

(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2009-508319

(P2009-508319A)

(43) 公表日 平成21年2月26日(2009.2.26)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 4/62 (2006.01)		HO 1 M 4/62	Z	5 H O 5 O
HO 1 M 4/04 (2006.01)		HO 1 M 4/02	1 O 8	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2008-531235 (P2008-531235) (86) (22) 出願日 平成18年9月12日 (2006.9.12) (85) 翻訳文提出日 平成20年3月13日 (2008.3.13) (86) 国際出願番号 PCT/US2006/035411 (87) 国際公開番号 W02007/033130 (87) 国際公開日 平成19年3月22日 (2007.3.22) (31) 優先権主張番号 60/716,746 (32) 優先日 平成17年9月13日 (2005.9.13) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم ントン、マーケット・ストリート 100 7 (71) 出願人 000174851 三井・デュポンフロロケミカル株式会社 東京都千代田区猿樂町1丁目5番18号 (74) 代理人 100077481 弁理士 谷 義一 (74) 代理人 100088915 弁理士 阿部 和夫
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バッテリー電極のためのフッ化ビニル系コポリマー結合剤

(57) 【要約】

フッ化ビニル系コポリマーを含むバッテリー電極のための結合剤。フッ化ビニル系コポリマーは、好ましくは、約25～約85モル%のフッ化ビニルと約75～約15モル%の少なくとも1種の他のフッ素含有モノマーとを含む。好ましい実施形態において、結合剤はフッ化ビニル系コポリマーの少なくとも2つのタイプの混合物を含む。もう1つの実施形態において、結合剤はフッ化ビニル系コポリマーと少なくとも1種の他のフッ素系ポリマーとを含む。結合剤を水または有機溶媒に分散させて、バッテリー電極製作のために集電器に電極材料を結合させるためのペーストを形成することが可能である。改善された接着強度および電気化学的安定性を有するバッテリー電極が結果として生じる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ化ビニル系コポリマーを含むことを特徴とするバッテリー電極のための結合剤。

【請求項 2】

前記結合剤が、フッ化ビニル系コポリマーの少なくとも 2 つのタイプの混合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の結合剤。

【請求項 3】

前記結合剤が、フッ化ビニル系コポリマーと、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ素化ビニルエーテル、フッ素化アルキルアクリレート／メタクリレート、3～10 個の炭素原子を有するパーフルオロオレフィン、パーフルオロ C₁～C₈ アルキルエチレンおよびフッ化ジオキソールからなる群から選択されたモノマーから調製されたホモポリマーまたはコポリマーから選択された少なくとも 1 種であるフッ素系ポリマーとを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の結合剤。

【請求項 4】

前記フッ化ビニル系コポリマーが、フッ化ビニル約 25～約 85 モル％と、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ素化ビニルエーテル、フッ素化アルキルアクリレート／メタクリレート、3～10 個の炭素原子を有するパーフルオロオレフィン、パーフルオロ C₁～C₈ アルキルエチレンおよびフッ化ジオキソールからなる群から選択された少なくとも 1 種のフッ素含有モノマー約 75～約 15 モル％とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の結合剤。

【請求項 5】

前記フッ化ビニル系コポリマーが、フッ化ビニル-テトラフルオロエチレンコポリマー、フッ化ビニル-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、フッ化ビニル-テトラフルオロエチレン-パーフルオロブチルエチレンコポリマーから選択された少なくとも 1 種のコポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載の結合剤。

【請求項 6】

前記フッ化ビニル系コポリマーが水または有機溶媒に分散されて分散液を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の結合剤。

【請求項 7】

前記フッ化ビニル系ポリマーが有機溶媒に溶解されて溶液を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の結合剤。

【請求項 8】

前記有機溶媒が、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ケトン、ニトリルおよびエステルからなる群から選択されることを特徴とする請求項 6 に記載の結合剤。

【請求項 9】

前記有機溶媒が、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ケトン、ニトリルおよびエステルからなる群から選択されることを特徴とする請求項 7 に記載の結合剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はバッテリー電極の製作において電極材料を結合させるための改善されたフルオロポリマー結合剤に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池において、結合剤は電極中のイオンおよび電子の伝導を安定的

