

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4870084号
(P4870084)

(45) 発行日 平成24年2月8日(2012.2.8)

(24) 登録日 平成23年11月25日(2011.11.25)

(51) Int.Cl.

F I

G O 2 F 1/15 (2006.01)

G O 2 F 1/15 5 0 5

G O 2 F 1/153 (2006.01)

G O 2 F 1/153

H O 1 M 10/0565 (2010.01)

H O 1 M 10/00 1 1 0

H O 1 M 10/0568 (2010.01)

H O 1 M 10/00 1 1 3

H O 1 M 10/0569 (2010.01)

H O 1 M 10/00 1 1 4

請求項の数 23 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-535968 (P2007-535968)
 (86) (22) 出願日 平成17年10月11日(2005.10.11)
 (65) 公表番号 特表2008-516287 (P2008-516287A)
 (43) 公表日 平成20年5月15日(2008.5.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/CA2005/001553
 (87) 国際公開番号 W02006/039795
 (87) 国際公開日 平成18年4月20日(2006.4.20)
 審査請求日 平成20年10月9日(2008.10.9)
 (31) 優先権主張番号 2,482,003
 (32) 優先日 平成16年10月12日(2004.10.12)
 (33) 優先権主張国 カナダ(CA)

(73) 特許権者 597164909
 イドローケベック
 Hydro-Quebec
 カナダ国アッシュ2ゼッド 1ア4 ケベ
 ック, モントリオール, ブールヴァール・
 レヌールヴェスク・ウエスト 75
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男
 (74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非プロトン性ポリマー-溶融塩-溶媒からなる三成分混合物の製造方法、および、電気化学的な系における使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー、イオン性化合物(溶融塩)、溶媒、及び場合によりイオン伝導性塩からなる電解質組成物であって、

当該ポリマーが、非プロトン性ポリマー、または、少なくとも二つの非プロトン性ポリマーの混合物であり、前記非プロトン性ポリマーは、3分岐型ポリエーテル、4分岐型ポリエーテル、GEタイプのビニルポリマー、及びこれらの混合物から選択され、

当該イオン性化合物(溶融塩)が、イミダゾリウム、イミジニウム、ピリジニウム、アンモニウム、ピロリウム、スルホニウム、ホスホニウム、および、それらの混合物から選択される有機カチオンの塩であって、-30 ~ 350 範囲の温度で液体である、当該電解質組成物。

【請求項 2】

a. 1 ~ 98 重量%の非プロトン性ポリマー；

b. 1 ~ 98 重量%の液体のイオン性化合物(溶融塩)；および、

c. 1 ~ 98 重量%の溶媒、

を含み、これらの成分の総重量が100重量%である、請求項1に記載の電解質組成物。

【請求項 3】

a. 1 ~ 97 重量%の非プロトン性ポリマー；

b. 1 ~ 97 重量%の液体のイオン性化合物(溶融塩)；

c. 1 ~ 97 重量%の溶媒；および、

d. 1 ~ 97 重量% イオン伝導性の塩、
を含み、これらの成分の総重量が 100 重量% である、請求項 1 に記載の電解質組成物。

【請求項 4】

前記ポリマーは、アクリラート基、メタクリラート基、アルコキシ基、および、ビニルオキシ基からなる群より選択される末端基を有する、架橋した 4 分岐型ポリマーである、請求項 1 に記載の電解質組成物。

【請求項 5】

前記ポリマーは、少なくとも 20 重量% の非プロトン性ポリマーを含む混合物である、請求項 1 に記載の電解質組成物。

【請求項 6】

前記溶媒は、メタノール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、エタノール、プロパノール、N - メチルピロリドン、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、および、ガンマ - ブチロラクトンからなる群より選択される少なくとも一つの有機溶媒を含む、請求項 1 に記載の電解質組成物。

【請求項 7】

前記溶媒が、KOH、および、NaOH からなる群から選択される無機液体を含む、請求項 1 に記載の電解質組成物。

【請求項 8】

前記イオン伝導性の塩は、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiSO_3CF_3 、 LiAsF_6 、 LiBOB 、 LiDCTA 、および、 LiI からなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の電解質組成物。

【請求項 9】

前記イオン伝導性の塩の濃度は、0.01 ~ 3 M である、請求項 1 に記載の電解質組成物。

【請求項 10】

薄膜の形態である、請求項 1 に記載の電解質組成物。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の薄膜の形態である組成物を製造する方法であって、液体の非プロトン性ポリマーを架橋することによって薄膜を製造し、前記溶媒と前記液体のイオン性化合物（溶融塩）とを含む混合物に当該薄膜を浸漬することを含む、当該方法。

【請求項 12】

前記薄膜は、イオン伝導性の塩が溶解したポリマーを架橋することによって製造される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記ポリマーの薄膜が、イオン伝導性の塩を含む溶液に浸漬される、請求項 11 または 12 に記載の方法。

【請求項 14】

請求項 10 に記載の薄膜の形態である組成物を製造する方法であって、非プロトン性の重合可能なポリマー、架橋開始剤、液体のイオン性化合物（溶融塩）、および、溶媒を含む組成物を製造し、当該組成物を架橋することを含む、当該方法。

【請求項 15】

アノードとカソードとの間の電解質を含む電気化学的セルであって、当該電解質が請求項 1 に記載の組成物である、当該セル。

【請求項 16】

電気化学的発電装置として使用するための、請求項 15 に記載の電気化学的セルであって、

前記アノードが、リチウム、リチウム合金、炭素、グラファイト、および、金属酸化物からなる群より選択される材料からつくられ、そして、

10

20

30

40

50

前記カソードが、 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、および、それらの混合物からなる群より選択される材料からつくられる、当該セル。

【請求項 17】

少なくとも一つの挿入電極、および、少なくとも一つの二重層電極を含む、請求項 15 に記載の電気化学的セル。

【請求項 18】

前記カソードが、 WO_3 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、導電性ポリマー、および、それらの混合物からなる群より選択される金属酸化物からつくられ、

前記アノードが、 IrO_x 、 LiVO_x 、 NiO_x 、 NiO_xH_y （ここで、 x は0.01～0.2とする）、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_5 、導電性ポリマー、および、それらの混合物からなる群より選択される金属酸化物からつくられる、請求項 15 に記載の電気化学的セル。

【請求項 19】

エレクトロクロミック系として使用するための、請求項 15 に記載の電気化学的セルであって、

前記電解質が薄膜の形態であり、

前記セルが、構成要素として、

固体の透明な伝導性基板；

透明な酸化物薄膜；

前記電解質薄膜；

対電極；および

密封部材；

を含む、当該セル。

【請求項 20】

請求項 19 に記載の電気化学的セルを製造する方法であって、

透明な固体の基板を用意する工程；

透明な伝導性の酸化物のカソードを製造する工程；

透明な電解質を製造する工程；

透明な酸化物、伝導性のポリマー、または、炭素のアノード（対電極）を、透明な伝導性の層を有する固体の透明な基板上に製造する工程；

上記の構成要素を組み立てる工程；および

当該基板の端部を密封する工程；

を含む、当該方法。

【請求項 21】

請求項 15 に記載の電気化学的セルを製造する方法であって、カソードとアノードとを組み立てる工程、当該アノードとカソードとの間の空間に、非プロトン性ポリマー、液体のイオン性化合物（熔融塩）、溶媒、および、場合によりイオン伝導性の塩を含む組成物を挿入する工程を含む、前記方法。

【請求項 22】

前記ポリマーは架橋可能なポリマーであって、前記セルは当該ポリマーを架橋するために熱処理される、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 23】

アノードとカソード、および、当該アノードとカソードとの間に設置された非プロトン性ポリマーの薄膜を組み立てる工程、イオン伝導性の塩、液体のイオン性化合物（熔融塩）、および、溶媒を含む液体組成物を当該薄膜に含浸させる工程を含む、請求項 15 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

発明の分野

本発明は、非プロトン性ポリマー - 熔融塩 - 溶媒からなる三成分混合物（以降、P S S と称する）、および／または、それに対応する四成分混合物（以降、P S S S と称する）から得られ、加えてイオン伝導性の塩を包含した電解質、加えてこのような電解質の製造方法、具体的には混合工程を実施する製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

本発明のその他の目的は、本発明の三成分混合物および／または四成分混合物から電気化学的薄膜を製造する方法、加えてそれによって得られた電気化学的薄膜からなる。

本発明のその他の目的は、本発明に係る少なくとも１種の電解質を含む電気化学的な系の製造、および、それによって得られた電気化学的な系にある。

10

【 0 0 0 3 】

本発明のその他の目的は、エレクトロクロミック装置の製造方法、より具体的には本発明に係るP S S 型および／またはP S S S タイプの電解質を含むエレクトロクロミックウィンドウ、加えて、それによって得られたエレクトロクロミック装置よりなる。

【 0 0 0 4 】

本発明の電解質は、透明で、均質であり、かつ液状である場合、好ましくはエレクトロクロミックや触媒用途で用いられる。

本発明の電解質や薄膜に関して提唱されている多数の用途のなかでも特記すべきは、エレクトロクロミックタイプの電池、より具体的にはエレクトロクロミックウィンドウにおける、セパレーターとして、および、イオン伝導体としてのそれらの使用である。

20

【 0 0 0 5 】

このようにして得られたエレクトロクロミックウィンドウは、広い操作温度の範囲でエネルギー効率を有し、さらに光の制御と構造上の美観によってもたらされる快適性が利用可能であることから特に興味深い。

【 0 0 0 6 】

従来技術

熔融塩ベースの電解質は、Electrochimica Acta 49(2004)4583-4588で公開されたRoom temperature molten salts as lithium battery electrolyte (Armand et al.) という出版物で特筆されている。この文献で説明されている電解質は、リチウム電池に使用することを目的としているが、この電解質はポリマーも溶媒も含まず、さらに透過性についても言及されていない。

30

【 0 0 0 7 】

多分岐型ポリエーテルポリマーベースの電解質は、第一工業製薬株式会社 (Dai-Ichi-Kogyo Seiyaku Co.) の欧州特許出願 E P - A - 1 , 2 4 9 , 4 6 1 で説明されているが、これらの電解質は熔融塩を含まず、さらに透明ではない。

【 0 0 0 8 】

3分岐型ポリマーから得られた電解質は、2001年8月28日に公開されたイドロ・ケベック (Hydro-Quebec) の特許 U S - A - 6 , 2 8 0 , 8 8 2 で説明されている。これらは透明だが、熔融塩を含まない。

