

(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2008-507111
(P2008-507111A)

(43) 公表日 平成20年3月6日(2008.3.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 6/16 (2006.01)	HO 1 M 6/16 A	5HO24
HO 1 M 10/36 (2006.01)	HO 1 M 10/00 114	5HO29
	HO 1 M 10/00 113	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2007-522577 (P2007-522577)
 (86) (22) 出願日 平成17年7月14日 (2005.7.14)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年1月19日 (2007.1.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/025063
 (87) 国際公開番号 W02006/019958
 (87) 国際公開日 平成18年2月23日 (2006.2.23)
 (31) 優先権主張番号 10/898,469
 (32) 優先日 平成16年7月23日 (2004.7.23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

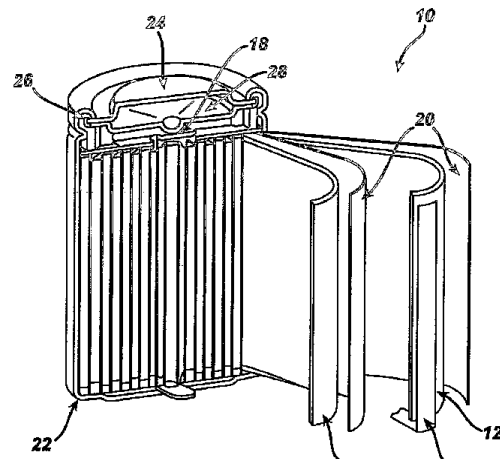
(71) 出願人 593093249
 ザ ジレット カンパニー
 アメリカ合衆国 02199 マサチュー
 セッツ州, ボストン, プルデンシャル
 タワー ビルディング、(番地なし)
 (74) 代理人 100075812
 弁理士 吉武 賢次
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (74) 代理人 100094640
 弁理士 紺野 昭男
 (74) 代理人 100107342
 弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水性電気化学セル

(57) 【要約】

電気化学セルが開示されている。いくつかの実施形態では、電気化学セルは、約2,000ppm未満の水を有するカソードと、アノードと、第1リチウム塩およびLiPF₆を有する電解質とを含む。



- 【特許請求の範囲】
- 【請求項 1】
約 2,000 ppm 未満の水を有するカソードと、
アノードと、
第 1 リチウム塩および LiPF_6 を含む電解質と
を含む、電気化学セル。
- 【請求項 2】
前記カソードが約 1,500 ppm 未満の水を有する、請求項 1 に記載のセル。
- 【請求項 3】
前記カソードが約 1,000 ppm 未満の水を有する、請求項 1 に記載のセル。 10
- 【請求項 4】
前記カソードが約 500 ppm 未満の水を有する、請求項 1 に記載のセル。
- 【請求項 5】
前記カソードが酸化マンガンを含む、請求項 1 に記載のセル。
- 【請求項 6】
前記アノードがリチウムを含む、請求項 1 に記載のセル。
- 【請求項 7】
第 1 リチウム塩がトリフルオロメタンスルホン酸リチウムである、請求項 1 に記載のセル。
- 【請求項 8】 20
モル分率で約 5% ~ 約 95% の前記トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを含む、請求項 7 に記載のセル。
- 【請求項 9】
前記電解質が第 3 リチウム塩を更に含む、請求項 1 に記載のセル。
- 【請求項 10】
前記第 3 リチウム塩が LiClO_4 およびビス(オキサラト)ホウ酸リチウムから成る群より選択される物質である、請求項 9 に記載のセル。
- 【請求項 11】
前記電解質が約 300 ~ 約 10,000 ppm の LiClO_4 を含む、請求項 10 に記載のセル。 30
- 【請求項 12】
アルミニウム表面を更に含む、請求項 9 に記載のセル。
- 【請求項 13】
前記電解質がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン、およびブチレンカーボネートから成る群より選択される物質を更に含む、請求項 1 に記載のセル。
- 【請求項 14】
前記電解質がプロピレンカーボネートおよびジメトキシエタンを更に含む、請求項 1 に記載のセル。
- 【請求項 15】 40
前記電解質が約 30 重量% ~ 約 90 重量% のジメトキシエタンを含む、請求項 14 に記載のセル。
- 【請求項 16】
前記電解質がエチレンカーボネートを更に含む、請求項 14 に記載のセル。
- 【請求項 17】
前記電解質が、約 5 重量% ~ 約 30 重量% のエチレンカーボネートおよび約 30 重量% ~ 約 90 重量% のジメトキシエタンを含む、請求項 16 に記載のセル。
- 【請求項 18】
前記電解質が、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、およびジメトキシエタンを更に含む、請求項 1 に記載のセル。 50

- 【請求項 19】
前記電解質が、約 5 重量% ~ 約 30 重量%のエチレンカーボネートおよび約 30 重量% ~ 約 90 重量%のジメトキシエタンを含む、請求項 18 に記載のセル。
- 【請求項 20】
前記電解質がジオキソランを含む、請求項 1 に記載のセル。
- 【請求項 21】
前記セルが一次電池である、請求項 1 に記載のセル。
- 【請求項 22】
酸化マンガンを含み、約 2,000 ppm 未満の水を有するカソードと、
リチウムを含むアノードと、
トリフルオロメタンスルホン酸リチウムおよび LiPF_6 を含む電解質と
を含む、電気化学セル。 10
- 【請求項 23】
前記カソードが 1,500 ppm 未満の水を有する、請求項 22 に記載のセル。
- 【請求項 24】
前記カソードが 1,000 ppm 未満の水を有する、請求項 22 に記載のセル。
- 【請求項 25】
前記カソードが 500 ppm 未満の水を有する、請求項 22 に記載のセル。
- 【請求項 26】
前記電解質が、モル分率で約 5% ~ 約 95%のトリフルオロメタンスルホン酸リチウム
を含む、請求項 22 に記載のセル。 20
- 【請求項 27】
前記電解質が第 3 リチウム塩を更に含む、請求項 22 に記載のセル。
- 【請求項 28】
前記第 3 リチウム塩が、 LiClO_4 およびビス(オキサラト)ホウ酸リチウムから成
る群より選択される物質である、請求項 27 に記載のセル。
- 【請求項 29】
前記電解質が約 300 ~ 約 10,000 ppm の LiClO_4 を更に含む、請求項 22
に記載のセル。
- 【請求項 30】
アルミニウム表面を更に含む、請求項 27 に記載のセル。 30
- 【請求項 31】
前記電解質が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン、
ブチレンカーボネート、およびジオキソランから成る群より選択される物質を更に含む、
請求項 22 に記載のセル。
- 【請求項 32】
前記電解質がプロピレンカーボネートおよびジメトキシエタンを更に含む、請求項 22
に記載のセル。
- 【請求項 33】
前記電解質が、約 30 重量% ~ 約 90 重量%のジメトキシエタンを含む、請求項 32 に
記載のセル。 40
- 【請求項 34】
前記電解質がエチレンカーボネートを更に含む、請求項 32 に記載のセル。
- 【請求項 35】
前記電解質が、約 5 重量% ~ 約 30 重量%のエチレンカーボネートおよび約 30 重量%
~ 約 90 重量%のジメトキシエタンを含む、請求項 34 に記載のセル。
- 【請求項 36】
前記電解質が、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、およびジメトキシエ
タンを更に含む、請求項 22 に記載のセル。
- 【請求項 37】 50

