

(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2016-506598

(P2016-506598A)

(43) 公表日 平成28年3月3日 (2016. 3. 3)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0568 (2010. 01)	HO 1 M 10/0568	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0525 (2010. 01)	HO 1 M 10/0525	
HO 1 M 10/054 (2010. 01)	HO 1 M 10/054	
HO 1 M 10/0562 (2010. 01)	HO 1 M 10/0562	
HO 1 G 9/20 (2006. 01)	HO 1 G 9/20 1 O 7 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-548609 (P2015-548609)	(71) 出願人	591001248
(86) (22) 出願日	平成25年12月19日 (2013. 12. 19)		ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)
(85) 翻訳文提出日	平成27年8月18日 (2015. 8. 18)		ベルギー・B-1120・ブリュッセル・
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/077534		リュ・ドゥ・ランスベーク・310
(87) 国際公開番号	W02014/096284	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開日	平成26年6月26日 (2014. 6. 26)		園田・小林特許業務法人
(31) 優先権主張番号	12198765.5	(72) 発明者	ブラウン, マックス ヨーゼフ
(32) 優先日	平成24年12月20日 (2012. 12. 20)		ドイツ国 30900 ヴェーデマルク,
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ヴァルロー 8
		F ターム (参考)	5H029 AJ12 AM01 AM02 AM03 AM06 AM07 AM11 HJ02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質中の成分としての窒素含有複素環式アニオンの塩

(57) 【要約】

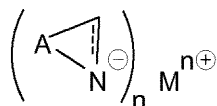
電解質中の成分としての窒素含有複素環式アニオンの塩 窒素含有複素環式アニオンの塩の新規な使用、フッ素化窒素含有複素環式アニオンの新規な塩およびこれらの製造方法が記載される。好ましい化合物は、トリフルオロメチル基および金属対イオンを担持するピリミドンまたはピラゾール環構造を有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 I



(式中、A は、C、N、O または S から独立して選択される 3 または 4 個の環構成原子を含む連結基であり、

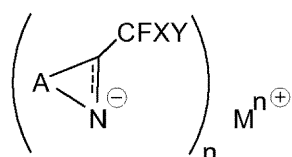


は、カチオンであり、n は 1、2、3 または 4 である)

の化合物またはその任意の互変異性体の電解質中の成分としての使用。

【請求項 2】

前記一般式 I の化合物は、一般式 I I



(式中、A は、C、N、O または S から独立して選択される 3 または 4 個の環構成原子を含む連結基であり；

X および Y は、H、アルキル、F および Cl からなる群から独立して選択される)

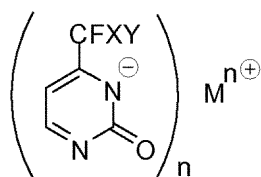
の化合物またはその任意の互変異性体である、請求項 1 に記載の使用。

【請求項 3】

M は、金属であり、好ましくは、M は、Li、Na または Zn である、請求項 1 または 2 に記載の使用。

【請求項 4】

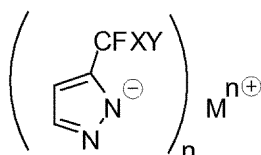
A は、 $-C(O)N=CH-CH=$ であり、前記化合物は、



またはその任意の互変異性体である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 5】

A は、 $-N=CH-CH=$ であり、前記化合物は、



またはその任意の互変異性体である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 6】

前記電解質は、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、超電導体もしくはハイブリッド超電導体または有機光電子デバイス中で使用される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の使用。

10

20

30

40

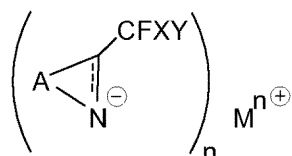
50

【請求項 7】

前記電解質は、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、超電導体または有機光電子デバイス中で使用される、請求項 8 に記載の使用。

【請求項 8】

一般式 (I)



10

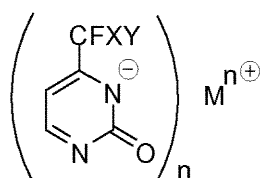
(式中、A は、C、N、O または S から独立して選択される 3 または 4 個の環構成原子を含む連結基であり；