【 0 0 0 9 】

40

4分岐型ポリマーから得られた電解質は、イドロ・ケベックの国際出願 W O 0 3 / 0 6 3 2 8 7 で説明されている。そこで述べられているポリマーには、アクリラート（好ましくはメタクリラート）、および、アルコキシ（好ましくは1～8個の炭素原子を有するアルコキシ、さらにより好ましくはメトキシまたはエトキシ）が含まれ、また、ビニルがハイブリッドした末端基を含む場合もある。この4分岐型ポリマーの少なくとも1つの分岐、好ましくは少なくとも2つの分岐は、架橋を形成しやすい。これらのポリマーは、場合によっては有機溶媒の存在下で架橋することによって、ポリマーマトリックスに転換される。このようにして得られた電解質は、場合によってはリチウム塩を含み、熔融塩をまったく含まないが、透明である。

【 0 0 1 0 】

50

米国で発行された特許第 6, 245, 847 号は、非プロトン性ではないポリマー、溶媒、および、該ポリマーに固定された有機塩からなる複合材料を含む電解質、および、電気化学電池、スーパーキャパシタ、または、エレクトロクロミックウィンドウまたはディスプレイにおけるそれらの用途を説明している。本件において、このポリマーは不活性であり、薄膜を得るためのマトリックスとして作用している。この技術のその他の欠点は、高分子薄膜を使用しているが、なお液体がポリマーマトリックス内で移動する可能性があることにあり、これは、電気化学的な系の安全性を低くする。

【0011】

米国で発行された特許第 5, 484, 670 号は、リチウム塩、および、少量のアニオン性ポリマーリチウム塩を含む、二成分系リチウムイオン電解質を説明しており、加えて、一次または二次電池、ならびにフォトリソグラフィおよびソーラー装置におけるそれらの使用も説明している。しかしながら、これらの混合物は、低温での伝導率のレベルに関して欠点がある。

【0012】

米国で発行された特許第 5, 643, 490 号は、アルキル第四アンモニウム塩構造を有する有機高分子、窒素を含む複素環式の第四アンモニウム塩、および、金属塩を含む高分子固体である高分子電解質組成物を説明している。この電解質材料は固形状であり、リチウム塩の技術とは関係がない。

【0013】

米国で発行された特許第 6, 853, 472 号は、二成分系電解質を説明しており、この二成分系電解質は、約 - 40 未満の温度のガラス転移を有し、イオン液体である溶媒に溶解させた少なくとも 1 種の二機能性の酸化還元色素を含む。最も顕著な差は、電解質溶液が液状のままである点である。

【0014】

米国特許出願第 0050103706 号は、センサーを説明しており、このセンサーは、少なくとも第一のイオン、第一のイオンがイオン結合した第二のイオン、および、薄膜中に存在させたイオン液体を有するイオン性ポリマー薄膜を含む。

【0015】

用いられる薄膜は、ナフロン (Nafion (R)) タイプの薄膜であるため、上述のようなポリマー系の構成要素は存在せず、考察されている用途も異なる。

WO 01 / 52338 号として公開された国際出願は、電解質組成物を説明しており、これは、均質の混合物の場合、マトリックスとして作用する 1 種または数種のポリマー、1 種または数種の伝導性の塩、1 種または数種の溶融塩を含むことを特徴とする。この文献において言及されているポリマーは、セパレーターを形成するための支持体マトリックスとして用いられる。

【0016】

ジャーナル : Solid States Ionics 165(2003) 209-216 の、T. Kubo et al. による Current state of art for NOC_AGC electrochromic windows for architectural and automotive application という出版物では、紫外線照射に対する耐性を高めることができるドナー - アクセプター型の有機エレクトロクロミック (EC) 材料の合成が示されている。ここでは、2 タイプのエレクトロクロミックウィンドウ (ECW) が説明されている。第一のウィンドウは、ピオロゲン - フェロセン材料を用いて得られ、他方のウィンドウは炭素ベースの電極を用いて得られる。上記文献の 97 ~ 104 頁で、著者は、対電極を包含しているため顕著な耐久性を示すエレクトロクロミックウィンドウのための炭素ベースの対電極も説明している。これらのエレクトロクロミックウィンドウは、用いられるセパレーターが二成分系ポリマーであり、ゲル状で溶媒ベースであるという点で、上記の本発明の目的には合致しない。これらの従来技術のウィンドウは、着色 / 漂白工程の安全性と反応の速さに関して欠点を有する。

【0017】

それゆえに、好ましくは液状であり、特に低温の操作において改善された特性を有する

10

20

30

40

50

新しい電気化学的な系を得ることを可能にする、新しい電解質への必要性が残っている。

さらに、従来技術の装置が有する欠点の少なくとも1つを解消しており、特に着色 / 漂白、安定性および安全性において興味深い特性を示すエレクトロクロミック装置への必要性も残っている。

【0018】

図面の簡単な説明

図1は、25 ~ 40 の、別々に評価した2種の熔融塩と比較した混合物 (EC + GBL) 中の液状電解質である1.5MのLiBF₄の蒸気圧を説明する。この曲線は、PSS薄膜の安全性の特徴をはっきり示している。

【0019】

図2 ~ 5は、イオン伝導率を付与するためにリチウム塩を添加した、ポリマー、 熔融塩および溶媒 (可塑剤) からなる三成分混合物からPSSを製造する様々な方法を説明しており、ここで、ポリマーおよび / または熔融塩および / または溶媒 (可塑剤) は塩処理されている。

【0020】

図6は、図2 ~ 5で説明された方法のいずれか1つに従って、ドクターブレード (Doctor BladeTM) 技術を利用した塗布機を用いて製造された混合物から、PSSを被覆する技術を説明しており、PSSは、PPタイプの支持体上に被覆される。

【0021】

図7は、図2 ~ 5で説明された方法のいずれか1つに従って、ドクターブレードTM技術を利用した、架橋のための電子ビーム機が連結した塗布機 (この場合、開始剤を含ませる必要はない) を用いて製造された混合物から、PSSを被覆する技術を説明しており、PSSは、PPタイプの支持体上に被覆される。

【0022】

図8は、図2 ~ 5で説明された方法のいずれか1つに従って、ドクターブレードTM技術を利用した、架橋のための紫外線ランプが連結した塗布機を用いて製造された混合物 (この場合、この混合物に光開始剤が添加される) から、PSSを被覆する技術を説明しており、PSSは、PPタイプの支持体上に被覆される。

【0023】

図9は、図2 ~ 5で説明された方法のいずれか1つに従って、ドクターブレードTM技術を利用した、架橋のための赤外線ランプが連結した塗布機を用いて製造された混合物 (この場合、この混合物に熱開始剤が添加される) を用いてPSSを被覆する技術を説明しており、PSSは、PPタイプの支持体上に被覆される。

【0024】

図10は、加熱もしくは赤外線もしくは紫外線照射、または、それらの組み合わせのいずれかによるPSSのその場形成を説明する。

図11は、本発明に係るエレクトロクロミックウィンドウの構造を説明しており、これは、ガラスまたはプラスチックで作製された基板 (1)、透明な酸化物薄膜 (2)、PSS薄膜 (3)、対電極 (4)、および、密封部材 (6) で構成される。

【0025】

図12は、薄膜またはPSS薄膜の存在下におけるLi₄Ti₅O₁₂の充放電曲線を説明する。

発明の詳細な説明

予備定義

本発明の構成において、非プロトン性ポリマーは、塩の解離に寄与することができるポリマーまたはポリマー混合物と定義される。

【0026】

好ましくは、非プロトン性ポリマーという用語は：

- 本発明の三成分混合物の場合、熔融塩を解離させる能力；および / または、
- 本発明の四成分混合物の場合、熔融塩およびイオン性塩を解離させる能力；および、

10

20

30

40

50

- 解離によって放出されたイオンを確実にホッピング輸送させる能力、
を有するあらゆるポリマーまたはポリマー混合物を意味する。

【 0 0 2 7 】

より具体的には、非プロトン性ポリマーは、発電装置でセパレーターとして設置される場合、および/または、カソードで結合剤として用いられる場合、電圧が加えられたときに系に電流を送ることが可能なポリマーを意味する。

【 0 0 2 8 】

例えば、 $\text{Li} / \text{セパレーター} \text{ AP} / \text{複合材料からなるカソード} (\text{LiV}_2\text{O}_5 - \text{AP} - \text{炭素})$ 系である。この系は、3.3ボルトで充分充電した場合に電圧を示し、60で7 mA/cm²のピーク電流を送ることができる。非プロトン性ではないポリマー (PVD 10 F) を用いた系とは対照的に、これは、電池に溶媒が添加されない状態では電流を送らない。APとは、非プロトン性ポリマーの略語である。

【 0 0 2 9 】

三成分または四成分混合物中に存在するポリマーまたはポリマー混合物は、好ましくは、GEタイプのビニルポリマーの、3分岐型 (好ましくは、イドロ・ケベック (Hydro-Quebec) の特許US - A - 6, 280, 882で説明されているもの)、4分岐型 (好ましくは、イドロ・ケベック (Hydro-Quebec) の特許出願WO 03 / 063287で説明されているもの) ポリエーテルポリマー、好ましくはDKSの特許出願EP - A - 1, 249, 461で説明されているもの、および、それらの少なくとも2種の混合物からなる群より選択される; この段落で引用された文書は、参照により本願の開示に含まれる。 20

【 0 0 3 0 】

3分岐型ポリマー

Hiroe Nakagawa et al.のRelationship between Structural Factor of Gel Electrolyte and Characteristics of Electrolyte and Lithium-ion Polymer Battery Performances (2003年11月4~6日に日本で開催された第44回シンポジウムの要約3D26) という文献で説明されているように、3分岐型ポリマーは、3分岐した櫛型の形態を有する。好ましくは、このポリマーの3本のほぼ平行な分岐は、長さが短い主鎖の両端と、その中央に固定されており、好ましくは、この主鎖は、3個の原子、好ましくは3個の炭素原子を含む。

【 0 0 3 1 】

3個の炭素原子からなる鎖の場合、これらの原子がそれぞれ分岐に結合している。

これらの3分岐型ポリマーなかでも、本発明の構成において、平均分子量 (MW) 1, 000 ~ 1, 000, 000を示すポリマーが好ましく、さらにより好ましくは平均分子量が5, 000 ~ 100, 000であるポリマーである。

【 0 0 3 2 】

特許出願WO 03 / 063287は、好ましい4分岐型ポリマー群を説明している。

このようなポリマーは、4分岐した櫛型の形態を有する。このポリマーの4本の程度の差はあるが平行な分岐は、それぞれ長さが短い鎖の両端と、その両端の間に固定され (好ましくは、対称的に鎖に固定される)、ここで、この鎖は、好ましくは4個の原子 (好ましくは4個の炭素原子) を含む鎖で構成される。 40