前記電解質が、約 5 重量% ~ 約 30 重量% のエチレンカーボネートおよび約 30 重量% ~ 約 90 重量% のジメトキシエタンを含む、請求項 36 に記載のセル。

【請求項 38】

前記電解質がジオキソランを含む、請求項 22 に記載のセル。

【請求項 39】

前記セルが一次電池である、請求項 22 に記載のセル。

【請求項 40】

酸化マンガンを含み、約 2,000 ppm 未満の水を有するカソードと、リチウムを含むアノードと、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムおよび LiPF_6 を含む電解質とを含む電気化学セルを放電させること、並びに前記セルを再充電せずに前記セルを処分することを含む、方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水性電気化学セルに関する。

【背景技術】

【0002】

電池又は電気化学セルは、一般的に用いられる電気エネルギー供給源である。電池は、アノードと典型的に呼ばれる負の電極、およびカソードと典型的に呼ばれる正の電極を含有する。アノードは、酸化され得る活性物質を含有し、カソードは、還元され得る活性物質を含有又は消費する。アノード活性物質は、カソード活性物質を還元することができる。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

電池が装置内で電気エネルギー供給源として用いられるときには、電氣的接触がアノードおよびカソードになされ、電子が装置を貫流できるようにし、並びにそれぞれ酸化および還元反応を生じさせて電力を提供する。アノードおよびカソードに接触している電解質は、電極間のセパレータを貫流するイオンを含有して、放電中の電池全体の電荷の均衡を維持する。

30

【課題を解決するための手段】

【0004】

一態様では、本発明は、約 2,000 ppm 未満の水を有するカソードと、アノードと、第 1 リチウム塩および LiPF_6 を含有する電解質とを含む電気化学セルを特徴とする。カソードの水分含有量を抑制することにより、非常に腐食性の高い剤であるフッ酸を形成する LiPF_6 の加水分解の発生が軽減される。

【0005】

同時に、セルは、例えば、低温において、製造直後に、および / 又は高温で長期間保管後に、良好な性能を有する。電気化学セルは、広範な電圧安定性と高い伝導度とを有することができる。アルミニウム構成要素(類)を含むものなどの実施形態では、 LiPF_6 が、他の電解質構成成分と合わせて又は他の電解質構成成分なしに、前記構成要素(類)の腐食性を軽減することができる。電解質は比較的安価である。

40

【0006】

別の態様では、本発明は、酸化マンガンを有し、約 2,000 ppm 未満の水を有するカソードと、リチウムを含むアノードと、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムおよび LiPF_6 塩を含む電解質とを含む、電気化学セルを特徴とする。

【0007】

本発明の態様は、1 以上の次の特徴を含んでもよい。カソードは、約 1,500 ppm

50

未満の水、例えば約 1,000 ppm 未満の水、又は約 500 ppm 未満の水を有することができる。カソードは酸化マンガンを含むことができる。アノードは、リチウムを含むことができる。セルは一次電池であり得る。

【0008】

電解質の様々な実施形態が使用できる。第 1 リチウム塩は、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを含むことができ、例えば、モル分率で約 5% ~ 約 95% のトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを含むことができる。電解質は、 LiClO_4 および / 又はビス(オキサレート)ホウ酸リチウムのような第 3 リチウム塩を更にも含むことができる。電解質は、約 300 ~ 約 10,000 ppm の LiClO_4 を含むことができる。セルは、アルミニウム表面を更にも含むことができる。電解質は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン、および / 又はブチレンカーボネートを更にも含むことができる。電解質は、プロピレンカーボネートおよびジメトキシエタン、例えば約 30 重量% ~ 約 90 重量% のジメトキシエタンを更にも含むことができる。電解質は、約 5 重量% ~ 約 30 重量% のエチレンカーボネートおよび約 30 重量% ~ 約 90 重量% のジメトキシエタンを含むことができる。電解質は、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートおよびジメトキシエタン、例えば約 5 重量% ~ 約 30 重量% のエチレンカーボネート、および約 30 重量% ~ 約 90 重量% のジメトキシエタンを更にも含むことができる。電解質はジオキソランを含むことができる。

10

【0009】

別の態様では、本発明は、酸化マンガンを含み、約 2,000 ppm 未満の水を有するカソードと、リチウムを含むアノードと、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム塩および LiPF_6 塩を含有する電解質とを含む電気化学セルを放電させること、並びに前記セルを再充電せずに前記セルを処分することを含む方法の特徴とする。

20

【0010】

その他の態様、特徴、および利点は、説明、図面、および請求項の中にある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

図 1 を参照すると、電気化学セル 10 (例えば、一次リチウム電池) は、マイナスのリード線 14 と電氣的に接触しているアノード 12、プラスのリード線 18 と電氣的に接触しているカソード 16、セパレータ 20、および電解溶液を含む。アノード 12、カソード 16、セパレータ 20、および電解溶液は、容器 22 内に収容される。電解溶液には、溶媒系と、溶媒系に少なくとも部分的に溶解する塩とが含まれる。電気化学セル 10 は、キャップ 24 および環状絶縁ガスケット 26、並びに安全バルブ 28 を更にも含む。

30

【0012】

電解溶液又は電解質は、液体、固体、又はゲル(例えば、ポリマー)形態であることができる。電解質は、有機溶媒、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジメトキシエタン(DME)、ブチレンカーボネート(BC)、ジオキソラン(DO)、テトラヒドロフラン(THF)、アセトニトリル(CH_3CN)、ブチロラクトン、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、酢酸メチル(MA)、ギ酸メチル(methyl formiate)(MF)、スルホラン、又はこれらの組み合わせを含有することができる。電解質は、あるいは無機溶媒、例えば、 SO_2 又は SOCl_2 を含有することができる。電解質は、また、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiTFS)、 LiPF_6 、ビス(オキサレート)ホウ酸リチウム(LiBOB)、および / 又は LiClO_4 などの、1 以上のリチウム塩を含有することもできる。