10

20

30

40

50

に維持するために必要とされる。現在、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）が典型的にはこの結合剤のために用いられている。しかし、P V D Fの場合、活性物質（すなわち、リチウム複合酸化物または炭素などの電極材料）の離層が不十分な接着強度および柔軟性のゆえに生じ、従って、電極のための新規結合剤の開発が必要とされている。

【0003】

近年、移動電話およびビデオカメラなどの小さい電気機器の開発に加えて、小さくて軽量で高出力の電源が活発に開発されてきた。リチウムイオン二次電池は、これらの要件を満たすバッテリーとして広く用いられている。

【0004】

リチウムイオン二次電池において、アノードは集電器としてアルミニウム箔を用いている。L i C o O₂、L i N i O₂またはL i M n₂ O₄などの粉末リチウム複合酸化物は、導体（炭素など）、結合剤および溶媒に混合されてペーストを形成し、それは集電器の表面上に被覆され乾燥される。カソードは、炭素、結合剤および溶媒を混合することにより得られたペーストを銅箔上に被覆することにより調製される。バッテリーを製作するために、電極は、カソード、セパレータ（ポリマー多孔質フィルム）、アノードおよびセパレータの順に層にされ、その後、巻き付けられ、円柱缶または矩形缶中に収容される。このバッテリー製作プロセスにおいて、結合剤は、バッテリーに必須の活性物質（電極材料）を電極の集電器に結合させるために重要な材料である。結合剤の接着特性および化学特性はバッテリーの性能に大きな影響を及ぼす。典型的には、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）とN-メチル-2-ピロリドン（N M P）の組み合わせが結合剤および溶媒のために用いられている。ポリフッ化ビニリデンはN M Pに可溶性であり、適切な粘度を有するペーストの調製を見込んでいる。さらに、ポリフッ化ビニリデンは良好な耐薬品性を示し、バッテリーの電解質溶液中で用いられるカーボネート系有機溶媒中でさえも結合能力を示す。

【0005】

しかし、ポリフッ化ビニリデンは、バッテリーのために必要とされる結合剤特性のすべてを完全に満たすとはかぎらない。活性物質は、バッテリー製作プロセスにおいて電極を巻き付ける時に集電器から離層するか、または離脱する傾向がある。活性物質のこうした離層はバッテリーの内部抵抗の増加をもたらし、バッテリーの性能の低下を引き起こす。この理由のために、活性物質の離層を減少させる結合剤を開発することが緊急に必要とされている。

【0006】

結合剤の接着強度を改善するための手段として、種々の官能基を結合剤中で用いられる樹脂に導入する方法が報告されている。例えば、フッ化ビニリデンとエポキシ基を有するモノマーのコポリマーを用いることによりポリフッ化ビニリデンの接着強度を従来のポリフッ化ビニリデンのレベルから改善したことが（特許文献1）に記載されている。

【0007】

主としてフッ化ビニリデンを含むコポリマー使用を通じた結合剤の改善の追加の例として、例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマーが報告されている（（特許文献2））。しかし、主としてフッ化ビニリデンを含むこうしたコポリマーが改善された接着強度を示す一方で、こうしたコポリマーは、バッテリーの電解質溶液中で用いられるカーボネート系有機溶媒中で膨潤する傾向があり、場合によってバッテリー容量の低下を引き起こす。

【0008】

異なる分子量を有するポリフッ化ビニリデンの2つの種類を混合することにより調製された結合剤を用いた時に接着強度の改善がみられたことも（特許文献3）で報告されている。しかし、この場合、ポリフッ化ビニリデンを用いたので、樹脂自体の硬度の改善はなされなかった。更に、ポリフッ化ビニリデンに加えてアクリルエステルスチレンコポリマーを用いることにより接着強度を改善したことが（特許文献4）に記載されている。しかし、再びこの場合、ポリフッ化ビニリデン-アクリルエステルの硬度のゆえに、樹脂の硬度の基本的な問題は残った。