X および Y は、H、アルキル、F および Cl からなる群から独立して選択され；および M^{n+}

は、金属カチオンであり、n は、1、2、3 または 4 である) の化合物またはその任意の互変異性体。

【請求項 9】

A は、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ であり、前記化合物は

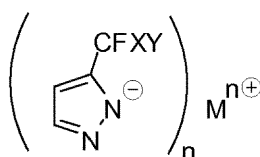


20

またはその任意の互変異性体である、請求項 8 に記載の化合物。

【請求項 10】

A は、 $-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ であり、前記化合物は、



30

またはその任意の互変異性体である、請求項 8 に記載の化合物。

【請求項 11】

$-\text{CFXY}$ は、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ または $-\text{CClF}_2$ である、請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 12】

$-\text{CFXY}$ は、 $-\text{CF}_3$ である、請求項 11 に記載の化合物。

40

【請求項 13】

M は、Li、Na または Zn である、請求項 8 ~ 12 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 14】

請求項 8 ~ 13 のいずれか一項に記載の化合物および少なくとも 1 つの他の成分を含有する電解質。

【請求項 15】

請求項 14 の電解質を含有するリチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、亜鉛イオン電池、超電導体もしくはハイブリッド超電導体または有機光電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本出願は、2012年12月20日出願の欧州特許出願第12198765.5号に関する恩典を主張するものであり、この出願の全内容はあらゆる目的のために参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 0 2 】

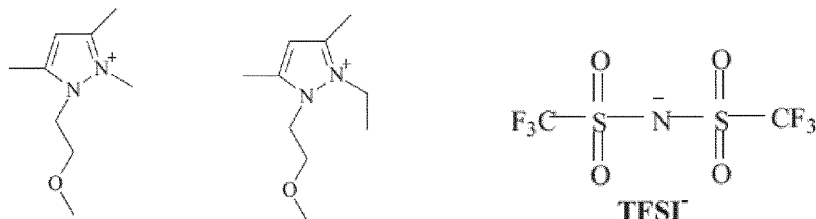
本発明は、窒素含有複素環式アニオンの塩の新規な使用、フッ素化窒素含有複素環式アニオンの新規な塩およびこれらを製造する方法に関する。本発明は、窒素含有複素環式アニオンの塩を含む電解質および電気化学デバイス、特にこれらを含む電池および太陽電池にさらに関する。

【 背景技術 】

10

【 0 0 0 3 】

Chai et al. (Ether-functionalized pyrazolium ionic liquids as new electrolytes for lithium battery, *Electrochimica Acta*, 66, pp. 67-74 (2012)) は、ピラゾリウムカチオンおよびビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドアニオン(TFSI⁻)をベースとする2つの塩ならびにそれらの物理化学的特性および電気化学的特性についてリチウムイオン電池用の電解質としてのそれらの性能と一緒に開示している。



20

【 0 0 0 4 】

国際公開第2007/093961A1号パンフレットは、電気化学デバイスおよび/または光電子デバイス、特に太陽電池における電解質の成分としてテトラシアノボレートおよびイミダゾリウムカチオンの塩を含む電解質を開示している。

【 発明の概要 】

30

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、特に電気化学デバイスおよび/または光電子デバイス用の電解質のための窒素含有複素環式アニオンの塩の使用方法を提供することである。また別の目的は、電解質中の成分としてのフッ素化窒素含有複素環式アニオンの新規な塩を提供することである。この新規な塩は、高い熱安定性および/または化学安定性を示すことができる。さらに、本発明の目的は、電解質混合物中の個別化合物の使用を余り必要としない電気化学デバイスおよび/または光電子デバイスのための電解質を提供することである。本発明の使用法および塩は、電解質の粘度を改良する、または燃焼性を低下させるなどの利点を提供できる。また別の利点は、有益なフィルムの形成時の電極の改良である。さらに、本発明の化合物は、有利にはセパレータのより良好な湿潤性をもたらす。

40

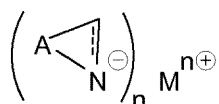
【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

これらの目的やその他の目的は、本明細書および特許請求の範囲において記載したように本発明によって達成される。

【 0 0 0 7 】

このため本発明は、一般式 I



(式中、Aは、C、N、OまたはSから独立して選択される3または4個の環構成原子を含む連結基であり、



は、カチオンであり、nは1、2、3または4である)

の化合物またはその任意の互変異性体の電解質中の成分としての使用方法に関する。好ましくは、電解質は、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、超電導体または有機光起電デバイスにおいて使用される。