【 0 0 3 3 】

4個の炭素原子からなる鎖の場合、各原子は分岐に連結している。

このようなポリマーは、好ましくは、ハイブリッドした末端基、さらにより好ましくはアクリラート (好ましくは、メタクリラート)、および、アルコキシ (好ましくは1~8個の炭素原子を有するアルコキシ、さらにより好ましくはメトキシまたはエトキシ) を含み、また、さらにはビニルがハイブリッドした末端基を含んでもよく、このような4分岐型ポリマーの少なくとも1つの分岐 (好ましくは少なくとも2つの分岐) は、架橋を形成する可能性が高い。

【 0 0 3 4 】

好ましくは4分岐型ポリマーは、米国特許US - A - 6, 190, 804の第1列と第 50

2列で定義されたもののいずれか一種である。この文書は参照により本願の開示に含まれる。

【0035】

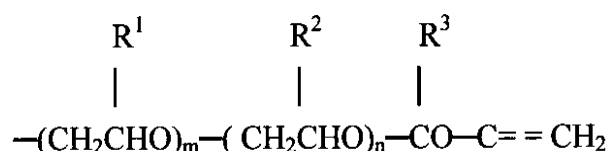
このポリマーは、好ましくは少なくとも4個の分岐を有するポリエーテル型の星形ポリマーであり、これら分岐は、以下の官能基：アクリラートまたはメタクリラート、および、アルコキシ、アリルオキシ、および/または、ビニルオキシを含む末端基を含み、これらの官能基のうち少なくとも1個（好ましくは2個）は、架橋を可能にする活性を有する。このポリマーを含む本発明に係る電解質組成物の安定した電圧は、4ボルトを超えても確保される。

【0036】

本発明の好ましい実施形態によれば、4分岐型ポリマーは、3個の官能基を有するポリマーであり、好ましくは高分子量であり、以下の式で示される：

【0037】

【化1】



【0038】

式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ、水素原子または低級アルキル（好ましくは1～7個の炭素原子）を示す； R^3 は、水素原子またはメチル基を示す； m および n はそれぞれ、0またはそれ以上の整数を示す；それぞれの高分子鎖において、 $m+n>35$ であり；および、 R^1 、 R^2 、 R^3 基、ならびに、パラメーター m および n はいずれも、4つの高分子鎖で同一でも異なってもよい。

【0039】

これらの4分岐型ポリマーのなかでも、具体的に興味深いものは、1,000～1,000,000の範囲の平均分子量を有するポリマー、さらにより好ましくは5,000～100,000の範囲の平均分子量を有するポリマーである。

【0040】

その他の好ましい様式によれば、ハイブリッドした末端基（アクリラートまたはメタクリラート、および、アルコキシ、アリルオキシ、ビニルオキシ）を含む分岐を少なくとも4個有する星形ポリエーテルが包含される。その安定した電圧は、4ボルトを超えても確保される。

【0041】

DKSの特許出願EP-A-1,249,461は、この好ましいポリエーテルポリマー化合物群を製造するのに用いられる方法を説明している。このような化合物は、酸化エチレンおよびプロパノール-1-エポキシ-2,3と、出発原料とを反応させること、または、プロパノール-1-エポキシ-2,3と、出発原料としてエチレングリコールとを反応させることによってポリマー化合物を生産することにより得られる。この工程に続いて、得られたポリマー化合物の骨格と側鎖の各末端に、重合可能な、および/または、重合可能ではない官能基が導入される。

【0042】

また、出発原料として、1個または数個の活性水素残基、および、アルコキシドを有する化合物も使用可能である。

1個または数個の活性水素残基を有する化合物において、活性水素残基の例としては、ヒドロキシル基、好ましくは1～5個の活性水素残基を有するヒドロキシル基が挙げられる。1個または数個の活性水素残基を有する化合物の具体的な例としては、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、および、それらの誘導体が挙げられる。

【0043】

10

20

30

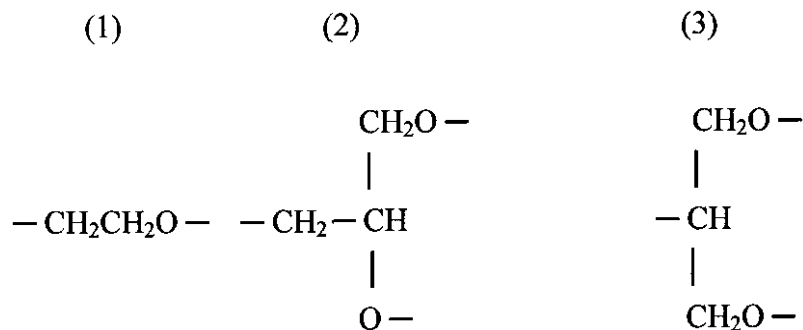
40

50

また、アルコキシドの具体的な例としては、 CH_3ONa 、 $t\text{-BuOK}$ 、および、それらの誘導体も挙げられる。本発明のポリエーテルポリマー化合物は、式(1)で示される構造単位、さらに式(2)で示される構造単位、および/または、式(3)で示される構造単位を有する。1個の分子中の、式(1)で示される構造単位の数、1~22, 800個、より好ましくは5~11, 400個、さらにより好ましくは10~5, 700である。式(2)または(3)で示される構造単位の数(ただし、その両方が含まれる場合、構造単位の数総数である)は、同様に1個の分子中に、1~13, 600、より好ましくは5~6, 800、さらにより好ましくは10~3, 400である。

【0044】

【化2】



【0045】

各分子の末端に導入される重合可能な官能基の例としては、(メタ)アクリラート残基、アリール基、および、ビニル基が挙げられ、重合可能ではない官能基の例としては、アルキル基、または、ホウ素原子を含む官能基が挙げられる。

【0046】

上記同様に、アルキル基、1~6個の炭素原子を有するアルキル基が好ましく、1~4個の炭素原子を有するアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

ホウ素原子を含む官能基の例としては、以下の式(4)または(5)で示されるものが挙げられる。

【0047】

【化3】



【0048】

式(4)中の R^{11} および R^{12} 、ならびに、式(5)中の R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は、同一でも異なってもよく、それぞれ、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリール、アルケニル、アルキニル、アラールキル、シクロアルキル、シアノ、ヒドロキシル、ホルミル、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオアシルオキシ、スルホニルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、カルボンアミノ、オキシスルホニルアミノ、スルホンアミド、オキシカルボニルアミノ、ウレイド、アシル、オキシカルボニル、カルバモイル、スルホニル、スルフィニル、オキシスルホニル、スルファモイル、カルボキシレート、スルホナート、ホスホナート、複素環式、 $-\text{B}(\text{R}^a)(\text{R}^b)$ 、 $-\text{OB}(\text{R}^a)(\text{R}^b)$ 、または、 $\text{OSi}(\text{R}^a)(\text{R}^b)(\text{R}^c)$ を示す。 (R^a) 、 (R^b) および (R^c) はそれぞれ、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリール、アルケニル、アルキニル、アラールキル、シクロアルキル、シアノ、ヒドロキシル、ホルミル、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アミ

10

20

30

40

50

ノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、カルボンアミノ、オキシスルホニルアミノ、スルホンアミド、オキシカルボニルアミノ、ウレイド、アシル、オキシカルボニル、カルバモイル、スルホニル、スルフィニル、オキシスルホニル、スルファモイル、カルボキシレート、スルホナート、ホスホナート、複素環式、または、それらの誘導体を示す。式(4)中の R^{11} および R^{12} 、ならびに、式(5)中の R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は、一緒に結合して環を形成してもよく、このような環は置換基を有していてもよい。また、それぞれの基が置換可能な基で置換されていてもよい。さらに、式(5)中の X^+ はアルカリ金属イオンを示し、好ましくはリチウムイオンである。

【0049】

ポリエーテルポリマー中の分子鎖の末端は、全て重合可能な官能基でも、全て重合可能ではない官能基でもよく、または、それらを両方含んでもよい。

10

このタイプのポリエーテルポリマー化合物の平均分子量(Mw)は、特に限定されないが、通常は、約500~200万、および、好ましくは約1,000~150万である。

【0050】

その他の観点において、これらの好ましい群に含まれるポリマーとしては、好ましくは、紫外線、赤外線、熱処理、および/または、電子ビーム(Eビーム)によって架橋が可能であるポリマーから選択される。

【0051】

これらのポリマーとしては、好ましくは、透明なものが選択される。

本発明の三成分混合物の製造に好ましく用いることができるポリマーのなかでも、最も具体的には、室温で液状のポリマーが挙げられる。このようなポリマーは、被覆するための溶媒を必要としないことから、特に関心が高い。

20

【0052】

その他の観点において、本発明の三成分および/または四成分混合物でポリマー混合物が用いられる場合、好ましくは、ポリマー混合物中に少なくとも20重量%の非プロトン性ポリマーが必要とされる。

【0053】

本発明の構成において、Molten Salt Techniques - 第1巻(D. G. Lovering and R. J. Gale, 1942, プレナム・プレス(Plenum Press, New York C1983-1984)編集)に記載の、より具体的には2~5頁に記載の研究は、それらの概説で溶融塩の定義について言及している(この文書は参照により本願の開示に含まれる)。

30

【0054】

より具体的には、G. Morant and J. Hladikは、Electrochimie des sels fondus Tome 1-proprietes de transport Editions: Paris Masson 1969の溶媒特性に関する章で、液体の構造に基づいて、溶融塩は、2つのグループに分けることができると明記している。第一のグループは、主としてイオン力で結合しているアルカリ性のハロゲン化物のような化合物によって構成されており、第二のグループは、実質的に共有結合を含む化合物で構成されている。

【0055】

溶融塩は、イオン化された溶媒としてみなされる特殊な溶媒であって、無機化合物を容易に溶解させること、さらに高温で作用することが可能である。溶融塩はイオン性塩であることが多く、例えばLiCl-KCl、NaCl-KCl、および、LiNO₃-KNO₃である。この定義は、2003年の会議のepreuve specifique-filiere PC-Institut national Polytechnique de Toulouseから抜粋したものである。

40

【0056】

本発明の構成において、さらに、エレクトロクロミック用途に関してより具体的には、溶融塩は、-30~350、好ましくは-20~60の範囲の温度で液状の塩を意味する。実際には、350を超える温度では、本発明の混合物中に存在するポリマーは炭化すると予想される。

【0057】

50

さらにより具体的には、本発明の構成において、対象となる溶融塩は、イミダゾリウム塩、アミジニウム塩、ピリジニウム塩、アンモニウム塩、ピロリウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、および、それらの少なくとも2種の混合物からなる群より選択される少なくとも2種の塩で構成される溶融塩である。