40

【0013】

好ましい実施形態では、電解質は、 LiTFS および LiPF_6 を有する塩の混合物を含む。溶媒混合物中の塩の総濃度は約 0.3 M ~ 約 1.2 M の範囲であることができる。溶媒混合物中の LiTFS および LiPF_6 の総濃度は、約 0.30 M 以上、0.35 M 以上、0.40 M 以上、0.45 M 以上、0.50 M 以上、0.55 M 以上、0.60 M

50

以上、0.65 M以上、0.70 M以上、0.75 M以上、0.80 M以上、0.85 M以上、0.90 M以上、0.95 M以上、1.00 M以上、1.05 M以上、1.10 M以上、若しくは1.15 M以上、および/又は約1.2 M以下、1.15 M以下、1.10 M以下、1.05 M以下、1.00 M以下、0.95 M以下、0.90 M以下、0.85 M以下、0.80 M以下、0.75 M以下、0.70 M以下、0.65 M以下、0.60 M以下、0.55 M以下、0.50 M以下、0.45 M以下、0.40 M以下、若しくは0.35 M以下であることができる。LiTFS塩およびLiPF₆塩の総濃度のうち、溶媒混合物中のLiTFSの濃度は、(モル分率で)約5%~約95%であることができる。例えば、溶媒混合物中のLiTFSの濃度は、(モル分率で)5%以上、10%以上、15%以上、20%以上、25%以上、30%以上、35%以上、40%以上、45%以上、50%以上、55%以上、60%以上、65%以上、70%以上、75%以上、80%以上、85%以上、若しくは90%以上、および/又は95%以下、90%以下、85%以下、80%以下、75%以下、70%以下、65%以下、60%以下、55%以下、50%以下、45%以下、40%以下、35%以下、30%以下、25%以下、20%以下、15%以下、若しくは10%以下であることができる。溶媒混合物中のLiPF₆の濃度は、100%から溶媒混合物中のLiTFSの濃度を引いたものと等しくあることができる。例えば、溶媒混合物中の塩の総濃度が0.5 Mであり、溶媒混合物中のLiTFSの濃度が(モル分率で)90%(即ち0.45 M)である場合、電解質混合物中のLiPF₆の濃度は10%(即ち0.05 M)である。

10

20

30

40

50

【0014】

いくつかの実施形態では、電解質は、1以上の他の塩を更に含む。例えば、電解質は、他のリチウム塩、例えばLiClO₄および/又はLiBOBを更に含むことができる。過塩素酸リチウム(LiClO₄)は、例えばセル10がアルミニウム構成要素(例えば、アルミニウムカソード集電体)又はアルミニウム電対を含むときに、腐食の発生を軽減(例えば、阻止又は抑制)することができる。電対は、一般に、互いに電気接触している少なくとも2つの金属又は金属合金の表面を含む。例として、カソード16は、スチールから製造され得るプラスのリード線18と電気接触しているアルミニウム集電体を含むことができる。互いに電気接触している2つの金属表面は、同じ組成を有することもできるし(例えば、両表面が同じ金属若しくは金属合金で製造され得る(例えば、両表面がアルミニウムから製造される))、又は異なる組成を有することもできる(例えば、2つの表面は異なる金属若しくは金属合金で製造され得る(例えば、1つの表面はアルミニウムで製造され、もう1つの表面はアルミニウムの合金で製造される))。表面は、同じ組成を有する2つの部分の間の中間部分を有することができる。中間部分は、例えば、湿潤および拡散によりそれらの部分とは異なる組成を有することができる。いくつかの実施形態では、電解質は、LiTFSおよびLiPF₆に加えて、(電解質に対して)約300 ppm~約10,000 ppmの第3の塩(例えば、LiClO₄)を含む。電解質は、約300 ppm以上、1,000 ppm以上、2,000 ppm以上、3,000 ppm以上、4,000 ppm以上、5,000 ppm以上、6,000 ppm以上、7,000 ppm以上、8,000 ppm以上、若しくは9,000 ppm以上の第3の塩、および/又は約10,000 ppm以下、9,000 ppm以下、8,000 ppm以下、7,000 ppm以下、6,000 ppm以下、5,000 ppm以下、4,000 ppm以下、3,000 ppm以下、2,000 ppm以下、若しくは1,000 ppm以下の第3の塩を含むことができる。

【0015】

塩に加えて、電解質は、1以上の溶媒の混合物を含む。溶媒混合物の例としては、DMEとPC、ECとPCとDME、ECとBCとDME、およびジオキソランが挙げられる。DMEとPCとを有する溶媒混合物では、溶媒混合物中のDMEの濃度は、約30重量%~約90重量%の範囲であることができる。溶媒混合物中のDMEの濃度は、約30重量%以上、35重量%以上、40重量%以上、45重量%以上、50重量%以上、55重量%以上、60重量%以上、65重量%以上、70重量%以上、75重量%以上、80重

量%以上、若しくは85重量%以上、および/又は約90重量%以下、約85重量%以下、80重量%以下、75重量%以下、70重量%以下、65重量%以下、60重量%以下、55重量%以下、50重量%以下、45重量%以下、40重量%以下、若しくは35重量%以下であることができる。溶媒混合物中のPCの濃度は、100%からDMEの濃度を引いたものと等しくあることができる。例えば、溶媒混合物中のDMEの濃度が75重量%である場合には、溶媒混合物中のPCの濃度は25重量%である。溶媒混合物中のDME濃度が50~75重量%である場合には、溶媒混合物中のPCの濃度は25~50重量%である。

【0016】

ECとDMEとPCとを含む溶媒混合物では、溶媒混合物中のECの濃度は、約5重量%~約30重量%であることができる。溶媒混合物中のEのC濃度は、5重量%以上、10重量%以上、15重量%以上、20重量%以上、若しくは25重量%以上、および/又は30重量%以下、25重量%以下、20重量%以下、15重量%以下、若しくは10重量%以下であることができる。溶媒混合物中のDMEの濃度は、約30重量%~約90重量%の範囲であることができる。溶媒混合物中のDMEの濃度は、約30重量%以上、35重量%以上、40重量%以上、45重量%以上、50重量%以上、55重量%以上、60重量%以上、65重量%以上、70重量%以上、75重量%以上、80重量%以上、若しくは85重量%以上、および/又は約90重量%以下、約85重量%以下、80重量%以下、75重量%以下、70重量%以下、65重量%以下、60重量%以下、55重量%以下、50重量%以下、45重量%以下、40重量%以下、若しくは35重量%以下であることができる。溶媒混合物中のPCの濃度は、100%からECおよびDMEの濃度を引いたものと等しくあることができる。例えば、溶媒混合物中のECの濃度が15重量%であり、溶媒混合物中のDMEの濃度が60重量%である場合、溶媒混合物中のPCの濃度は25重量%である。EC:DME:PCの溶媒混合物の例は、14:62:24重量%および10:75:15重量%である。