【0009】

【特許文献1】日本国特許第3467499号

【特許文献2】日本国特許第3501113号

【特許文献3】特開2004-79327号公報

【特許文献4】日本国特許第3440963号

【特許文献5】米国特許第6,403,303B1号明細書

【特許文献6】米国特許第6,271,303B1号明細書

【特許文献7】米国特許第6,242,547号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0010】

上述した背景に基づいて、電解質溶液に対する化学的抵抗性および電気化学的安定性と合わせて改善された接着特性を有する新規結合剤が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明はフッ化ビニル系コポリマーを含むバッテリー電極のための結合剤を提供する。フッ化ビニル系コポリマーは、好ましくは、約25～約85モル%のフッ化ビニルと約75～約15モル%の少なくとも1種の他のフッ素含有モノマーとを含む。好ましい実施形態において、結合剤はフッ化ビニル系コポリマーの少なくとも2つのタイプの混合物を含む。もう1つの実施形態において、結合剤はフッ化ビニル系コポリマーと少なくとも1種の他のフッ素系ポリマーとを含む。

20

【0012】

本発明は、従来の結合剤より高い接着能力を有し、バッテリー製作プロセスにおいて活性物質の離層を減少させるとともに、改善された接着強度および電気化学的安定性を示す新規フルオロポリマー樹脂結合剤を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明は、接着強度および柔軟性などの電極結合剤の必要とされる改善された特性を有するフッ化ビニル系コポリマー結合剤に関する。本発明の結合剤を形成させる際に用いられるフッ化ビニル系コポリマーおよびフッ化ビニル系コポリマーの調製は、米国特許公報（特許文献5）、米国特許公報（特許文献6）および米国特許公報（特許文献7）（ウシヨールド（Uscold））において完全に開示されている。

30

【0014】

本発明のフッ化ビニル系コポリマーは、好ましくは約25～約85モル%のフッ化ビニル成分を含む。好ましい実施形態において、フッ化ビニル系コポリマーは、フッ化ビニル約25～約85モル%と、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ素化ビニルエーテル、フッ素化アルキルアクリレート／メタクリレート、3～10個の炭素原子を有するパーフルオロオレフィン、パーフルオロC₁～C₈アルキルエチレンおよびフッ化ジオキソールからなる群から選択された少なくとも1種のフッ素含有モノマー約75～約15モル%とを含む。

40

【0015】

もう1つの好ましい実施形態において、本発明の結合剤はフッ化ビニル系コポリマーの少なくとも2つのタイプの混合物を含む。

【0016】

特に好ましい実施形態において、フッ化ビニル系コポリマーは、フッ化ビニルーテトラフルオロエチレンコポリマー、フッ化ビニルーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンコポリマー、フッ化ビニルーテトラフルオロエチレンーパーフルオロブチルエチレンコポリマーから選択された少なくとも1種のコポリマーを含む。

【0017】

本発明のもう1つの実施形態において、結合剤は、好ましくはフッ化ビニル系コポリマ

50

ーと少なくとも1種の他のフッ素系ポリマーとの混合物である。好ましくは、フッ素系ポリマーは、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ素化ビニルエーテル、フッ素化アルキルアクリレート／メタクリレート、3～10個の炭素原子を有するパーフルオロオレフィン、パーフルオロC₁～C₈アルキルエチレンおよびフッ化ジオキソールのモノマーから調製されたホモポリマーまたはコポリマーから選択された少なくとも1種のポリマーである。

【0018】

フッ化ビニル系コポリマー結合剤を用いるために好ましい方法は、有機溶媒または水にフッ化ビニル系コポリマーを分散させることにより分散液を調製することである。フッ化ビニル系コポリマー結合剤を調製するためのもう1つの実施形態は、有機溶媒中のビニル系ポリマーの溶液を調製することである。好ましい有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ケトン、ニトリルまたはエステルあるいはそれらの混合物から選択される。

