	US 5 869 416 A (MUSSELL ROBERT D) 9 February 1999 (1999-02-09) page 1, line 11 - line 31 page 2, line 5 - line 57 page 3, line 50 - page 4, line 47 examples 1,2 claims 1,5	1-3	X	DE 198 12 592 A (DEGUSSA) 7 October 1999 (1999-10-07) the whole document	1-3	-/--		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	DE 196 11 510 A (DEGUSSA) 25 September 1997 (1997-09-25) page 1 - page 4 examples 1,3 claims 1-11	1-3															
X	US 5 869 416 A (MUSSELL ROBERT D) 9 February 1999 (1999-02-09) page 1, line 11 - line 31 page 2, line 5 - line 57 page 3, line 50 - page 4, line 47 examples 1,2 claims 1,5	1-3															
X	DE 198 12 592 A (DEGUSSA) 7 October 1999 (1999-10-07) the whole document	1-3															
-/--																	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.																	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "G" document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search 14 July 2004		Date of mailing of the international search report 22/07/2004															
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) 340-5016		Authorized officer Kuhn, T															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/DE 03/00734

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 5 415 888 A (GROT WALTHER G ET AL) 16 May 1995 (1995-05-16) column 1, line 18 - column 6, line 32 column 8, line 11 - line 52 column 12, line 67 - column 13, line 3 column 14, line 15 - line 66 claims 1,5-10,13-15,17,19	1-3
X	UCHIDA M ET AL: "New preparation method for polymer-electrolyte fuel cells" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, vol. 142, no. 2, February 1995 (1995-02), pages 463-468, XP002207902 ISSN: 0013-4651 page 463, column 1 - column 2 figures 1,3 page 468, column 1	1-3
X	US 5 211 984 A (WILSON MAHLON S) 18 May 1993 (1993-05-18) figure 1 column 1, line 13 - column 2, line 44 column 3, line 61 - column 5, line 24 claims 1,2	1-3
X	DE 100 21 106 A (UNIV STUTTGART) 8 November 2001 (2001-11-08) paragraphs '0001!', '0002!', '0009!', '0014!', '0016!', '0018!', '0019!', '0021!; claims 1,3,6,9-15	1-3
X	WO 02/00773 A (KERRES JOCHEN ; TANG CHY MING (DE); ZHANG WEI (DE); UNIV STUTTGART (DE) 3 January 2002 (2002-01-03) page 1, line 1 - page 7, line 8 example 1	1
A	figures 1,2	2,3
X	KERRES J A: "Development of ionomer membranes for fuel cells" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 185, 15 April 2001 (2001-04-15), pages 3-27, XP002226657 ISSN: 0376-7388 page 1, paragraph 1 page 10, paragraph 2 page 12, paragraph 1 - paragraph 2 page 20, paragraph 3 table 3	1
A	page 24, paragraph 1 - page 25, paragraph 1	2,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: —
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See supplemental sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 03/00734Box I2

The current claims 1, 2 and 3 relate to an inordinately large number of possible compounds and methods. In fact they encompass so many alternatives that they appear unclear and too broadly worded (PCT Article 6) to the extent that it was impossible to conduct a meaningful search. Regardless of this, in the present case the claims also lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure (PCT Article 5) to such an extent that it does not appear possible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. The search was therefore directed to the parts of the claims that can be considered clear and that appear to be supported and disclosed in the description, namely to layer structures of membrane-electrode units for polymer electrolyte membrane fuel cells and methods for the production thereof (see the application description, page 1, second paragraph, lines 1 to 4 and 17 to 21).

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the defects that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/00734