10

【発明を実施するための形態】

【0008】

本明細書で使用する「環状」は、化合物の環構造の一部を形成する1群の原子を意味することが意図されている。例えば、3個の環構成原子を備える群Aは、5員環構造を備える一般式Iの化合物をもたらす。

【0009】

本明細書で使用する「カチオン」は、正電荷を有する1個の原子または分子を意味することが意図されている。有益なカチオンの例は、金属イオン、スルホニウム S^+R_3 (式中、Rは、アルキル、アルケニルまたはアリアルから独立して選択できる)、ホスホニウム P^+R_4 (式中、Rは、アルキル、アルケニルまたはアリアルから独立して選択できる)、アンモニウム N^+R_4 (式中、Rは、アルキル、アルケニルまたはアリアルから独立して選択できる)、および窒素含有複素環式、好ましくはイミダゾリウム、より好ましくは3-メチルイミダゾリウムまたはピラゾリウム、より好ましくはフッ素化ピラゾリウム、さらにより好ましくは3-CF₃-ピラゾリウムまたはそれらの任意の組み合わせである。有益なカチオンのまた別の例は、ウロニウム、チオウロニウム、グアニジニウム、ヨードニウムおよびその他の複素環式カチオン、例えばピリジニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピペラジニウム、ピペリジニウム、ピロリウム、ピリジニウム、インドリウム、キノキサリニウム、チオモルホリニウム、モルホリニウムおよびインドリニウムカチオンを含む。

20

30

【0010】

金属イオンの使用、特にNa⁺、Li⁺またはZn²⁺の使用は、特に有益であることが見いだされている。

【0011】

用語「アルキル基」は、例えば特にC₁~C₆アルキルなどの、任意選択的に置換された鎖状の飽和炭化水素系基を意味することが意図されている。例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチルおよびヘキシルを挙げることができる。

【0012】

40

用語「アルケニル基」は、少なくとも2個の炭素原子が二重結合によって化学的に結合されている、任意選択的に置換された鎖状の炭素原子を意味することが意図されている。アルケニルの例には、エテニル(ビニル)、1-プロペニル、2-プロペニル、1-ブテニルが含まれる。

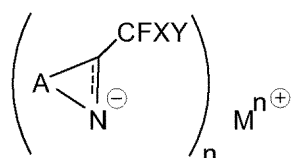
【0013】

用語「アリアル基」は、芳香族核、例えば特にC₆~C₁₀芳香族核、特にフェニルまたはナフチルなどに由来する任意選択的に置換された基を意味することが意図されている。

【0014】

本発明は、一般式I

50

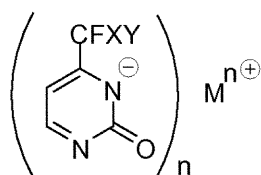


(式中、Aは、C、N、OまたはSから独立して選択される3または4個の環構成原子を含む連結基であり；XおよびYは、H、アルキル、FおよびClからなる群から独立して選択され；ならびにMは、金属カチオンであり、nは、1、2、3または4である)の化合物またはその任意の互変異性体の電解質中の成分としてのそれらの使用にさらに関する。

10

【0015】

1つの好ましい態様では、Aは、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=-$ であり、化合物は、

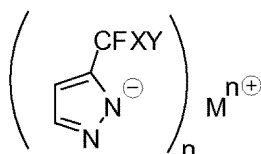


またはその任意の互変異性体である。

20

【0016】

また別の好ましい態様では、Aは、 $-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=-$ であり、化合物は、



またはその任意の互変異性体である。

30

【0017】

また別の好ましい態様では、Mは、Li、NaまたはZnである。

【0018】

また別の好ましい態様では、 $-\text{CFXY}$ は、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ または $-\text{CClF}_2$ 、より好ましくは $-\text{CF}_3$ である。

【0019】

上述の窒素含有複素環式アニオンの塩は、電解質中の導電性塩および/または溶媒および/または溶媒添加物として使用できる。

【0020】

また別の実施形態では、上述の窒素含有複素環式アニオンの塩は、固体電解質として、好ましくはナトリウム、リチウムまたは亜鉛イオン電池中の、特に好ましくはリチウムイオン電池中の固体電解質として使用できる。この実施形態では、上述の窒素含有複素環式アニオンの塩は、そのまま、または固体電解質を形成するための他の化合物との混合物として使用できる。本発明による固体電解質の使用は、高エネルギーのバッテリーケミストリを可能にするであろう。さらに、固体電解質の使用は、液体電解質の使用に結び付いた安全性の問題を回避できよう。