【0019】

本発明により用いられるフッ化ビニル系コポリマーは、バッテリー電極を形成する際に結合剤を用いる従来のプロセスに似た手順において用いることが可能である。詳しくは、フッ化ビニル系コポリマー結合剤は、有機溶媒または水に溶解または分散され、それは、その後、活性物質および導体に混合されて、ペーストを得る。ペーストは、集電器として用いられる金属箔、好ましくはアルミニウム箔または銅箔上に被覆される。ペーストは、活性物質が集電器に接着されるように好ましくは熱で乾燥させる。

【0020】

本発明のフッ化ビニル系コポリマーは、炭酸プロピレン、炭酸エチレンおよび炭酸エチルメチルならびにそれらの混合物などの極性有機溶媒に不溶性であり、従って、バッテリー中で安定な結合剤として有利に用いることが可能である。

【0021】

本発明において結合剤により接着され得るバッテリー活性物質は特に限定されない。しかし、LiCoO₂、LiNiO₂またはLiMn₂O₄などのリチウム複合酸化物はアノードのためのバッテリー活性物質の例として列挙することが可能であり、グラファイトおよびケッチェンブラックなどの炭素質材料はカソードのためのバッテリー活性物質の例として列挙することが可能である。更に、アルミニウム箔および銅箔は電極の集電器の例として列挙することが可能である。本発明の結合剤は、アノードとカソードの両方のために用いてもよい。

【0022】

本発明の結合剤は従来のポリフッ化ビニリデン結合剤より高い接着強度を示す。従って、従来のポリフッ化ビニリデン結合剤と同等の接着強度を達成するために、より少量のフッ化ビニル系コポリマー結合剤を用いることが可能である。結果として、本発明の結合剤の使用は、より少ない結合剤量を用いる時に活性物質の量を増やすことを可能にし、よってバッテリー容量の増加を見込んでいる。

【実施例】

【0023】

本発明において、物理的特性の決定およびサンプルの調製を以下の装置の使用によって行っている。

【0024】

(融点)

10℃/分の温度上昇速度で示差走査熱量計(パーキンエルマー(PerkinElmer)から入手できる「ピリス(Pyris)」1)の使用によって融点を測定し、ピークを融点として採択する。

【0025】

(接着強度)

結合剤のために用いられるアルミニウム箔の接着強度は、50 mm/分のクロスヘッド速度での「テンシロン (TENSILON)」(トーヨー・ボールドウィン (Toyō Baldwin)) から入手できるUTM-1T) および5 kgのロードセルの使用によって測定される。

【0026】

(サイクリックボルタンメトリ)

サイクリックボルタンメトリは、混合されたフッ化ビニル系コポリマーを有機溶媒と炭素(ケッチェンブラック)に混合することにより得られたペーストを試験電極として上に被覆し乾燥させるアルミニウム箔、対電極としてPtワイヤ、基準電極としてAg/Ag⁺(有機溶媒に関して0.7 V/SHE)および電解質溶液として1モル/リットルのLiPF₆(炭酸エチレン+炭酸エチルメチル混合溶媒:重量により1:1)を用いることにより窒素の雰囲気下で測定される。走査範囲は0.00~5.00 V(125サイクル)であり、走査速度は0.10 V/秒である。各サイクルにおける3.50 Vでの電流値を比較し、電極の電気化学的安定性を電流の減少の程度に関して比較する。

10

【0027】

(原材料)

表1および2に示した組成および融点を有するフッ化ビニル系コポリマー粉末(平均粒子サイズ0.2 μm)を実施例で用いている。

【0028】

本発明の実施例および比較例を以下で説明する。実施例が結合剤としてフッ化ビニル系コポリマーを用いており、比較例が結合剤としてPVDfを用いていることは注意されるべきである。しかし、実施例は本発明の例であり、本発明はこれらの実施例に限定されない。

20

【0029】

(実施例1~5、比較例1)

(接着強度評価試験)