10

20

【0017】

EC:BC:DMEを含む溶媒混合物は、一般に、EC:PC:DMEに関する上記の濃度と同じ濃度をそれぞれ有することができる。

【0018】

カソード16は、活性カソード物質を含み、これは一般に、カソード集電体上にコーティングされる。集電体は、スチール、例えばステンレス鋼(例えば、200系ステンレス鋼、300系ステンレス鋼、400系ステンレス鋼、若しくは冷延鋼板)、アルミニウム(例えば、アルミ箔の形態)、アルミニウムを含む合金、チタン、又はニッケルを含むことができる。いくつかの実施形態では、集電体は金属格子であることができる。集電体は、一般に、約0.2mmより大きい(例えば、約0.5mmより大きい、約1mmより大きい、約1.5mmより大きい、約2mmより大きい)少なくとも1つの寸法(例えば、長さ、幅、および/又は直径)を有する。活性物質は、例えば金属酸化物、ハロゲン化物、又はカルコゲナイド(chalcogenide)であることができ、あるいは活性物質は、イオウ、有機イオウポリマー、又は導電性ポリマーであることができる。具体例としては、酸化マンガン(例えば、 MnO_2)、酸化コバルト、マンガンスピネル、 V_2O_5 、 CoF_3 、モリブデン系物質、例えば MoS_2 および MoO_3 、 FeS_2 、 $SOCl_2$ 、S、並びに $(C_6H_5N)_n$ および $(S_3N_2)_n$ が挙げられ、この場合nは少なくとも2である。活性物質はまた、一フッ化炭素でもあり得る。一例は、式 CF_x を有する化合物であり、この場合xは0.5~1であるか、又はこれを超える。活性物質は、炭素のような導電性物質、およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)又はクラトン(Kraton)(シェル(Shell)から入手可能)のような結合剤と混合することができる。カソードの例は、 MnO_2 でコーティングされたアルミ箔を含むものである。カソードは、米国特許第4,279,972号に記載のように調製することができる。具体的なカソード物質は、例えばセルの種類(例えば、一次又は二次)に依存する。

30

40

【0019】

50

好ましい実施形態では、カソード 16 は少量の水を含有する。理論に束縛されるものではないが、水の存在下では、LiPF₆ は加水分解してフッ化水素酸を形成すると考えられるが、フッ化水素酸は加速度的にセル 10 の構成要素を腐食する傾向がある。カソード 16 中の水の量を減らすことによってフッ化水素酸の形成を低減することで、セル 10 の性能が高まる。いくつかの実施形態では、カソード 16 は約 2,000 ppm 未満の水を含む。例えば、カソード 16 は、約 1,500 ppm 未満、1,000 ppm 未満、又は 500 ppm 未満の水を含むことができる。相対的に、二酸化マンガンなどの特定のカソード物質は、2 重量% までの水を含有することができる。カソード 16 中の水の量は、例えば、カソードをドライボックスなどの乾燥環境に曝露することだけにより、および/又はカソード物質を（例えば、真空下、約 200 度）加熱することにより、制御することができる。酸化マンガンカソード物質は、例えばカー・マギー（Kerr McGee）、デルタ（Delta）又はケムメタルズ（ChemMetals）から入手可能である。いくつかの実施形態では、セル 10 中の水分含有量は、例えば電解質が少量（例えば、最大約 50 ppm）の水を含有する場合、カソード 16 中の水分含有量よりもわずかに高くできる。

10

【0020】

本明細書で使用するとき、カソード 16 の水分含有量は、標準カール・フィッシャー（Karl Fisher）滴定法を用いて実験的に求められる。例えば、水分検出は、110 ~ 115 に設定された熱分解（pyrolyzing）ユニット（VA - 05 又は VA - 21）を含む三菱（Mitsubishi）水分分析装置（例えば、CA - 05 又は CA - 06）を用いて行うことができる。

20

【0021】

アノード 12 は、普通はアルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム）又はアルカリ土類金属（例えば、カルシウム、マグネシウム）の形態の活性アノード物質を含むことができる。アノードは、アルカリ金属（例えば、リチウム）とアルカリ土類金属との合金、又はアルカリ金属とアルミニウムとの合金を含むことができる。アノードは、基材と共に又は基材なしで用いることができる。アノードはまた、活性アノード物質および結合剤を含むこともできる。この場合、活性アノード物質には、スズ系物質、炭素系物質、例えば炭素、グラファイト、アセチレンのメソフェーズ炭素、コークス、金属酸化物および/又はリチオ化（lithiated）金属酸化物を挙げることができる。結合剤は、例えば PTFE であることができる。活性アノード物質と結合剤を混合してペーストを形成することができ、これはアノード 12 の基材に適用され得る。具体的なアノード物質は、例えばセルの種類（例えば、一次又は二次）に依存する。

30

【0022】

セパレータ 20 は、電気化学セルに用いられるいかなる標準的セパレータ材料からも形成され得る。例えばセパレータ 20 は、ポリプロピレン（例えば、不織布のポリプロピレン又はマイクロ孔質ポリプロピレン）、ポリエチレン、ポリスルホン、又はこれらの組み合わせから形成され得る。

【0023】

容器 22 は、金属（例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ニッケルめっきスチール）又はプラスチック（例えば、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスルホン、ABS 又はポリアミド）から製造され得る。

40

【0024】

プラスのリード線 18 および/又はキャップ 24 は、例えばアルミニウム、ニッケル、チタン、又はスチールから製造され得る。

【0025】

電気化学セル 10 は、一次電池又は二次電池であり得る。一次電気化学セルとは、1 度だけ、例えば完全に消費されるまで放電され、その後廃棄されることを意味する。一次電池は、再充電されることを意図されない。一次電池は、例えば、デヴィッド・リンデン（David Linden）、電池ハンドブック（Handbook of Batteries）（マグローヒル（McGraw-Hill）、第 2 版、1995 年）に記載されている。二次電気化学セルは多数回、例えば 5