【0058】

好ましい例としては、US - A - 5, 683, 832で説明されている可溶性の疎水性塩、および、Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte, Armand et al., Electrochimica Acta 49 (2004) 4583-4588という文献で説明されているもの、同様に、それらの少なくとも2種の混合物が挙げられる。この文書は参照により本願の開示に含まれる。

10

【0059】

これらの溶融塩は、本発明のポリマー - 溶融塩 - 溶媒 (PSS) 三成分混合物中に存在する。イオン伝導性の塩を添加することにより得られたこれらの混合物、加えてそれに対応する四成分混合物は、均質であり、かつ室温で液状である。

【0060】

本発明の三成分混合物に関する目的の構成において、溶媒は：

- 三成分混合物中に存在する溶融塩を溶解させる能力；
- 四成分混合物中に存在する溶融塩とイオン伝導性の塩を溶解させる能力；および、
- 場合によっては、非プロトン性ポリマーを溶解させる能力、

を有するあらゆる溶媒を意味する。

20

【0061】

溶媒は、好ましくは、有機溶媒、または、有機溶媒の混合物であり、より好ましくは、メタノール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、エタノール、プロパノール、N - メチルピロリドン、および、環状物質からなる溶媒：環状カーボネート、環状エステルアルキル、および、エーテル様のプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、および、ガンマ - ブチロラクトン、ならびに、それらの少なくとも2種の混合物からなる群より選択される溶媒である。

【0062】

本発明の構成において、イオン伝導性の塩は、非プロトン性ポリマーで示された定義を補足するために言えば、アノードからカソードへ移動する電子を放出することによって確実にイオンを伝導させる塩を意味する。

30

【0063】

好ましくは、イオン伝導性の塩は、 $LiN(SO_2CF_3)_2$: $LiTFSI$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$: $BETI$ 、 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiSO_3CF_3$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBOB$ 、 $LiDCTA$ 、および、 LiI からなる群より選択されるものと予想される。

【0064】

$LiTFSI$ を用いて優れた結果が得られている。

本発明の構成において、導電性ポリマーは、電気化学的な系における電極で代表される活性物質として作用するポリマーを意味し、そのような系において確実に電子伝導を行わせる。

40

【0065】

本願の構成において、電気化学的薄膜は、本発明に係る三成分および/または四成分混合物を含む粘性の液体の層を、被覆しようとする基板上に塗布することによって得られた薄膜を意味する。

【0066】

架橋性ではない非プロトン性ポリマーが用いられる場合、このようなポリマーを可溶化するための第二の溶媒を添加し、例えば熱処理を行うことが必要である。

高分子量のポリマーが用いられる場合、このようなポリマーを可溶化するための第二の溶媒を添加することが必要である。

50

【 0 0 6 7 】

処理後に、基板の表面に薄膜が形成され、そこに付着する。

本発明の第一の目的は、非プロトン性ポリマー - 溶融塩 - 溶媒 (P S S) 三成分混合物である。

【 0 0 6 8 】

本発明の好ましい実施形態によれば、本発明の三成分混合物は、室温で均質であり、かつ液状である。

これらの混合物中の非プロトン性ポリマーは、非プロトン性ポリマー、および、それらの少なくとも2種の混合物、および、少なくとも20重量%の非プロトン性ポリマーを含むポリマー混合物からなる群より選択される。

10

【 0 0 6 9 】

好ましい変形形態によれば、本発明の混合物中に存在するポリマーは、1,000 ~ 1,000,000の範囲、さらにより好ましくは5,000 ~ 100,000の範囲の平均分子量 (MW) を有する。

【 0 0 7 0 】

これらの混合物は、好ましくは80%を超える透過性を示し、ここで、前記透過性は、バリアン (Variant) 製のUV - IR型の近赤外線装置、透過性100%の参照として厚さ2mmの無機ガラスプレート、および、測定しようとするサンプルを用いて測定され、ここで、該サンプルは：

- 三成分混合物中に架橋性の非プロトン性ポリマーが存在する場合、20 ~ 100ミクロンの範囲の厚さを有する室温で固体の薄膜で構成され (ここで、該薄膜は、前記三成分混合物を被覆して架橋することにより得られる) ；または、

20

- 三成分混合物中に架橋性の非プロトン性ポリマーが存在しない場合、10 ~ 30ミクロン (好ましくは20 ~ 30ミクロン) の厚さを有する三成分混合物のゲル薄膜で構成される (ここで、該ゲルは、2枚の透明なガラスプレートの間に塗布される) 。

【 0 0 7 1 】

好ましい混合物としては、90%を超える透過性を示す混合物が挙げられる。

好ましくは、非プロトン性ポリマーは架橋性である。

本発明の好ましい変形形態によれば、架橋性ポリマーは、80%を超える架橋結合の割合を示す。

30

【 0 0 7 2 】

好ましくは、架橋結合の割合が5 ~ 50%の範囲、さらにより好ましくは架橋結合の割合が10 ~ 30%の範囲を示す架橋性ポリマーが含まれると予想される。

本発明の具体的に好ましい実施形態によれば、架橋性ポリマーは、3分岐型、および、4分岐型ポリエーテルのポリマー、GEタイプのビニルポリマー (EO - GD、これは、酸化エチレン - 2,3エポキシ1プロパノールのことである)、および、これらのポリマーの少なくとも2種の混合物からなる群より選択される。

【 0 0 7 3 】

本発明のその他の変形形態は、ポリマーが架橋性ではない三成分混合物によって構成される。

40

このようなポリマーは、好ましくは、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride ; PVDF) タイプのポリマー、および、ポリ (メタクリル酸メチル) PMMAタイプのポリマー、ならびに、それらの少なくとも2種の混合物からなる群より選択される。

【 0 0 7 4 】

本発明のその他の変形形態によれば、非プロトン性ポリマーは、少なくとも1種の架橋性ポリマー、および、少なくとも1種の架橋性ではないポリマーの混合物によって構成される。さらにより好ましくは、このような混合物は、少なくとも1種のPMMAを含む。

【 0 0 7 5 】

好ましくは、この非プロトン性ポリマーは、少なくとも1種の架橋性ポリマーと、少な

50

くとも１種の架橋性ではないポリマーの混合物とによって構成され；好ましくは、電気化学的な系の場合、架橋性ポリマーの架橋性ではないポリマーに対する比率は約５０：５０であり、エレクトロクロミックウィンドウの場合、この比率は約８０：２０である。

【００７６】

本発明の好ましい変形形態によれば、三成分混合物中に存在する熔融塩は、－４０～３５０の温度で熔融する熔融塩から選択される。さらにより好ましくは、この熔融塩は、－２０～６０の温度で熔融する熔融塩から選択される。

【００７７】

例を挙げれば、熔融塩を構成するためには、イミダゾリウム塩、アミジニウム塩、ピリジニウム塩、アンモニウム塩、ピロリウム塩、スルホニウム塩、および、ホスホニウム塩、および、それらの少なくとも２種の混合物からなる群より選択される少なくとも２種の塩が選択されると予想される。

10

【００７８】

好ましくは、上記で説明されている可溶性の疎水性塩で構成される群に記載の熔融塩は、系に気泡を発生させる可能性がある水分子の吸収が最小化されるように選択されると予想される。

【００７９】

本発明の実施形態の好ましい変形形態によれば、三成分混合物に存在する溶媒は、有機溶媒からなる群より選択され、好ましくは、ＥＣ、ＰＣ、ＤＭＣ、ＤＥＣ、ＥＭＣ、ＧＢＬ、ＶＣ、ＶＢのタイプの溶媒、ＫＯＨ、ＮａＯＨなどの無機溶媒、および、それらの少なくとも２種の混合物からなる群より選択される。

20

【００８０】

その他の好ましい様式によれば、含まれる溶媒は、有機溶媒と無機溶媒との混合物と予想される。

好ましくは、含まれる溶媒は、有機溶媒であり、標準温度および標準圧力条件で１２５を超える沸点を示す。

【００８１】

本発明の三成分混合物のなかでも、特に興味深いものとしては：

a．１～９８重量％、好ましくは５～７０モルパーセントの非プロトン性ポリマー；

b．１～９８重量％、好ましくは５～７０モルパーセントの熔融塩；および、

c．１～９８重量％、好ましくは７～７０モルパーセントの溶媒、

30

を含み、三成分混合物の成分の総重量は１００重量％に等しい混合物が挙げられる。

【００８２】

さらにより高い関心があるのは、これらの三成分混合物のなかでも、１～５，０００ｃＰの範囲のいずれかの粘度であることを特徴とする混合物、より好ましくは５～５００ｃＰの粘度を示す混合物である。

【００８３】

本発明の三成分混合物の粘度は、Electrochimica Acta 49(2004) 4583-4588頁に記載の、Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte (Armand et al.) という出版物に参照してあるケンブリッジ・アプライド・システム (Cambridge applied system) の粘度計を用いて、２５で測定される。

40

【００８４】

本発明の三成分混合物には、多くの用途が見出されており、特に、伝導率、安全性、透過性および低温の操作というそれらの好ましい特徴によるエレクトロクロミックウィンドウにおける用途である。

【００８５】

本発明の第二の目的は、本発明の第一の目的で定義された三成分混合物と、イオン伝導性の塩とを含む四成分混合物によって構成される。

本発明の好ましい実施形態によれば、イオン伝導性の塩は、好ましくは、アルカリ土類塩からなる群より選択され、好ましくは、リチウム塩からなる群より選択され、好ましく

50

は、 LiTFSI 、 LiFSI 、 LiBOB 、 LiTFSI 、 LiDCTA 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiI のタイプのリチウム塩、および、それらの少なくとも2種の混合物からなる群より選択されるものである。

【0086】

具体的に好ましくは、本発明の四成分混合物は、伝導性の塩の濃度が0.01～3M（M：モル濃度）であることを特徴とする。さらにより好ましくは、この伝導性の塩の濃度は、0.5M～2.5Mである。

【0087】

本発明のその他の興味深い変形形態によれば、四成分混合物は：

d. 1～97重量%、好ましくは5～70モルパーセントのポリマー；

e. 1～97重量%、好ましくは5～70モルパーセントの熔融塩；

f. 1～97重量%、好ましくは7～70モルパーセントの溶媒；および、

g. 1～97重量%、好ましくは7～70モルパーセントのイオン伝導性の塩、
を含み、四成分混合物の成分の総重量は100%に等しい。

【0088】

より好ましくは、四成分混合物は、好ましくは1～5,000cPの範囲内、さらにより好ましくは5～500cPの範囲のいずれかの粘度であることを特徴とする。

四成分混合物の粘度も、Electrochimica Acta 49(2004) 4583-4588に記載の、Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte (Armand et al.) という出版物に参照してあるケンブリッジ・アプライド・システムの粘度計を用いて、25℃で測定される。