40

【0021】

本発明は、上述の化合物および少なくとも1つの他の成分を含有する電解質にさらに関するが、好ましくは少なくとも1つの他の成分は、導電性塩、溶媒および/または溶媒添加物である。

【0022】

50

本発明の化合物は、電解質中に $0.25 \sim 2.5 \text{ mol/l}$ 、好ましくは $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ 、より好ましくは $0.9 \sim 1.1 \text{ mol/l}$ の濃度で存在することができる。

【0023】

所定の実施形態では、本発明による電解質は、少なくとも1つの導電性塩、好ましくは、 Li 塩、より好ましくは LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{CN})_4$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBOB (リチウムビスオキサレートボレート)、 LiFSI (リチウムビス(フルオロスルホニル)イミジド)、 LiTFSI (リチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミジド)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBetei (リチウムビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミジド)、 $\text{LiODBF}(\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ならびにそれらのいずれかの組み合わせ、より好ましくは LiPF_6 、 LiPO_2F_2 または LiTFSI をさらに含む。また別の好ましい実施形態では、本電解質は、導電性塩、より好ましくは LiPF_6 をさらに含む。頻回に、また別の導電性塩の濃度は、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ 、より好ましくは $0.9 \sim 1.1 \text{ mol/l}$ である。

10

【0024】

所定の実施形態では、本発明による電解質は、少なくとも1つの好適な溶媒、好ましくは有機カーボネート、ラクトン、ホルムアミド、ピロリジノン、オキサゾリジノン、ニトロアルカン、 N 、 N -置換ウレタン、スルホラン、ジアルキルスルホキシド、ジアルキルスルファイト、アセテート、ニトリル、アセトアミド、グリコールエーテル、ジオキソラン、ジアルキルオキシエタンまたはトリフルオロアセトアミドをさらに含む。

20

【0025】

好ましくは、好適な溶媒は、ジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、ケトンまたはホルムアミド、ジメチルホルムアミド、カルボン酸アミド、アセトン、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、環状アルキレンカーボネート、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートまたはビニリデンカーボネートである。

【0026】

所定の実施形態では、本発明による電解質は、フルオロ置換エチレンカーボネート、ポリフルオロ置換ジメチルカーボネート、フルオロ置換エチルメチルカーボネート、フルオロ置換ジエチルカーボネート、モノフルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-メチルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4-メチルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロ-5-メチルエチレンカーボネート、4(フルオロメチル)-エチレンカーボネート、4-(ジフルオロメチル)-エチレンカーボネート、4(トリフルオロメチル)-エチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-4-フルオロエチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-5-フルオロエチレンカーボネート、4-フルオロ-4,5-ジメチルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4,5-ジメチルエチレンカーボネートおよび4,4-ジフルオロ-5,5-ジメチルエチレンカーボネート、フルオロメチルメチルカーボネート、ジフルオロメチルメチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、ビス(ジフルオロ)メチルカーボネートおよびビス(トリフルオロ)メチルカーボネート；2-フルオロエチルメチルカーボネート、エチルフルオロメチルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルメチルカーボネート、2-フルオロエチルフルオロメチルカーボネート、エチルジフルオロメチルカーボネート、2,2,2-トリフルオロエチルメチルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルフルオロメチルカーボネート、2-フルオロエチルジフルオロメチルカーボネートおよびエチルトリフルオロメチルカーボネートを含むエチルメチルカーボネート誘導体；ならびにエチル(2-フルオロエチル)カーボネート、エチル(2,2ジフルオロエチル)カーボネート、ビス(2-フルオロエチル)カーボネート、エチル(2,2,2トリフルオロエチル)カーボネート、2,2-ジフルオロエチル2'-