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19611510	A	25-09-1997	DE 19611510 A1	25-09-1997
			EP 0797265 A2	24-09-1997
			JP 10003929 A	06-01-1998
			US 5861222 A	19-01-1999
US 5869416	A	09-02-1999	US 5702755 A	30-12-1997
			AT 245852 T	15-08-2003
			AU 713035 B2	18-11-1999
			AU 7389096 A	28-04-1997
			CA 2233575 A1	10-04-1997
			CN 1201554 A	09-12-1998
			DE 69629201 D1	28-08-2003
			EP 1267436 A2	18-12-2002
			EP 1267433 A2	18-12-2002
			EP 0853824 A2	22-07-1998
			JP 10513006 T	08-12-1998
			JP 3516264 B2	05-04-2004
			JP 2001185158 A	06-07-2001
			JP 3453125 B2	06-10-2003
			JP 2001189155 A	10-07-2001
			JP 2001240755 A	04-09-2001
			RU 2182737 C2	20-05-2002
			WO 9713287 A2	10-04-1997
DE 19812592	A	07-10-1999	DE 19812592 A1	07-10-1999
			BR 9900605 A	06-06-2000
			CA 2266239 A1	23-09-1999
			EP 0945910 A2	29-09-1999
			JP 11329452 A	30-11-1999
			US 6309772 B1	30-10-2001
US 5415888	A	16-05-1995	CA 2161317 A1	10-11-1994
			EP 0696385 A1	14-02-1996
			JP 9501535 T	10-02-1997
			WO 9425993 A1	10-11-1994
US 5211984	A	18-05-1993	US 5234777 A	10-08-1993
			CA 2080913 A1	20-08-1992
			DE 69221881 D1	02-10-1997
			DE 69221881 T2	29-01-1998
			EP 0600888 A1	15-06-1994
			JP 5507583 T	28-10-1993
			WO 9215121 A1	03-09-1992
DE 10021106	A	08-11-2001	DE 10021106 A1	08-11-2001
			AU 6007001 A	12-11-2001
			BR 0110561 A	30-12-2003
			CA 2408381 A1	01-11-2002
			CN 1427864 T	02-07-2003
			WO 0184657 A2	08-11-2001
			DE 10191702 D2	22-05-2003
			EP 1282657 A2	12-02-2003
			JP 2003532756 T	05-11-2003
			US 2004106044 A1	03-06-2004
WO 0200773	A	03-01-2002	DE 10054233 A1	08-05-2002
			AU 9369501 A	08-01-2002
			BR 0106652 A	09-04-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/DE 03/00734

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0200773	A	CA 2379962 A1	03-01-2002
		CN 1440438 T	03-09-2003
		WO 0200773 A2	03-01-2002
		EP 1290069 A2	12-03-2003
		JP 2004502008 T	22-01-2004
		US 2003032739 A1	13-02-2003
		ZA 200201339 A	03-10-2003
		DE 10024575 A1	22-11-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 03/00734

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	H01M8/10 H01M4/88	H01M6/18 H01M6/40 H01M10/04 H01M8/02
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 H01M		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 11 510 A (DEGUSSA) 25. September 1997 (1997-09-25) Seite 1 - Seite 4 Beispiele 1,3 Ansprüche 1-11	1-3
X	US 5 869 416 A (MUSSELL ROBERT D) 9. Februar 1999 (1999-02-09) Seite 1, Zeile 11 - Zeile 31 Seite 2, Zeile 5 - Zeile 57 Seite 3, Zeile 50 - Seite 4, Zeile 47 Beispiele 1,2 Ansprüche 1,5	1-3
X	DE 198 12 592 A (DEGUSSA) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) das ganze Dokument	1-3
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. Juli 2004		22/07/2004
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 Kuhn, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 03/00734

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 415 888 A (GROT WALTHER G ET AL) 16. Mai 1995 (1995-05-16) Spalte 1, Zeile 18 - Spalte 6, Zeile 32 Spalte 8, Zeile 11 - Zeile 52 Spalte 12, Zeile 67 - Spalte 13, Zeile 3 Spalte 14, Zeile 15 - Zeile 66 Ansprüche 1,5-10,13-15,17,19	1-3
X	UCHIDA M ET AL: "New preparation method for polymer-electrolyte fuel cells" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, Bd. 142, Nr. 2, Februar 1995 (1995-02), Seiten 463-468, XP002207902 ISSN: 0013-4651 Seite 463, Spalte 1 - Spalte 2 Abbildungen 1,3 Seite 468, Spalte 1	1-3
X	US 5 211 984 A (WILSON MAHLON S) 18. Mai 1993 (1993-05-18) Abbildung 1 Spalte 1, Zeile 13 - Spalte 2, Zeile 44 Spalte 3, Zeile 61 - Spalte 5, Zeile 24 Ansprüche 1,2	1-3
X	DE 100 21 106 A (UNIV STUTTGART) 8. November 2001 (2001-11-08) Absätze '0001!', '0002!', '0009!', '0014!', '0016!', '0018!', '0019!', '0021!'; Ansprüche 1,3,6,9-15	1-3
X	WO 02/00773 A (KERRES JOCHEN ; TANG CHY MING (DE); ZHANG WEI (DE); UNIV STUTTGART (DE) 3. Januar 2002 (2002-01-03) Seite 1, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 8 Beispiel 1	1
A	Abbildungen 1,2	2,3
X	KERRES J A: "Development of ionomer membranes for fuel cells" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. 185, 15. April 2001 (2001-04-15), Seiten 3-27, XP002226657 ISSN: 0376-7388 Seite 1, Absatz 1 Seite 10, Absatz 2 Seite 12, Absatz 1 - Absatz 2 Seite 20, Absatz 3 Tabelle 3	1
A	Seite 24, Absatz 1 - Seite 25, Absatz 1	2,3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 03/00734