【0089】

好ましい実施形態によれば、本ポリマーは、以下の方法：紫外線、赤外線、熱的ビーム、および、Eビームの少なくとも1種によって架橋が可能である。

本発明の三成分混合物には、電気化学的な系における高分子セパレーターとしての用途が見出されており、特に、本混合物は、系がエレクトロクロミックウィンドウである場合、伝導率、安全性、低温の操作および透過性のような利点を示す。

【0090】

超高速応答スーパーキャパシタ、パワーバッテリー、超高速応答エレクトロクロミックウィンドウを必要とする用途において、四成分混合物とは、混合物のイオン伝導を高めるために1種または数種のイオン伝導性の塩が添加されている三成分混合物である。

【0091】

本発明の第三の目的は、上記で定義された第一の目的に係る三成分混合物の製造方法、または、上記で定義された第二の目的に係る四成分混合物の製造方法によって構成され、本方法は、好ましくは、前記三成分または四成分混合物の成分を任意の順番で混合することによる。

【0092】

本発明の混合物の利点の1つは、単一の混合物中で製造することができることと、単一の均質な相が得られることにある。

好ましくは、この混合物は、室温で、制御圧力下（アルゴン、窒素、ヘリウム）で製造される。好ましくは、本混合物は、ロールミキサーで製造される。

【0093】

本発明の第四の目的は、第一の目的に係る三成分混合物、および/または、第二の目的に係る四成分混合物、および/または、本発明の第三の目的で説明されている方法のいずれか1つを実施することによって製造された三成分または四成分混合物から、薄膜を製造する方法にある。

【0094】

本発明の目的の三成分混合物、または、本発明の目的の四成分混合物、または、本発明の目的の方法のいずれか1つを実施することによって製造された三成分または四成分混合物から、本発明の電気化学的薄膜の製造に好ましく用いられる方法の1つが、特許CA -

10

20

30

40

50

A - 2 , 4 7 1 , 3 9 5、C A - A - 2 , 4 1 8 , 2 5 7、および、E P - A - 1 , 3 3 9 , 8 4 2 (これらの文書は、参照により本願の開示に含まれる)で説明されている。

【 0 0 9 5 】

好ましい形態によれば、この本発明の方法は、電気化学的薄膜を製造するために用いられ、本方法において、塩処理していないポリマー（これは、イオン伝導性の塩、例えば四成分混合物の定義で説明されているアルカリ土類塩またはリチウム塩を含まない）を、塩処理した S S（溶媒 - 熔融塩）混合物（これは、少なくとも 1 種の伝導性の塩、例えばアルカリ土類塩またはリチウム塩、好ましくは本発明の第二の目的で具体的に説明されているリチウム塩のいずれか 1 種を含む）に浸漬し、その後、一方の電極に付着させる。

【 0 0 9 6 】

この方法を実施することのその他の好ましい形態によれば、塩処理していないポリマー薄膜を、塩処理していない S S 混合物に浸漬し、その後、一方の電極に付着させる。

本方法を実施することのその他の好ましい形態によれば、塩処理したポリマー薄膜を、塩処理した S S 混合物に浸漬し、その後、一方の電極に付着させる。

【 0 0 9 7 】

その他の変形形態によれば、塩処理したポリマー薄膜を、塩処理していない S S 混合物に浸漬し、その後、一方の電極に付着させる。

好ましくは、上記イオン伝導性の塩は上記熔融塩に溶解している。
さらに好ましくは、上記イオン伝導性の塩は上記溶媒に溶解している。

【 0 0 9 8 】

薄膜製造のその他の好ましい様式によれば、塩処理した、または、塩処理していないポリマー薄膜を、一方の電極に付着させ、そこに接着させる。

本発明の第五の目的は、本発明に係る P S S（ポリマー - 熔融塩 - 溶媒）混合物、および / または、P S S S（ポリマー - 熔融塩 - 溶媒 - イオン伝導性の塩）混合物で構成される少なくとも 2 つの電極と、少なくとも 1 種の電解質とを含む電気化学的な系の製造にある。

【 0 0 9 9 】

好ましい形態によれば、製造された電気化学的な系は、少なくとも 1 つのアノード、少なくとも 1 つのカソード、および、少なくとも 1 種の P S S および / または P S S S 電解質を含む。

【 0 1 0 0 】

好ましい実施の様式によれば、本方法は、電気化学的な系の製造、好ましくは図 1 0 に示されるようなエレクトロクロミックウィンドウを示す電気化学的な系の製造に用いられる。

【 0 1 0 1 】

さらに好ましくは、この方法は、少なくとも 1 つの挿入電極、および、少なくとも 1 つの二重層電極を含む電気化学的な系の製造に用いられる。

すなわち好ましくは、アノードが、リチウム、リチウム合金、炭素、グラファイト、金属酸化物系の電極からなる群より選択され、カソードが、 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、および、それらの少なくとも 2 種の混合物からなる群より選択された電池型の発電装置の製造方法が挙げられる。

【 0 1 0 2 】

本発明の第六の目的は、本発明の第五の目的に係る方法のいずれか 1 つを実施することによって得られた電気化学的な系からなる。

本願の第七の目的は、電気化学的な装置、好ましくはエレクトロクロミックウィンドウのようなエレクトロクロミック装置の製造方法によって構成される。

【 0 1 0 3 】

本発明の構成において考察されるエレクトロクロミック系は、特に：

- 固形の透明な基板、好ましくはガラスまたはプラスチックで作製された基板；

10

20

30

40

50

- 透明な酸化物薄膜；
- P S S および / または P S S S 薄膜；
- 対電極；および、
- 密封部材、

で構成されるものである。

【 0 1 0 4 】

本発明のこの目的の好ましい実施形態によれば、これらの電気化学的な系の製造は、以下の工程を実施することによって行われる：

- 透明な伝導性の層を有する固形の透明な基板、好ましくはガラスまたはプラスチックで作製された該基板を製造する工程；

- 透明で伝導性の酸化物ベースのカソードを製造する工程；

- 透過性（好ましくは 8 0 % を超える透過性）を示す P S S 型および / または P S S S タイプの透明な電解質、または、透明ではない電解質（エレクトロクロミックウィンドウ以外の用途において）を製造する工程；

- 透明な酸化物、伝導性のポリマーまたは炭素をベースとしたアノード（対電極）を、透明な伝導性の層を有する固形の透明な基板、好ましくはガラスまたはプラスチックで作製された該基板上に製造する工程；

- 上記で製造された構成要素を組み立てる工程；および、

- 好ましくは、バリアン・ソサエティー（Variant society）のトルシール（Torr-Seal）低蒸気圧樹脂（登録商標）という商品名の接着剤からなる群より選択される密封部材で、基板の端部（周囲）を密封する工程。

【 0 1 0 5 】

このような方法は、エレクトロクロミックウィンドウの製造に特によく適している。

本発明のエレクトロクロミック系の製造方法の好ましい実施の変形形態によれば、三成分または四成分混合物を一方の電極上に被覆し、その後、他方の電極に付着させる。

【 0 1 0 6 】

その他の好ましい形態によれば、本発明のエレクトロクロミック装置（好ましくはウィンドウ）の製造方法は、カソードが、 $W O_3$ 、 $M o O_3$ 、 $V_2 O_5$ 、 $L i_4 T i_5 O_{12}$ 、導電性ポリマー、および、それらの少なくとも 2 種の混合物からなる群より選択される金属酸化物をベースとする場合に適用される。

【 0 1 0 7 】

本方法のその他の用途の変形形態によれば、アノードは、 $I r O_x$ 、 $L i V O_x$ 、 $N i O_x$ 、 $N i O_x H_y$ （ここで、 x は、 $0.01 \sim 0.2$ とする）、 $T a_2 O_5$ 、 $S b_2 O_5$ 、導電性ポリマー（これは、PANIとしても知られているポリアニリンのような酸化物で置き換えてもよい）、および、それらの少なくとも 2 種の混合物からなる群より選択される金属酸化物をベースとする。

【 0 1 0 8 】

好ましくは、P S S 混合物は、装置中の 2 つの電極を分離する空間に導入され、この空間は、好ましくは 5 ~ 5 0 0 ミクロンであり、さらにより好ましくは、この距離は、1 0 ~ 5 0 ミクロンである。

【 0 1 0 9 】

その他の好ましい変形形態によれば、前記装置を、2 5 ~ 1 0 0 の範囲のいずれかの温度（好ましくは 8 0 ）で 1 時間加熱して、三成分または四成分混合物中に存在するポリマーを架橋させる。

【 0 1 1 0 】

その他の実施形態によれば、前記装置は、2 つの電極間に位置するポリマー薄膜を含み、その密封した電気化学的な装置に S S 混合物が導入される。

すなわち好ましくは、アノードが、リチウム、リチウム合金、炭素、グラファイト、金属酸化物系の電極からなる群より選択され、カソードが、 $L i F e P O_4$ 、 $L i C o O_2$ 、 $L i M n_2 O_4$ 、 $L i N i O_2$ 、および、それらの少なくとも 2 種の混合物の電極から

10

20

30

40

50

なる群より選択される電池型の発電装置の製造方法が挙げられる。

【0111】

このような装置は、特に低温で高収量を有することが解明されている。

すなわち、-20℃での電気化学的な収量が、同じ装置の室温での電気化学的な収量の80%に相当する電気化学的な装置を製造することが可能になった。

【0112】

本発明の第八の目的は、本発明の第七の目的で定義された方法のいずれか1つを実施することによって得られた電気化学的な装置、および、エレクトロクロミック装置によって構成される。

【0113】

このようなエレクトロクロミック装置は、漂白した状態で80%を超える透過性、有色の状態では1~3%、および、室温で優れたサイクル性能を特徴とする。

本願の第九の目的は、以下の用途：電気化学的な系、好ましくはエレクトロクロミックウィンドウ、および、電気化学的発電装置のための電解質のいずれか1つにおける、本発明の目的の、または、本発明の方法のいずれか1つにより得られた三成分および/または四成分混合物の使用によって構成される。

【0114】

本発明の好ましい実施形態の説明

驚くべきことに、混合物に熔融塩を添加することによって、電気化学的な装置の伝導率と安全性能が高まる。これらの特性は、図1で報告した結果によってはっきり示されている。この図は、2種の熔融塩それぞれの蒸気圧と比較した、EC+GBL中の1.5MのLiTFSI（液状電解質）の25~40℃における蒸気圧を示す。この液体および熔融塩は低蒸気圧を有するが、40℃を超える温度では、液状電解質は極めて高い蒸気圧を有し、これは、エレクトロクロミック分野におけるそれらの適用を限定する。一方で、熔融塩は、温度にかかわらずほぼ一定な低蒸気圧を有しており、それにより、エレクトロクロミックウィンドウにおいてこのタイプの熔融塩を安全にする。