50

0回を超えて、100回を超えて、又はそれより多くの回数再充電することができる。ある場合には、二次電池は、相対的に頑健なセパレータ、例えば多くの層を有するものおよび/又は相対的に厚いものを含むことができる。二次電池はまた、セルの中で生じ得る膨張のような変化に適応するように設計することもできる。二次電池は、例えば、フォーク・アンド・サルキンド (Falk & Salkind) の「アルカリ蓄電池 (Alkaline Storage Batteries)」、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ社 (John Wiley & Sons, Inc.)、1969年、米国特許第345,124号、およびフランス特許第164,681号に記載されており、これらをすべて本明細書に参考として組み込む。

【0026】

セルを組み立てるために、セパレータ20を、アノード12およびカソード16と同様な大きさの片に切断して、図1に示されるように電極間に設置することができる。アノード12、カソード16、およびセパレータ20を次に容器22の中に設置した後、容器を電解溶液で満たして封止する。容器22の1つの末端部は、キャップ24および環状の絶縁ガスケット26で閉鎖されるが、これは気密性のある、流体密封の封止を提供することができる。プラスのリード線18は、カソード16をキャップ24に接続する。安全バルブ28を、キャップ24の内側に配置して、電気化学セル10内の圧力がある所定の値を超えるときには、この圧力を下げるように構成される。セルを組み立てるための追加的な方法は、米国特許第4,279,972号、第4,401,735号、および第4,526,846号に記載されている。

10

【0027】

例えば、コイン電池構造を含む、電気化学セル10のその他の構造もまた用いることができる。電気化学セルは、様々な電圧のもの、例えば1.5V、3.0V、又は4.0Vであることができる。

20

【0028】

本発明を以下の実施例で更に説明するが、これらは請求項に記載される本発明の範囲を限定するものではない。以下の実施例において、セルは、米国特許出願 (U.S.S.N.) 10/719,056、米国特許出願 10/719,025 および米国特許出願 10/719,014 (いずれも2003年11月24日出願) に記載の手順を用いて組み立てられたが、これら特許出願をすべて参照として組み込む。

【実施例】

30

【0029】

実施例1

図2を参照すると、室温での「デジタルカメラ」試験における試験セルについてのサイクル数に対する、最高電源負荷下での電圧を表すグラフが示されている。デジタルカメラ試験は、デジタルカメラの作業環境をシミュレーションするために使用される。前記試験には、定電力引き出し (constant power withdrawal) 中に試験セルに多数のパルスをかけること、および電圧を測定することが含まれる。前記試験は、アービン社 (Arbin Co.) から入手可能なアービン試験システム (Arbin testing system) を用いて行った。

【0030】

LiTFS/LiPF₆ 塩を含む試験セルを、LiTFS/LiTFSIを含む試験セルと比較した。フェロ社 (Ferro Co.) から供給され、0.54MのLiTFS塩および0.36MのLiPF₆ 塩を有する電池級の電解質で満たした10個の2/3Aセルを試験した。比較のために、フェロ社 (Ferro Co.) から供給され、0.54MのLiTFS塩および0.36MのLiTFSI塩を有する電解質 (電池級) で満たした10個の2/3Aセルを、対照セルとして使用した。

40

【0031】

図2に示すように、0.54MのLiTFS塩および0.36MのLiPF₆ 塩を含むセルは、対照セルと同様の性能を示した。室温での様々な電圧遮断 (VCO) におけるデジタルカメラ試験についての対応する性能データを表1に示す。

【表 1】

表 1

試験	電解質	容量(製造直後(fresh))	
		サイクル	Ah
室温、2.0VCO	0.54MのLiTFSI、0.36MのLiTFSI	130	0.892
	0.54MのLiTFSI、0.36MのLiPF ₆	135	0.921
室温、1.7VCO	0.54MのLiTFSI、0.36MのLiTFSI	161	1.131
	0.54MのLiTFSI、0.36MのLiPF ₆	163	1.136
室温、1.5VCO	0.54MのLiTFSI、0.36MのLiTFSI	168	1.182
	0.54MのLiTFSI、0.36MのLiPF ₆	168	1.180

10

【0032】

実施例 2

図 3 を参照すると、0 でのデジタルカメラ試験における試験セルについてのサイクル数に対する、最高電源負荷下での電圧を表すグラフが示されている。

【0033】

LiTFSI/LiPF₆ 塩を含む試験セルを、LiTFSI/LiTFSI 塩を含む試験セルと比較した。フェロ社 (Ferro Co.) から供給され、0.54MのLiTFSI 塩および0.36MのLiPF₆ 塩を有する電池級の電解質で満たした10個の2/3Aセルを試験した。比較のために、フェロ社 (Ferro Co.) から供給され、0.54MのLiTFSI 塩および0.36MのLiTFSI 塩を有する電解質 (電池級) で満たした10個の2/3Aセルを、対照セルとして使用した。

20

【0034】

図 3 に示すように、0.54MのLiTFSI 塩および0.36MのLiPF₆ 塩を含むセルは、対照セルと同様の性能を示した。0 での様々な電圧遮断 (VCO) におけるデジタルカメラ試験についての対応する性能データを表 2 に示す。

【表 2】

表 2

試験	電解質	容量(製造直後)	
		サイクル	Ah
0°C、2.0VCO	0.54MのLiTFSI、0.36MのLiTFSI	32	0.227
	0.54MのLiTFSI、0.36MのLiPF ₆	33	0.233
0°C、1.7VCO	0.54MのLiTFSI、0.36MのLiTFSI	118	0.889
	0.54MのLiTFSI、0.36MのLiPF ₆	112	0.842
0°C、1.5VCO	0.54MのLiTFSI、0.36MのLiTFSI	130	0.987
	0.54MのLiTFSI、0.36MのLiPF ₆	128	0.981

30

【0035】

実施例 3

図 4 を参照すると、100オームのコイン電池試験におけるカソード集電体としてアルミニウムスクリーンを有する製造直後 (fresh) のコイン電池についての効率に対する作動電圧を表すグラフが示されている。100オームのコイン電池試験は、2/3Aセルに関する100オーム試験の条件をシミュレーションするために用いられる。前記試験には、試験セルを定電流放電させること (電流は、カソード内での活性物質の重量に基づいて減じられる)、および電圧を測定することが含まれる。前記試験は、アービン社 (Arbin Co.) から入手可能なアービン試験システム (Arbin testing system) を用いて行った。

40

【0036】

LiTFSI/LiPF₆/LiClO₄ 塩を含む試験セルを、LiTFSI/LiClO₄ 塩を含む試験セル、およびLiPF₆ 塩を含む試験セルと比較した。フェロ社 (Ferro Co.) から供給され、0.54MのLiTFSI、0.36MのLiPF₆ および0.025重量%のLiClO₄ を有する電解質 (電池級) で満たした10個の2430コイン電池を試験した。アルミニウムの腐食を抑制するために、LiClO₄ 塩を電解質に添加し