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

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

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

2. ☒ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

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

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

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

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

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

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

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

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

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

Internationales Aktenzeichen PCT/ DE 03 /00734

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: -

Die geltenden Patentansprüche 1, 2 und 3 beziehen sich auf eine unverhältnismässig grosse Zahl möglicher Verbindungen und Verfahren. In der Tat umfassen sie so viele Wahlmöglichkeiten, dass sie im Sinne von Artikel 6 PCT in einem solchen Masse unklar und zu weitläufig gefasst erscheinen als dass sie eine sinnvolle Recherche ermöglichen. Desungeachtet fehlt den Patentansprüchen im vorliegenden Fall auch die entsprechende Stützung bzw. die nötige Offenbarung im Sinne von Artikel 5 PCT in einem solchen Masse, dass eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, die als klar, von der Beschreibung gestützt bzw. offenbart erscheinen, nämlich auf Schichtstrukturen von Membran-Elektroden-Einheiten für Polymerelektrolyt-Membranbrennstoffzellen und Verfahren zu deren Herstellung (siehe Anmeldebeschreibung Seite 1, Absatz 2, Zeilen 1-4 und 17-21).

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungszeichen
PCT/DE 03/00734

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19611510 A	25-09-1997	DE 19611510 A1	25-09-1997
		EP 0797265 A2	24-09-1997
		JP 10003929 A	06-01-1998
		US 5861222 A	19-01-1999
US 5869416 A	09-02-1999	US 5702755 A	30-12-1997
		AT 245852 T	15-08-2003
		AU 713035 B2	18-11-1999
		AU 7389096 A	28-04-1997
		CA 2233575 A1	10-04-1997
		CN 1201554 A	09-12-1998
		DE 69629201 D1	28-08-2003
		EP 1267436 A2	18-12-2002
		EP 1267433 A2	18-12-2002
		EP 0853824 A2	22-07-1998
		JP 10513006 T	08-12-1998
		JP 3516264 B2	05-04-2004
		JP 2001185158 A	06-07-2001
		JP 3453125 B2	06-10-2003
		JP 2001189155 A	10-07-2001
		JP 2001240755 A	04-09-2001
		RU 2182737 C2	20-05-2002
		WO 9713287 A2	10-04-1997
DE 19812592 A	07-10-1999	DE 19812592 A1	07-10-1999
		BR 9900605 A	06-06-2000
		CA 2266239 A1	23-09-1999
		EP 0945910 A2	29-09-1999
		JP 11329452 A	30-11-1999
		US 6309772 B1	30-10-2001
US 5415888 A	16-05-1995	CA 2161317 A1	10-11-1994
		EP 0696385 A1	14-02-1996
		JP 9501535 T	10-02-1997
		WO 9425993 A1	10-11-1994
US 5211984 A	18-05-1993	US 5234777 A	10-08-1993
		CA 2080913 A1	20-08-1992
		DE 69221881 D1	02-10-1997
		DE 69221881 T2	29-01-1998
		EP 0600888 A1	15-06-1994
		JP 5507583 T	28-10-1993
		WO 9215121 A1	03-09-1992
DE 10021106 A	08-11-2001	DE 10021106 A1	08-11-2001
		AU 6007001 A	12-11-2001
		BR 0110561 A	30-12-2003
		CA 2408381 A1	01-11-2002
		CN 1427864 T	02-07-2003
		WO 0184657 A2	08-11-2001
		DE 10191702 D2	22-05-2003
		EP 1282657 A2	12-02-2003
		JP 2003532756 T	05-11-2003
		US 2004106044 A1	03-06-2004
WO 0200773 A	03-01-2002	DE 10054233 A1	08-05-2002
		AU 9369501 A	08-01-2002
		BR 0106652 A	09-04-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/00734

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0200773 A		CA 2379962 A1	03-01-2002
		CN 1440438 T	03-09-2003
		WO 0200773 A2	03-01-2002
		EP 1290069 A2	12-03-2003
		JP 2004502008 T	22-01-2004
		US 2003032739 A1	13-02-2003
		ZA 200201339 A	03-10-2003
		DE 10024575 A1	22-11-2001

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,IT,LU,MC,NL,PT,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC, EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,M X,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100119530

弁理士 富田 和幸

(72)発明者 トーマス ヘーリング

ドイツ国 7 0 6 1 9 シュトゥットガルト ファイゲンヴェーク 1 5

Fターム(参考) 5H026 AA06 AA08 BB00 BB04 CV05 CV06 HH04 HH08 HH09