【0115】

第三の成分は、可塑剤としての役割を果たし、好ましくは室温で固形状で存在する溶媒であり、例えば、エチレンカーボネート（EC）、または、液状のプロピレンカーボネート（PC）、ビニルカーボネート（VC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、または、それらの少なくとも2種の混合物が挙げられる。装置の安全性の目的を維持するために、沸点は、好ましくは125℃より高くしなければならない。

【0116】

混合物（PSS）中のこれらの溶媒の存在は、二重の役割を果たす。第一の役割は、PSSのイオン伝導率を高めることであり、第二の役割は、電極支持体への被覆を容易にして均一な薄膜が得られるようにPSS混合物の粘度を最適化することである。

【0117】

本発明の三成分および四成分混合物は、好ましくは80%を超える透過性を示し、前記透過性は、バリアン（Variant）製のUV-IR型の近赤外線装置、透過性100%の参照として厚さ2mmの無機ガラスプレート、および、測定しようとするサンプルを用いて測定され、ここで、該サンプルは：

- 三成分または四成分混合物中に架橋性ポリマーが存在する場合、20~100ミクロンの範囲の厚さを有する室温で固体の薄膜で構成され（ここで、該薄膜は、前記三成分混合物を被覆して架橋することにより得られる）；または、

- 三成分または四成分混合物中に架橋性ではないポリマーが存在する場合、10~30ミクロン（好ましくは20~30ミクロン）の範囲の厚さを有する三成分混合物のゲル薄膜で構成される（ここで、該ゲルは、2枚の透明なガラスプレートの間に塗布される）。

【0118】

1. エレクトロクロミックウィンドウのための電解質の製造方法

本発明の構成において、エレクトロクロミックウィンドウとは、低い電圧を加えると可逆的に色を変化させる電気化学的な系を意味する。

【0119】

本発明によれば、エレクトロクロミックウィンドウ生産に特に適したPSSタイプの電解質の製造は、特筆すべきことに、以下で詳述する方法のいずれか1つを実施することによって行ってもよく、被覆は、Coatings Technology handbook, D. Gabas, 19-180で説明されている方法のいずれか1つを実施することによって一般的に行われる。この文書は参照により本願の開示に含まれる。

【0120】

1 - a 乾燥薄膜

室温で液状の4分岐型ポリマー、例えばDKS社(DKS company)によって商品化されたエレクトロセル(Elexcel(R))TA-E210が用いられる。

【0121】

4分岐型ポリマーの被覆は、塩処理した薄膜を被覆するために改変された、制御された雰囲気下で運転させる被覆装置(図6)を用いて、リチウム塩を用いて、または、リチウム塩を用いずに行われる。この薄膜は、PP(ポリプロピレン)支持体上に被覆され、この薄膜の厚さは、15~20ミクロンの範囲である。

【0122】

被覆が完了したら、ライン中で、図8に示されるような紫外線照射、図9に示されるような赤外線、または、図7に示されるようなEビームによって架橋が行われる。

好ましくは、紫外線による架橋は、好ましくは約5秒間エネルギーを入力しながら光開始剤タイプまたは熱開始剤タイプの架橋剤を添加することによって行われる。

【0123】

また、熱または赤外線による架橋も、架橋剤の添加によって行われる。

電子ビームによる架橋の場合、架橋剤を添加することは必須ではない。

架橋されたら、その乾燥薄膜を、熔融塩および溶媒(SS)の溶液に浸漬する。

【0124】

次に、PP支持体に連結することによって移動させたPSS電解質を、好ましくは、いずれかの電気化学的な装置(例えばエレクトロクロミックウィンドウ)の一方の電極の上に沈着させる。このPPは、PSSから容易に分離されるようになる。

【0125】

1 - b 液状混合物から得られた薄膜

この方法において、ポリマー、熔融塩および溶媒の三成分は、開始剤の存在下で、図2~5で説明されている反応の順序に従って一緒に混合される。

それによって得られた混合物は、PP支持体上に被覆され、その後、架橋される(紫外線または赤外線、または、熱処理もしくはEビーム)。PSS電解質を移動させ、エレクトロクロミック装置の電極に連結させる。

【0126】

2. 電気化学的な装置の製造方法

2a - SS混合物に浸漬した乾燥薄膜を用いた場合

図11は、本発明に係るエレクトロクロミック装置のスキームを示す。PSS電解質は、一方の電極(Li₄Ti₅O₁₂)、または、炭素ベースの電極のいずれかに固定される。このタイプのエレクトロクロミック技術は、ハイドロ・ケベック(Hydro Quebec)の特許EP-A-1,339,642(この文書は参照により開示に含まれる)で説明されているハイブリッド型のスーパーキャパシタと同様にして作用する。

【0127】

操作中に行われる電気化学反応は、以下の通りである：

【0128】

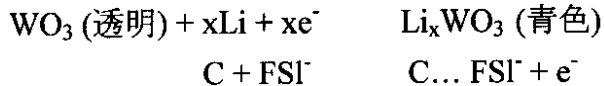
10

20

30

40

【化 4】



【0129】

2 b - 乾燥薄膜を用いた組み立て

乾燥薄膜を、一方の電極に付着させる。組み立てた後、装置を密封し、エレクトロクロミック電池に、SS混合物を導入するための開口部を残す。

【0130】

電池にSSを導入したら、トールシールのような蒸気圧を用いずに開口部を接着剤で密封する。

10

2 c - ポリマー薄膜を用いない組み立て

図10に記載の装置を密閉した後、SSS混合物と架橋剤を導入するために、形成した開口部を開いたままにする。電極間の空隙の距離は15～50ミクロンであり、続いて、開口部を通じて混合物を導入し、トールシールのような密封機を用いて極めて迅速に切れ目を密閉する。

【0131】

この装置を80℃に加熱するか、または、赤外線ランプの光線に1時間に晒す。そこに形成された電解質は透明である。

2 d - 電極上にSSSを被覆することによる方法

20

SSS混合物をドクターブレード法、または、押出しによって被覆し、電極に付着させ、その後、対電極に沈着させる。同じ方法で、対電極にSSSを上塗りし、その後、作用電極に付着させる。

【0132】

その後、この装置を密封する。

実施例

以下の実施例は、単に説明のためであって、本発明の目的のいかなる限定要素とも解釈されないこととする。

【0133】

実施例1：プロピルメチルイミダゾリウム溶融塩ベースの薄膜の製造

30

15グラムの4分岐型ポリマー（エレクセル（R）-PA-210，DKSジャパン（DKS Japan）によって商品化）を、サートマー社（Sartomer company）（Isacure）によって商品化されたKTO46タイプの光開始剤（0.15グラム）と混合した。この混合物を、厚さ24ミクロンのポリプロピレン（PP）支持体上に被覆した。

【0134】

10mWのエネルギーを放出する紫外線ランプ下で、5秒後に、20ミクロンのポリマー薄膜が得られた。このポリマー薄膜を24時間真空乾燥させた。

この薄膜を、20グラムのSS：溶融塩（プロピルメチルイミダゾール+1MのLiTFSI）、および、溶媒（VC：ビニルカーボネート）からなる溶液を含むステンレス鋼容器に5分間浸漬した。溶融塩と溶媒との比率は、重量で90：10であった。

40

【0135】

このポリマー薄膜からPPが自然に分離し、SSS1薄膜が形成された。

この薄膜は、LiTFSI塩に対して導電性を有する、および、上記で定義された方法に従って測定されたそれらの透過性は、80%を超えた。

【0136】

実施例2：熱開始剤を用いたプロピルメチルイミダゾリウム溶融塩ベースの薄膜の製造

15グラムの4分岐型ポリマー（エレクセル（R）-PA-210，DKSジャパン製）を、100ppmのアクゾ（Akzo（R））16タイプの熱開始剤と混合し、この混合物を、厚さ24ミクロンのPP支持体上に被覆し、続いて80℃で1時間乾燥させた。

【0137】

50

架橋されたポリマーからなる25ミクロンのポリマー薄膜が得られた。このポリマー薄膜を80℃で24時間真空乾燥させ、続いて、20グラムのSS：溶融塩（プロピルメチルイミダゾール+1MのLiTFSI）、および、溶媒（GBL：ガンマ-ブチロラクトン）の溶液を含むステンレス鋼容器中に5分間浸漬させた。

【0138】

このポリマー薄膜からPPが自然に分離し、PSS2薄膜が形成された。この薄膜は、LiTFSI塩に対して導電性を有し、さらに透明な性質を有していた。

上記で測定された方法に従って測定されたそれらの透過性は、80%を超えていた。

【0139】

実施例3：Eビームでの架橋によるプロピルメチルイミダゾリウム溶融塩ベースの薄膜の製造

10

20グラムの4分岐型ポリマー（エレクセル（R）-A210，DKSジャパン製）を均質化し、これを、電子ビーム機の上を5Mラドの強度で3分間通過させてPP支持体上に被覆した。

【0140】

架橋されたポリマーからなる25ミクロンのポリマー薄膜が得られ、このポリマー薄膜を80℃で24時間真空乾燥させ、続いて、20グラムのSS：溶融塩（プロピルメチルイミダゾール+1MのLiTFSI）、および、溶媒（EC+GBL：エチレンカーボネート+ガンマ-ブチロラクトン）からなる溶液を含むステンレス鋼容器中に5分間浸漬させた。溶融塩-溶媒の比率は、重量で90：10であった。

20

【0141】

このポリマー薄膜からPPが自然に分離し、PSS3薄膜が形成された。この薄膜は、LiTFSI塩に対して導電性を有し、さらに透明な性質を有していた。その透過性も、80%を超えていた。

【0142】

実施例4：ヘキシルメチルイミダゾリウム溶融塩ベースの塩処理した薄膜の製造

15グラムの4分岐型ポリマー（エレクセル（R）-A210，DKSジャパン製）を、4.47グラムのLiTFSI、および、0.15グラムのPerkadox（R）タイプの光開始剤と混合し、この混合物をPP支持体上に被覆した。

【0143】

30

10mWのエネルギーを放出する紫外線ランプ下で（ランプから6インチの距離に設置）5秒後に、23ミクロンの架橋されたポリマー薄膜が得られた。

このポリマー薄膜を80℃で24時間真空乾燥させ、続いて、ステンレス鋼容器中で、20グラムのSS：溶融塩（ヘキシルメチルイミダゾリウム）、および、溶媒（PC：プロピレンカーボネート）からなる混合物の溶液に5分間浸漬させた。溶融塩-溶媒の比率は、重量で90：10であった。