30

40

50

フルオロエチルカーボネート、ビス(2,2-ジフルオロエチル)カーボネート、2,2,2-トリフルオロエチル2'-フルオロエチルカーボネート、2,2,2-トリフルオロエチル2',2'-ジフルオロエチルカーボネートおよびビス(2,2,2-トリフルオロエチル)カーボネート、4-フルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4-フェニルエチレンカーボネートおよび4,5-ジフルオロ-4,5-ジフェニルエチレンカーボネート、フルオロメチルフェニルカーボネート、2-フルオロエチルフェニルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルフェニルカーボネートおよび2,2,2-トリフルオロエチルフェニルカーボネート、フルオロメチルビニルカーボネート、2フルオロエチルビニルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルビニルカーボネートおよび2,2,2トリフルオロエチルビニルカーボネート、フルオロメチルアリルカーボネート、2フルオロエチルアリルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルアリルカーボネートおよび2,2,2トリフルオロエチルアリルカーボネートを含むジエチルカーボネート誘導体から選択される少なくとも1つの溶媒添加物をさらに含む。

10

【0027】

最も好ましいのは、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトンまたはそれらの混合物からなるリストからの溶媒であり、特に好ましいのは、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの1:2(v/v)混合物である。

20

【0028】

所定の実施形態では、本明細書に記載した溶媒は、溶媒添加物として機能することでもできる、または本明細書に記載した溶媒添加物は溶媒として機能することができる。

【0029】

本発明は、本発明による窒素含有複素環式アニオンの塩または電解質を含む電気化学デバイスおよび/または光電子デバイスにさらに関する。電気化学デバイスおよび光電子デバイスは、各々、電池および太陽電池から選択できる。好ましいデバイスは、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、亜鉛イオン電池中、超電導体もしくはハイブリッド超電導体または有機光電子デバイスまたは色素増感太陽電池(DSSC)からなる群から選択される。

30

【0030】

本発明の化合物は、有利には、好適な塩基を用いた塩形成により対応する窒素含有複素環から調製することができる。金属塩を調製するための好適な塩基の例は、LiOH、LiH、ブチルリチウム、Li₂O、NaOH、NaH、Na₂O、ZnOまたはZn(OH)₂である。水酸化物塩または酸化物塩が使用される場合に形成される水は、好ましくはディーン・スターク装置を使用して、有利には共沸蒸留またはヘテロ共沸蒸留によって混合物から除去することができる。または、本発明の化合物は、塩交換によって、例えば窒素含有複素環式アニオンのリチウム塩と好適な非プロトン性溶媒中の必要なカチオンの塩化物塩との反応、非プロトン性溶媒のろ過および蒸溜によって形成される塩化リチウムの除去によって調製できる。

40

【0031】

塩を調製するための好適な溶媒は、非プロトン性有機溶媒、好ましくは炭化水素、芳香族炭化水素、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリルまたは水素化炭化水素、より好ましくは芳香族炭化水素、特別にはトルエンまたはベンゼンである。

【0032】

参照により本明細書に組み込まれる、いずれかの特許、特許出願および刊行物の開示が

50

、用語が不明確になり得る範囲まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先される。

【0033】

以下では、限定することは意図せずに、実施例において本発明についてさらに詳細に説明する。

【実施例】

【0034】

2 - オキソ - 6 - (トリフルオロメチル)ピリミドンのリチウム塩の合成

2 - オキソ - 6 - (トリフルオロメチルカーボネート)ピリミジン - 2 - オン (国際公開第 2010/037688 号パンフレットにしたがって調製した) の試料をトルエン中に溶解させ、1 当量の乾燥水酸化リチウムを固体として加えた。生じた混合物は、ディー
ン・スターク装置を用いて加熱した。混合物からそれ以上水が除去されなくなった後、6
0 および 100 mbar の圧力でトルエンを蒸留により除去した。固体が得られたので
アルゴン雰囲気下で保持した。

10

【0035】

電解質の調製

電解質組成物は、1 mol/l の濃度にある 2 - オキソ - 6 - (トリフルオロメチル)ピリミドンのリチウム塩を窒素雰囲気下でエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの 1 : 2 (v/v) 混合物へ添加することによって調製する。

【0036】

ピラゾール電解質の直接調製

20

3 - トリフルオロメチル - 1H - ピラゾール (2 mol/l) を 100 mL の 1, 2 - ジメトキシエタン中に窒素雰囲気下で溶解させる。水素化リチウム (1 当量) をこの溶液に加える。水素の発生が終了した後、この溶液に 100 mL のエチレンカーボネートを加える。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/077534

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M10/0525 H01M10/0568 C07D231/00
ADD. H01M10/054