表1に示した5重量%のフッ化ビニル系コポリマーまたはPVDf粉末を有機溶媒に混合することにより樹脂のオルガノゾルを調製後、5重量%のケッチェンブラックを混合してペーストを形成させる。ペーストを厚さ15 μmのアルミニウム箔の艶消側(5 cm×10 cm)に被覆し、アルミニウムの被覆側を同じサイズのもう1つのリチウム箔で挟み、被覆されたペーストをフィルムアプリータによって手で広げる。サンプルの厚さは120 μmである。被覆されたシートを190℃で3時間にわたり真空乾燥機(タバイ・エスベック(Tabai Espec))から入手できるLCV-232)内で乾燥させる。その後、1 cm×5 cmの試験片を切り出し、接着強度試験のために用いる。

30

【0030】

180度方向における剥離強度試験によって接着強度を決定する。結果を表1に示している。従来の結合剤として用いられるPVDfを用いて同じ条件下で調製された試験片と試験片の接着強度を比較する。比較は、フッ化ビニル系コポリマーがPVDfよりかなり高い接着強度を示すことを示唆している。

【0031】

40

【表 1】

表 1
フッ化ビニル系コポリマーの混合物の接着強度

	サンプル	VF モル%	TFE モル%	融点 (°C)	ポリマー 濃度 (重量%)	溶媒 (重量%)	剥離 強度 (g)
実施例							
1	A	59.6	40.4	195.7	5	MA-DMA-NMP (46.9:42.3:10.8)	38.4
2	B	64.0	36.0	183.7	5	MA-DMA-NMP (51.9:38.3:9.7)	42.1
3	C	69.1	30.9	180.7	5	アセトン-NMP (50.0:50.0)	32.4
4	C	69.1	30.9	180.7	5	MA-DMA (46.8:53.2)	34.3
5	D	74.4	25.6	187.5	5	MA-DMA (32.0:68.0)	56.9
比較例							
1	PVDF	/	/	/	5	NMP	9.9

NMP: N-メチル-2-ピロリドン、MA: 酢酸メチル、DMA: N,N-ジメチルアセトアミン、VF: フッ化ビニル、
TFE: テトラフルオロエチレン、VDF: ポリフッ化ビニリデン

【0032】

(接着強度評価試験(実施例6~8))

実施例1~5および比較例1で用いられた方法を用いることによりフッ化ビニル系コポリマーの2つのタイプの混合物の接着強度を評価する。結果を表2に示している。フッ化ビニル系コポリマーのサンプルDとE(80/20%)の混合物が最高の接着強度を示すことが表2から分かる。

【0033】

【表2】

表 2
フッ化ビニル系コポリマーの混合物の接着強度

	組成		ポリマー濃度 (重量%)	溶媒 (重量%)	剥離強度 (g)
	サンプル D	サンプル E*			
実施例					
6	90%	10%	5	MA-DMA (32.0:68.0)	63.8
7	80%	20%	5	MA-DMA (32.0:68.0)	80.6
8	70%	30%	5	MA-DMA (32.0:68.0)	30.8
比較例					
1	PVDF	/	5	NMP	9.9

NMP: N-メチル-2-ピロリドン、MA: 酢酸メチル、DMA: N,N-ジメチルアセトアミン、

*サンプル E: VF/TFE/HFP(ヘキサフルオロプロピレン) = 69.8/22.8/7.4 コポリマー

【0034】

(実施例9~10、比較例2~3)

(電気化学的試験)

接着強度試験で用いられたペーストを厚さ15μmのアルミニウム箔の片側(0.5c

10

20

30

40

50

m×5cm)の端上に被覆し、190℃および3時間の条件下で乾燥させる。サンプルを試験電極として用い、電極の安定性をサイクリックボルタンメトリによって決定する。結果を表3に示している。