【0144】

このポリマー薄膜からPPが自然に分離し、PSS4薄膜が形成された。この薄膜は、LiTFSI塩に対して導電性を有し、透明度が高く、80%を超えると測定された。

実施例5：PSS1から直接的なプロピルメチルイミダゾリウム溶融塩ベースの薄膜の製造

40

ボタン電池の組み立てにおいて、実施例1で製造されたPSS1を、直径18mmのリチウムディスクに付着させた。

【0145】

直径16mmのLi₄Ti₅O₁₂タイプのカソードを、PSS1に付着させ、Mac電池を用いて、C/24（24時間）の電流で、ボタン電池の充放電を行った。図12は、2回の連続した充放電サイクルを示し、Li₄Ti₅O₁₂の容量は140mAh/gであり、カソードの可逆性から、このPSS1薄膜は、リチウム塩によって電気化学的に活性であることが示される。

【0146】

50

実施例 6 : P S S 2 から直接的なプロピルメチルイミダゾリウム溶融塩ベースの薄膜の製造

ボタン電池の組み立てにおいて、実施例 2 で製造された P S S 2 を、直径 1 8 m m のリチウムディスクに付着させた。

【 0 1 4 7 】

直径 1 6 m m の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプのカソードを、P S S 2 に付着させ、M a c 電池を用いて、C / 2 4 (2 4 時間) の電流で、ボタン電池の充放電を行った。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の容量は、1 4 3 m A h / g であり、カソードの可逆性から、この P S S 1 薄膜は、リチウム塩によって電気化学的に活性であることが示される。

【 0 1 4 8 】

10

実施例 7 : P S S 3 から直接的なヘキシルメチルイミダゾリウム溶融塩ベースの薄膜の製造

ボタン電池の組み立てにおいて、実施例 3 で製造された P S S 3 を、直径 1 8 m m のリチウムディスクに付着させた。

【 0 1 4 9 】

直径 1 6 m m の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプのカソードを、P S S 3 に付着させ、M a c 電池を用いて、C / 2 4 (2 4 時間) の電流で、ボタン電池の充放電を行った。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の容量は、1 3 5 m A h / g であり、カソードの可逆性から、この P S S 3 薄膜は、リチウム塩によって電気化学的に活性であることが示される。

【 0 1 5 0 】

20

実施例 8 : P S S 4 から直接的なヘキシルメチルイミダゾリウム溶融塩ベースの薄膜の製造

ボタン電池の組み立てにおいて、実施例 4 で製造された P S S 4 を、直径 1 8 m m のリチウムディスクに付着させた。

【 0 1 5 1 】

直径 1 6 m m の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプのカソードを、P S S 4 に付着させ、M a c 電池を用いて、C / 2 4 (2 4 時間) の電流で、ボタン電池の充放電を行った。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の容量は、1 4 1 m A h / g であり、カソードの可逆性から、この P S S 3 薄膜は、リチウム塩によって電気化学的に活性であることが示される。

【 0 1 5 2 】

30

実施例 9 : その場合重合によるヘキシルメチルイミダゾリウム溶融塩ベースの薄膜の製造

ボタン電池の組み立てにおいて、重量で 1 0 : 8 0 : 1 0 の比率の、4 分岐型ポリマー + 溶融塩 (1 M の $\text{Li T F S I} + \text{emid}$) + V C からなる混合物 (1 m l) を、多孔質 P P 薄膜に導入し、これを、直径 1 8 m m のリチウム、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプのカソードに付着させた。

【 0 1 5 3 】

ボタン電池を密閉した後、それを 8 0 に維持したオープンに 1 時間入れ、8 0 でチャンバーからボタン電池を取り出し、2 4 でインキュベーターに入れた。

M a c 電池を用いて 2 5 で充電と放電を行ったところ、このボタン電池は C / 2 4 (2 4 時間) の電流を有していた。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の容量は、1 3 2 m A h / g であり、カソードの可逆性から、この P S S 1 薄膜は、リチウム塩によって電気化学的に活性であることが示される。

40

【 0 1 5 4 】

結論 : 本発明のエレクトロクロミックウィンドウは、優れた特性を有し、さらに、特に着色 / 漂白における安定性と安全性を有することがわかった。

本発明を特定の実施例を用いて説明したが、当然ながら、前記の実施に数々の変更や改変を加えることが可能であり、本発明の目的は、このような、概して本発明の原理にそった本発明の改変、使用または適用も包含し、例えば、本発明の説明において、本発明が見出される活動分野において既知であるか、または従来通りと思われるあらゆる変更、および、以下の請求項の範囲に従って上述の必須の構成要素に適用することが可能なあらゆる

50

変更を含む。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 5 5 】

【図 1】25 ～ 40 の、別々に評価した 2 種の熔融塩と比較した混合物 (E C + G B L) 中の液状電解質である 1 . 5 M の LiBF_4 の蒸気圧を説明する。

【図 2】イオン伝導率を付与するためにリチウム塩を添加した、ポリマー、 熔融塩および溶媒 (可塑剤) からなる三成分混合物から P S S を製造する様々な方法を説明する。

【図 3】イオン伝導率を付与するためにリチウム塩を添加した、ポリマー、 熔融塩および溶媒 (可塑剤) からなる三成分混合物から P S S を製造する様々な方法を説明する。

【図 4】イオン伝導率を付与するためにリチウム塩を添加した、ポリマー、 熔融塩および溶媒 (可塑剤) からなる三成分混合物から P S S を製造する様々な方法を説明する。

10

【図 5】イオン伝導率を付与するためにリチウム塩を添加した、ポリマー、 熔融塩および溶媒 (可塑剤) からなる三成分混合物から P S S を製造する様々な方法を説明する。

【図 6】図 2 ～ 5 で説明された方法のいずれか 1 つに従って、 P S S を被覆する技術を説明する。

【図 7】図 2 ～ 5 で説明された方法のいずれか 1 つに従って、 P S S を被覆する技術を説明する。

【図 8】図 2 ～ 5 で説明された方法のいずれか 1 つに従って、 P S S を被覆する技術を説明する。

【図 9】図 2 ～ 5 で説明された方法のいずれか 1 つに従って、 P S S を被覆する技術を説明する。

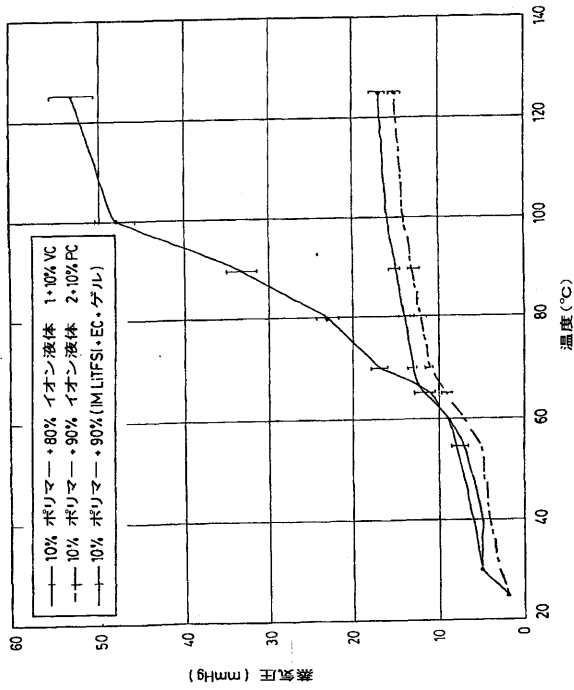
20

【図 10】加熱もしくは赤外線もしくは紫外線照射、または、それらの組み合わせのいずれかによる P S S のその場形成を説明する。

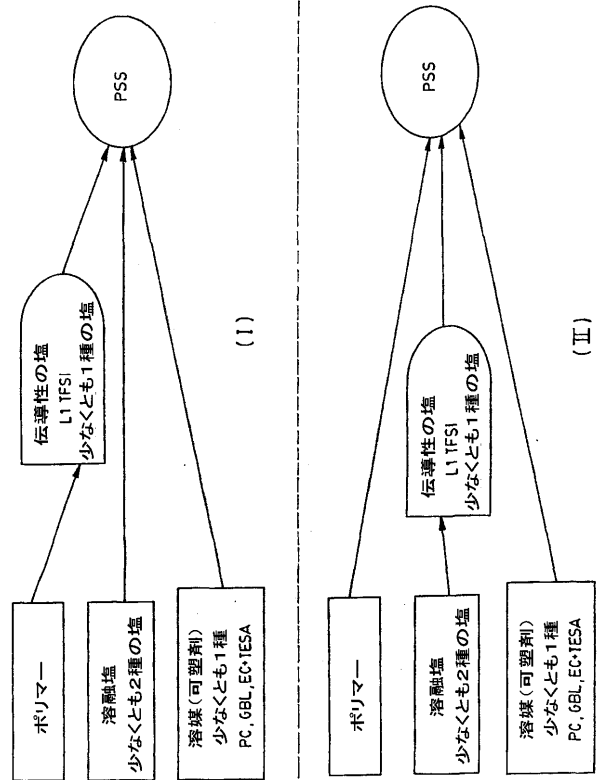
【図 11】本発明に係るエレクトロクロミックウィンドウの構造を説明する。

【図 12】薄膜または P S S 薄膜の存在下における $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の充放電曲線を説明する。