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 C07D

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2011/229769 A1 (IHARA MASAYUKI [JP] ET AL) 22 September 2011 (2011-09-22) paragraphs [0027] - [0138]; compounds (1-21) -----	1-3,6-8, 11-15 4,5,9,10
X A	US 2011/311884 A1 (ARMAND MICHEL [FR] ET AL) 22 December 2011 (2011-12-22) paragraphs [0011] - [0061]; example 1 -----	1-3,6-8, 11-14 4,5,9, 10,15
X	US 6 365 068 B1 (MICHOT CHRISTOPHE [FR] ET AL) 2 April 2002 (2002-04-02) column 2, line 6 - column 4, line 44 column 9, line 65 - column 11, line 5 -----	1-3,6-8, 11-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 2014

Date of mailing of the international search report

24/01/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Panitz, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/077534

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2011229769	A1	22-09-2011	CN	102195083 A		21-09-2011
			JP	2011198508 A		06-10-2011
			US	2011229769 A1		22-09-2011

US 2011311884	A1	22-12-2011	CN	102264926 A		30-11-2011
			EP	2334831 A1		22-06-2011
			FR	2935382 A1		05-03-2010
			JP	2012500833 A		12-01-2012
			US	2011311884 A1		22-12-2011
			WO	2010023413 A1		04-03-2010

US 6365068	B1	02-04-2002	CA	2244979 A1		09-07-1998
			CA	2248242 A1		09-07-1998
			CA	2248244 A1		09-07-1998
			CA	2248246 A1		09-07-1998
			CA	2248303 A1		09-07-1998
			CA	2248304 A1		09-07-1998
			CA	2683826 A1		09-07-1998
			CA	2704986 A1		09-07-1998
			CA	2805188 A1		09-07-1998
			DE	69705301 D1		26-07-2001
			DE	69705301 T2		02-05-2002
			DE	69715361 D1		17-10-2002
			DE	69715361 T2		30-04-2003
			DE	69715799 D1		31-10-2002
			DE	69715799 T2		14-08-2003
			DE	69721748 D1		12-06-2003
			DE	69721748 T2		11-03-2004
			DE	69736994 T2		26-07-2007
			EP	0850920 A2		01-07-1998
			EP	0850921 A1		01-07-1998
			EP	0850932 A1		01-07-1998
			EP	0850933 A1		01-07-1998
			EP	0889863 A2		13-01-1999
			EP	0890176 A1		13-01-1999
			EP	1201650 A2		02-05-2002
			EP	1391952 A2		25-02-2004
			EP	2380882 A1		26-10-2011
			JP	4070244 B2		02-04-2008
			JP	4124487 B2		23-07-2008
			JP	4361137 B2		11-11-2009
			JP	4683675 B2		18-05-2011
			JP	4823401 B2		24-11-2011
			JP	4927108 B2		09-05-2012
			JP	5209649 B2		12-06-2013
			JP	2000508114 A		27-06-2000
			JP	2000508346 A		04-07-2000
			JP	2000508676 A		11-07-2000
			JP	2000508677 A		11-07-2000
			JP	2000508678 A		11-07-2000
			JP	2002514245 A		14-05-2002
			JP	2008007781 A		17-01-2008
			JP	2009004374 A		08-01-2009
			JP	2009149656 A		09-07-2009
			JP	2009242401 A		22-10-2009
			JP	2010100647 A		06-05-2010
			JP	2013173740 A		05-09-2013
			US	6120696 A		19-09-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/077534

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 6171522 B1	09-01-2001
		US 6228942 B1	08-05-2001
		US 6319428 B1	20-11-2001
		US 6333425 B1	25-12-2001
		US 6365068 B1	02-04-2002
		US 6395367 B1	28-05-2002
		US 6576159 B1	10-06-2003
		US 2001024749 A1	27-09-2001
		US 2002009650 A1	24-01-2002
		US 2002102380 A1	01-08-2002
		US 2003052310 A1	20-03-2003
		US 2003066988 A1	10-04-2003
		US 2005074668 A1	07-04-2005
		US 2005123831 A1	09-06-2005
		WO 9829358 A2	09-07-1998
		WO 9829388 A1	09-07-1998
		WO 9829389 A1	09-07-1998
		WO 9829396 A1	09-07-1998
		WO 9829399 A1	09-07-1998
		WO 9829877 A1	09-07-1998

フロントページの続き

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 7 D 239/36	(2006.01)	C 0 7 D 239/36	
C 0 7 D 231/12	(2006.01)	C 0 7 D 231/12	

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