50

た。比較のために、フェロ社 (Ferro Co.) から供給され、1 M の LiPF_6 塩を有する電解質 (電池級) で満たした 10 個の 2430 コイン電池も試験した。フェロ社 (Ferro Co.) から供給され、0.64 M の LiTFS 塩および 0.025 重量% の LiClO_4 塩を有する電解質 (電池級) で満たした 10 個の 2430 コイン電池を、対照セルとして用いた。

【0037】

図 4 に示すように、0.54 M の LiTFS と、0.36 M の LiPF_6 と、0.025 重量% の LiClO_4 とを含む 2430 コイン電池、および 1 M の LiPF_6 を含む 2430 コイン電池は、対照セルと同様の性能を示した。効率は、理論上の容量に対する供給された容量の比率として計算した。様々な電圧遮断 (VCO) での 100 オーム模擬試験についての対応する性能データを表 3 に示す。

10

【表 3】

表 3

電解質	効率、% (2.0VCO)	効率、% (1.5VCO)
0.64MのLiTFS、0.025重量%のLiClO ₄	88.87	92.81
0.54MのLiTFS、0.36MのLiPF ₆ 、0.025重量%のLiClO ₄	91.21	94.93
1MのLiPF ₆	90.29	93.75

【0038】

実施例 4

図 5 を参照すると、HEC (60 mA パルス) 模擬試験におけるカソード集電体としてアルミニウムスクリーンを有する製造直後のコイン電池についての、効率に対する最高電流負荷の下での電圧を表すグラフが示されている。HEC (60 mA パルス) 模擬試験は、2/3 A セルについての高出力の HEC (高性能カメラ (high end camera)) 試験に対応する条件をシミュレーションするために用いられる。前記試験には、試験セルに定電流下でパルス数をかけること (3 秒パルス、7 秒静止)、および電圧を測定することが含まれる。前記試験は、アービン社 (Arbin Co.) から入手可能なアービン試験システム (Arbin testing system) を用いて行った。

20

【0039】

LiTFS / LiPF_6 / LiClO_4 塩を含む試験セルを、 LiTFS / LiClO_4 塩を含む試験セルおよび LiPF_6 塩を含む試験セルと比較した。フェロ社 (Ferro Co.) から供給され、0.54 M の LiTFS 塩、0.36 M の LiPF_6 塩および 0.025 重量% の LiClO_4 塩を有する電解質 (電池級) で満たした 10 個の 2430 コイン電池を試験した。 LiClO_4 塩を、アルミニウムの腐食を抑制するために電解質に添加した。比較のために、フェロ社 (Ferro Co.) から供給され、1 M の LiPF_6 を有する電解質 (電池級) で満たした 10 個の 2430 コイン電池も試験した。フェロ社 (Ferro Co.) から供給され、0.64 M の LiTFS 塩および 0.025 重量% の LiClO_4 塩を有する電解質 (電池級) で満たした 10 個の 2430 コイン電池を、対照セルとして使用した。

30

【0040】

図 5 に示すように、0.54 M の LiTFS 塩と、0.36 M の LiPF_6 塩と、0.025 重量% の LiClO_4 塩とを含むセル、および 1 M の LiPF_6 塩を含むセルは、対照セルに比べてより良好な性能を示した。効率は、理論上の容量に対する供給された容量の比率として計算した。様々な電圧遮断 (VCO) についての対応する性能データを表 4 に示す。

40

【表 4】

表 4

電解質	効率、% (1.7VCO)	効率、% (1.5VCO)
0.64MのLiTFS、0.025重量%のLiClO ₄	36.35	39.12
0.54MのLiTFS、0.36MのLiPF ₆ 、0.025重量%のLiClO ₄	44.56	47.79
1MのLiPF ₆	57.25	60.38

【0041】

実施例 5

図 6 を参照すると、HEC (60 mA パルス) 模擬試験におけるカソード集電体としてアルミニウムスクリーンを有する保管した (60 で 20 日) コイン電池についての効率に対する最高電流負荷の下での電圧を表すグラフが示されている。

10

【0042】

LiTFS / LiPF₆ / LiClO₄ 塩を含む試験セルを、LiTFS / LiClO₄ 塩を含む試験セルおよび LiPF₆ 塩を含む試験セルと比較した。フェロ社 (Ferro Co.) から供給され、0.54 M の LiTFS 塩、0.36 M の LiPF₆ 塩および 0.025 重量% の LiClO₄ 塩を有する電解質 (電池級) で満たした 10 個の 2430 コイン電池を試験した。LiClO₄ 塩を、アルミニウムの腐食を抑制するために電解質に添加した。比較のために、フェロ社 (Ferro Co.) から供給され、1M の LiPF₆ 塩を有する電解質 (電池級) で満たした 10 個の 2430 コイン電池も試験した。フェロ社 (Ferro Co.) から供給され、0.64 M の LiTFS 塩および 0.025 重量% の LiClO₄ 塩を有する電解質 (電池級) で満たした 10 個の 2430 コイン電池を対照セルとして用いた。組み立てた後、前記セルは、ディスパッチオーブン (dispatch oven) において 60 で 20 日間保管した。

20

【0043】

図 6 に示すように、0.54 M の LiTFS 塩と、0.36 M の LiPF₆ 塩と、0.025 重量% の LiClO₄ 塩とを含むセルは、対照セルと比べてより良好な性能を示した。1M の LiPF₆ 塩電解質で満たしたセルは、保管後、悪い性能 (0 パルス) を示す。効率は、理論上の容量に対する供給された容量の比率として計算した。容量保持は、保管前後の性能効率の比率 (%) として計算した。様々な電圧遮断 (VCO) についての対応する性能データを表 5 に表す。

30

【表 5】

表 5

セル #	効率、% (1.7VCO)	効率、% (1.5VCO)	容量保持、% (1.7VCO)	容量保持、% (1.5VCO)
0.64MのLiTFSおよび0.025重量%のLiClO ₄	33.70	37.85	92.7	96.8
0.54MのLiTFS、0.36MのLiPF ₆ 、0.025重量%のLiClO ₄	43.86	47.23	98.4	98.8
1MのLiPF ₆	0	0	0	0

40

【0044】

実施例 6

表 6 を参照すると、60 において 20 日間保管後の試験セルの容量保持が示されている。表 6 にはまた、室温でのデジタルカメラ試験における、試験セルについての性能データも示す。