【0035】

各サイクルにおける3.50Vでの電流値の比較は、実施例と比較例の両方における電流の減少を示唆している。これに関する理由は、電解質溶液中のLiPF₆がフッ素化されており、アルミニウム箔が低導電率を有する不活性膜を形成させ、よって抵抗の増加を引き起こしていると想定される。しかし、こうした減少に向けた傾向に著しい相違がある。PVDFの場合、電流は第2のサイクルで約30%に減少し、その後数%に落ち続けており、121サイクル後には殆どゼロになっている。しかし、結合剤としてフッ化ビニル系コポリマーを用いる電極の場合、電流は第2のサイクルで約80%に減少し、121サイクル後でさえも約25%の値を示し、この電極で電流の減少が抑制されていることを示唆している。これらの結果は、フッ化ビニル系コポリマーの使用により集電器と炭素がより良好な接触を維持することが可能になっていることを示唆している。従って、フッ化ビニル系コポリマーは、より電気化学的に安定な電極の形成を可能にしている。

【0036】

【表3】

表3
フッ化ビニル系コポリマーに関するサイクリックボルタンメトリ試験の結果

	サンプル	VF モル%	TFE モル%	電極上の 被覆量 (mg)	サイクル (回数)	電流保持率 (%) [初期電流 = 100%]
実施例						
9	D	74.4	25.6	0.8	0	100
					2	86
					16	53
					121	25
10	D	74.4	25.6	0.9	0	100
					2	76
					16	39
					121	20
比較例						
2	PVDF	/	/	0.4	0	100
					2	27
					16	3
					121	0
3	PVDF	/	/	0.6	0	100
					2	13
					16	3
					121	0

【0037】

本発明によると、結合剤としてフッ化ビニル系コポリマーを用いることにより、リチウムイオン二次電池などのバッテリー中の活性物質の離層を抑制するとともにより良好な電気化学的安定性を有する電極を作製することが可能である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/035411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F214/20 C08L27/14 H01M4/62		
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 C08F C08L C09J C09D		
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, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 242 547 B1 (USCHOLD RONALD EARL [US]) 5 June 2001 (2001-06-05) cited in the application claims; examples 13-16	1-9
X	WO 98/46657 A (DU PONT [US]) 22 October 1998 (1998-10-22) claims; examples 13-16	1-9
X	WO 98/46658 A (DU PONT [US]) 22 October 1998 (1998-10-22) the whole document	1-9
X	US 6 403 740 B1 (USCHOLD RONALD EARL [US]) 11 June 2002 (2002-06-11) the whole document	1-9
-/-		
☒ 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 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 November 2006		Date of mailing of the international search report 01/12/2006
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) 340-3016		Authorized officer Baekelmans, Didier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/035411

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 6 387 570 B1 (NAKAMURA TAKAYUKI [JP] ET AL) 14 May 2002 (2002-05-14) claim 4	1-9
X	WO 97/49777 A2 (ATOCHER ELF SA [FR]; MIYAKI YOSHIYUKI [JP]; MAILLET JEROME [JP]; OHASHI) 31 December 1997 (1997-12-31) page 2, line 31 - page 3, line 2; claim 15	1-9

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/035411

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6242547	B1	05-06-2001	US 6271303 B1	07-08-2001
WO 9846657	A	22-10-1998	CN 1252077 A	03-05-2000
			DE 69818657 D1	06-11-2003
			DE 69818657 T2	12-08-2004
			EP 0975683 A1	02-02-2000
			JP 2001524146 T	27-11-2001
WO 9846658	A	22-10-1998	CN 1252816 A	10-05-2000
			EP 0975684 A1	02-02-2000
			JP 2001520695 T	30-10-2001
US 6403740	B1	11-06-2002	US 2002151665 A1	17-10-2002
US 6387570	B1	14-05-2002	EP 1011165 A1	21-06-2000
			WO 9910946 A1	04-03-1999
			JP 11067274 A	09-03-1999
WO 9749777	A2	31-12-1997	AU 3438797 A	14-01-1998

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

(72)発明者 ワン ジエン

静岡県静岡市清水区三保3600

(72)発明者 望月 俊介

福島県郡山市日和田町字千峯垣65-3

(72)発明者 ロナルド アール ウショールド

アメリカ合衆国 19382 ペンシルベニア州 ウェスト チェスター ドーセット ドライブ
1104

Fターム(参考) 5H050 AA12 BA17 CA08 CA09 CB08 CB09 DA11 DA18 EA10 EA24

GA10 HA02