【0045】

比較的低いカソード湿分含量を有する LiTFS / LiPF₆ 塩を含む試験セルを、比較的低いカソード湿分含量を有する LiTFS / LiTFS I 塩を含む試験セル、および比較的高い湿分含量を有する LiTFS / LiPF₆ 塩を含む試験セルと比較した。フェロ社 (Ferro Co.) から供給され、0.54 M の LiTFS 塩および 0.36 M の LiP

50

F₆ 塩を有する電解質（電池級）で満たした10個の2/3Aセルを試験した。これらセルについてのカソード湿分含量は400～600ppmの範囲であった。フェロ社（Ferro Co.）から供給され、0.54MのLiTFS塩および0.36MのLiTFSI塩を有する電解質（電池級）で満たした10個の2/3A対照セルも試験した。対照セルについてのカソード湿分含量は400～600ppmの範囲であった。比較的より高い水分（HM）のカソード（カソードの湿分含量は1000～1500ppmの範囲である）を用いて組み立てられ、並びにフェロ社（Ferro Co.）から供給され、0.54MのLiTFS塩および0.36MのLiPF₆塩を有する電解質（電池級）で満たした10個の2/3Aセルも試験した。組み立てた後、これらのセルは、ディスパッチオーブン（dispatch oven）において60℃で20日間保管した。

10

【0046】

表6に示すように、保管後、400～600ppmの水分および1000～1500の水分で組み立てられ、0.54MのLiTFSおよび0.36MのLiPF₆電解質を含むセルは、対照セルに比べて容量保持を示した。容量保持は、保管前後の供給された容量の比率（%）として計算した。

【表6】

表6

試験	電解質	容量(製造直後)		容量(保管後)		容量保持(%)
		サイクル	Ah	サイクル	Ah	
室温、2.0V	0.54MのLiTFS、0.36MのLiTFSI(0.36MのLiTFSI)	130	0.892	123	0.847	95.0
	0.54MのLiTFS、0.36MのLiPF ₆	135	0.921	120	0.830	90.1
	0.54MのLiTFSおよび0.36MのLiPF ₆ 、HM	116	0.806	107	0.745	92.4
室温、1.7V	0.54MのLiTFS、0.36MのLiTFSI(0.36MのLiTFSI)	161	1.131	153	1.077	95.2
	0.54MのLiTFS、0.36MのLiPF ₆	163	1.136	150	1.064	93.7
	0.54MのLiTFSおよび0.36MのLiPF ₆ 、HM	147	1.047	140	0.990	94.6
室温、1.5V	0.54MのLiTFS、0.36MのLiTFSI(0.36MのLiTFSI)	168	1.182	162	1.147	97.0
	0.54MのLiTFS、0.36MのLiPF ₆	168	1.180	159	1.132	95.9
	0.54MのLiTFSおよび0.36MのLiPF ₆ 、HM	154	1.103	150	1.078	97.3

20

【0047】

本出願において言及されるすべての出版物、特許、および特許出願は、各個々の出版物、特許、又は特許出願が参考として組み込まれるように明確にかつ個別に示されているのと同程度に、本明細書に参考として組み込まれる。

30

【0048】

他の実施形態は、特許請求の範囲内にある。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】非水性電気化学セルの断面図。

【図2】室温での「デジタルカメラ」試験における、試験セルについてのサイクル数に対する負荷電圧を表すグラフ。

【図3】0℃での「デジタルカメラ」試験における、試験セルについてのサイクル数に対する負荷電圧を表すグラフ。

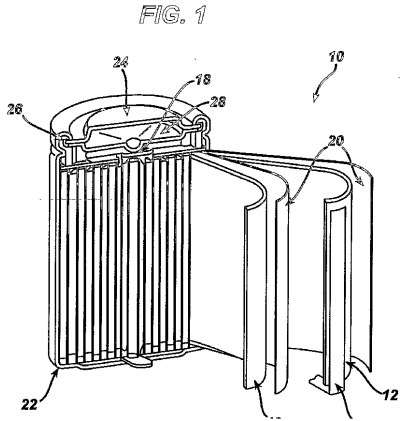
【図4】100オーム（1.5mA）シミュレーションにおける、アルミニウムカソードスクリーンを有する製造直後のコイン電池についての効率に対する負荷電圧を表すグラフ。

40

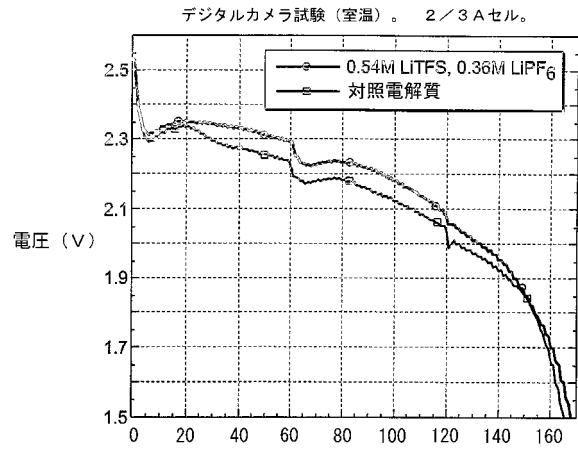
【図5】HEC（60mAパルス）シミュレーションにおける、アルミニウムカソードスクリーンを有する製造直後の試験セルについての効率に対する負荷電圧を表すグラフ。

【図6】HEC（60mAパルス）シミュレーションにおける、アルミニウムカソードスクリーンを有する保管した試験セルについての効率に対する負荷電圧を表すグラフ。

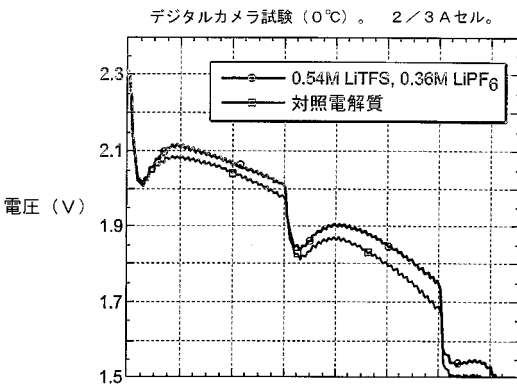
【 図 1 】



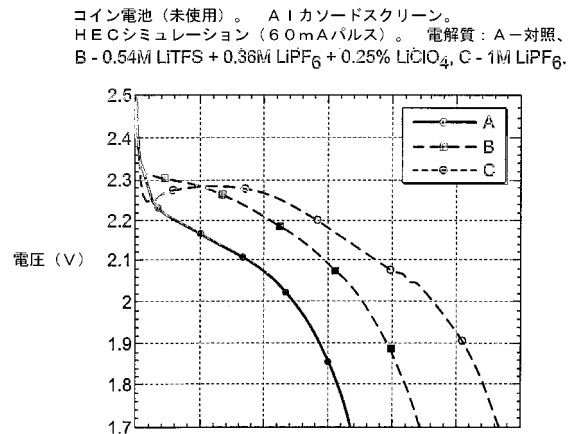
【 図 2 】



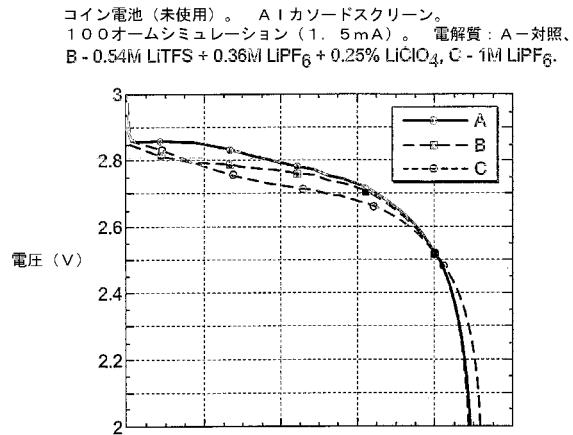
【 図 3 】



【 図 5 】

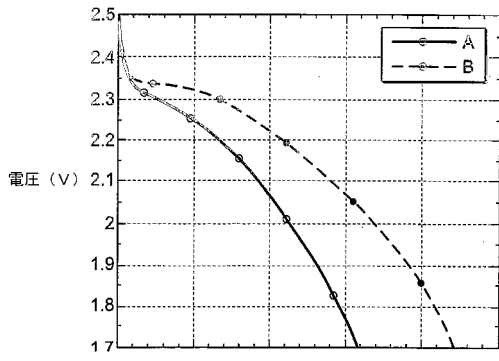


【 図 4 】



【 図 6 】

コイン電池（未使用）。 A Iカソードスクリーン。
HECシミュレーション（60mA/パルス）。 電解質：A-対照、
B-0.54M LiTFS + 0.36M LiPF₆ + 0.25% LiClO₄



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US2005/025063
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M10/40 H01M4/50 H01M4/02		
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		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 595 841 A (SUZUKI ET AL) 21 January 1997 (1997-01-21) * see col.10, l. 39 - 47, claims * the whole document	1-40
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 09, 30 September 1996 (1996-09-30) & JP 08 138736 A (SONY CORP), 31 May 1996 (1996-05-31) abstract	1-40
----- -/--		
<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. *Z* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 13 December 2005	Date of mailing of the international search report 20/12/2005	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 840-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 840-3016	Authorized officer Stellmach, J *	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Application No.
 PCT/US2005/025063

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 20, 10 July 2001 (2001-07-10) & JP 2001 068094 A (HYOGO PREFECTURE; AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL), 16 March 2001 (2001-03-16) abstract	1-40
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 319 (E-1383), 17 June 1993 (1993-06-17) & JP 05 036440 A (TOSHIBA CORP), 12 February 1993 (1993-02-12) abstract	1-40
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 14, 22 December 1999 (1999-12-22) & JP 11 260323 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 24 September 1999 (1999-09-24) abstract	1-40
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 02, 5 February 2003 (2003-02-05) & JP 2002 305026 A (MITSUBISHI CABLE IND LTD), 18 October 2002 (2002-10-18) abstract	1-40
X	EP 0 683 537 A (SAFT; ALCATEL ALSTHOM COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE) 22 November 1995 (1995-11-22) * see col.4, l. 21 - 32, claims * the whole document	1-40
X	HERLEM G ET AL: "New handy relationship between the conductivity of concentrated nonaqueous electrolyte solutions and the dielectric constant and viscosity of the solvents" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 107, no. 1, 20 April 2002 (2002-04-20), pages 80-89, XP004347261 ISSN: 0378-7753 * see page 81, par. 5 * the whole document	1-40
Y	US 5 342 711 A (TAMURA ET AL) 30 August 1994 (1994-08-30) * see col.2, l. 40 - 48, claims * the whole document	1-40

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PL1/032005/025063

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 03/075373 A (THE GILLETTE COMPANY; BOWDEN, WILLIAM, L; ISSAEV, NIKOLAI, N; POZIN, M) 12 September 2003 (2003-09-12) * see p.3, l. 24 - 27, claims * the whole document	1-40
Y	EP 0 349 675 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD) 10 January 1990 (1990-01-10) * see p.12, Table 6, claims * the whole document	1-40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US2005/025063

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 5595841	A	21-01-1997	JP 3539448 B2 JP 8287915 A	07-07-2004 01-11-1996
JP 08138736	A	31-05-1996	NONE	
JP 2001068094	A	16-03-2001	NONE	
JP 05036440	A	12-02-1993	NONE	
JP 11260323	A	24-09-1999	NONE	
JP 2002305026	A	18-10-2002	NONE	
EP 0683537	A	22-11-1995	CA 2147549 A1 DE 69501428 D1 DE 69501428 T2 FR 2719161 A1 JP 3573521 B2 JP 8045545 A JP 2004031366 A US 5626981 A	23-10-1995 19-02-1998 20-05-1998 27-10-1995 06-10-2004 16-02-1996 29-01-2004 06-05-1997
US 5342711	A	30-08-1994	NONE	
WO 03075373	A	12-09-2003	AU 2003215166 A1 BR 0307632 A CN 1639893 A EP 1481434 A2 JP 2005519441 T US 2003162099 A1	16-09-2003 11-01-2005 13-07-2005 01-12-2004 30-06-2005 28-08-2003
EP 0349675	A	10-01-1990	CA 1308778 C CA 1317631 C2 CA 1317632 C2 CA 1317633 C2 DE 3855872 D1 DE 3855872 T2 US 5112704 A	13-10-1992 11-05-1993 11-05-1993 11-05-1993 22-05-1997 25-09-1997 12-05-1992

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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ニコライ、エヌ・イサエフ

アメリカ合衆国コネチカット州、ウッドブリッジ、シダー、エーカーズ、ロード、8

(72)発明者 マイケル、ボジン

アメリカ合衆国コネチカット州、ブルックフィールド、ボニー、ロード、10

Fターム(参考) 5H024 AA03 AA12 CC03 FF14 FF15 FF16 FF18 FF20 FF38 FF40

HH02

5H029 AJ04 AJ13 AK02 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ03 BJ12

HJ10