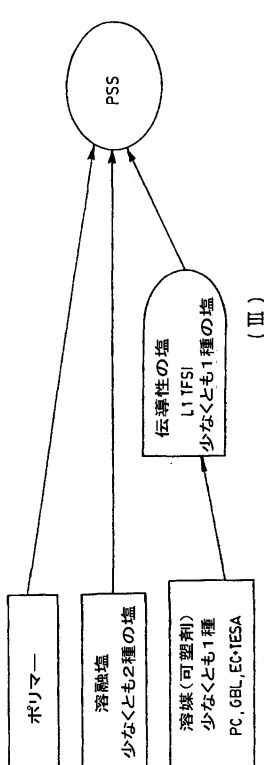
【図 1】



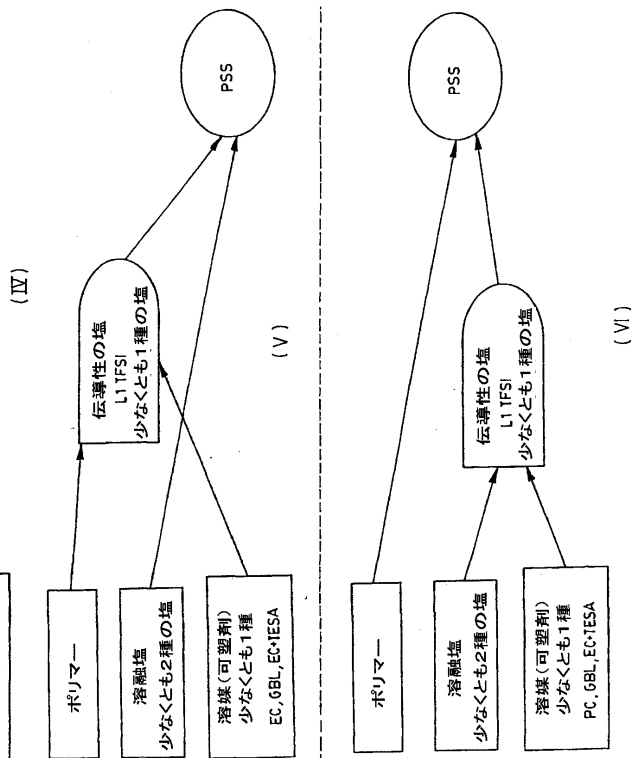
【図 2】



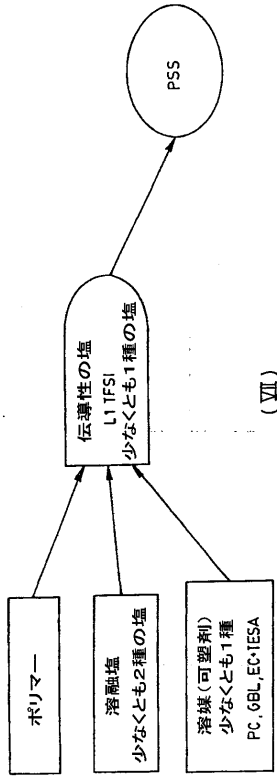
【図 3】



【図 4】



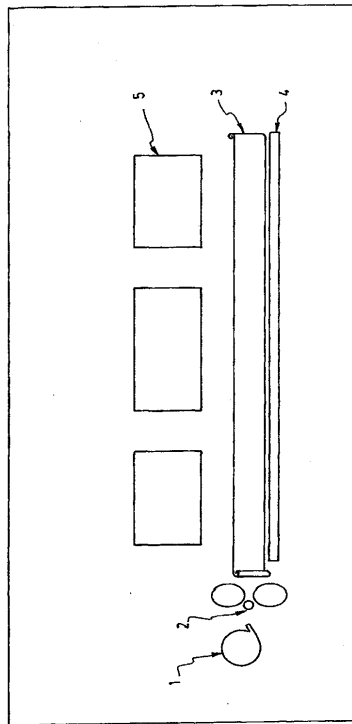
【図5】



(VII)

PSSを形成するための7通りの可能性のある組み合わせ

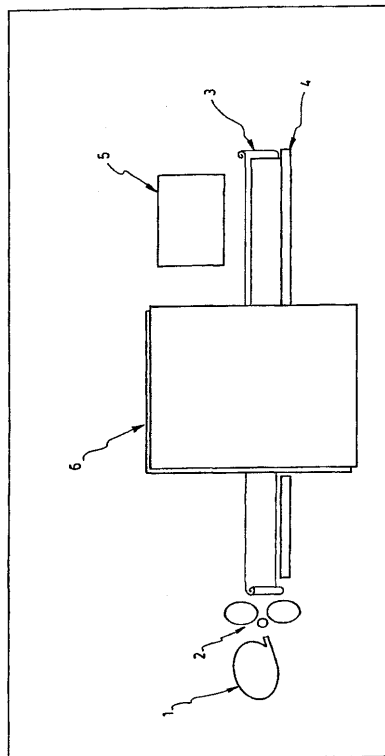
【図6】



PSS塗布機

- 1 PSS前駆体
- 2 塗布ヘッド(ドクターブレード)
- 3 PSS薄膜
- 4 PSS支持体
- 5 乾燥通路

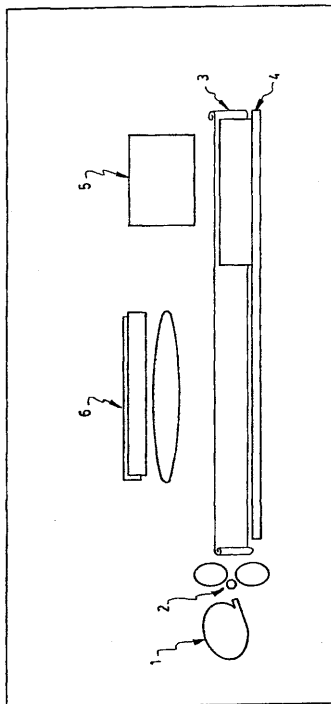
【図7】



電子ビームによるPSS塗布機

- 1 PSS前駆体
- 2 塗布ヘッド(ドクターブレード)
- 3 PSS薄膜
- 4 PSS支持体
- 5 乾燥通路
- 6 電子ビーム機

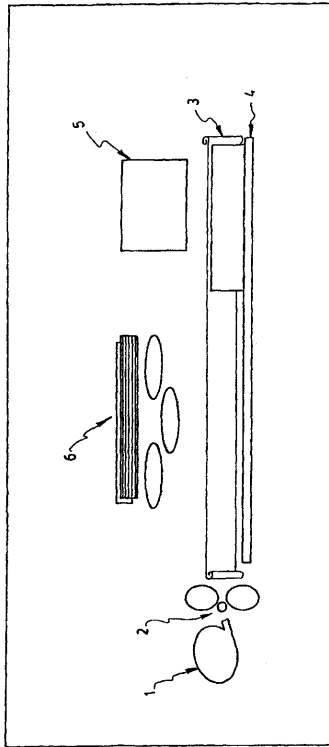
【図8】



紫外線照射によるPSS塗布機

- 1 PSS前駆体
- 2 塗布ヘッド(ドクターブレード)
- 3 PSS薄膜
- 4 PSS支持体
- 5 乾燥通路
- 6 紫外線ランプ

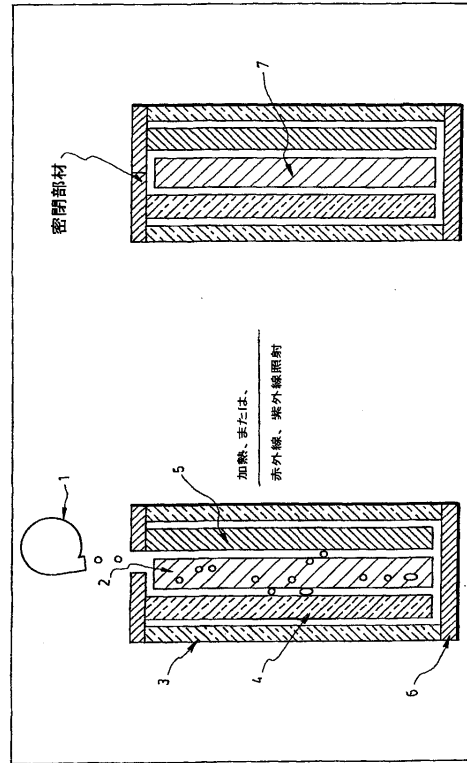
【図 9】



赤外線によるPSS集積

- 1 PSS前駆体
- 2 塗布ヘッド(ドクターブレード)
- 3 PSS薄膜
- 4 PSS支持体
- 5 乾燥通路
- 6 赤外線ランプ

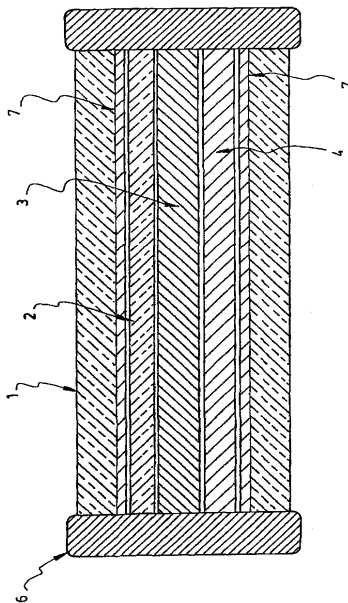
【図 10】



その場でのPSS製造方法

- 1 PSS前駆体
- 2 ポリマー薄膜
- 3 伝導性のガラス
- 4 透明な電極
- 5 対電極
- 6 密封部材(ホールシール)
- 7 PSS

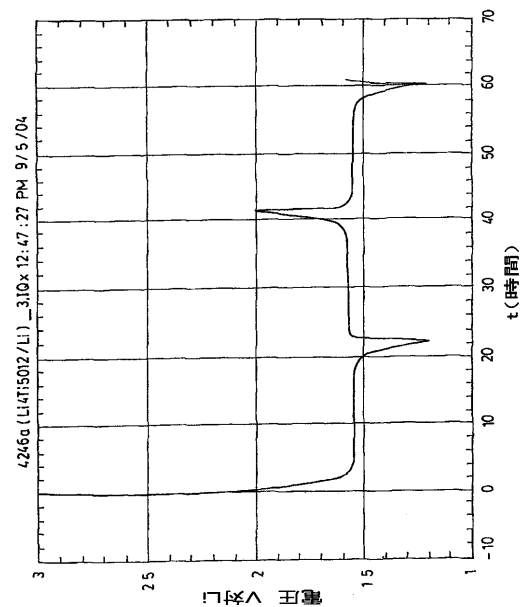
【図 11】



1 ガラスまたはプラスチックで作製された基板

- 2 透明な酸化物薄膜
- 3 PSS
- 4 対電極
- 5 密封部材
- 6 伝導性薄膜
- 7 伝導性薄膜

【図 12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 M 4/58 (2010.01)		H 0 1 M 4/58 1 0 1
H 0 1 M 4/505 (2010.01)		H 0 1 M 4/50 1 0 2
H 0 1 M 4/525 (2010.01)		H 0 1 M 4/52 1 0 2
H 0 1 B 13/00 (2006.01)		H 0 1 B 13/00 Z

(74)代理人 100123548

弁理士 平山 晃二

(72)発明者 ザギ, カリム

カナダ国ケベック ジー4エム 2エム7, ロングーユ, ベルクール 3 6 7 2

(72)発明者 シャレス, パトリック

カナダ国ケベック ジー3ウ 1ペー2, サン-ジュリー, リュ・カリクサ-ラヴァレー 1 6 6
2

(72)発明者 ゲルフィ, アブデルバス

カナダ国ケベック ジ4イックス 1ドゥブルヴェー2, ブロッサル, ブールヴァール・リヴァル
8 6 5 5

(72)発明者 ドンティニー, マルタン

カナダ国ケベック ジー3ウ 3ジー7, サン・ジュリー, ブールヴァール・ドゥ・オー-ボワ
8 9, アパルトマン 3 0 1

(72)発明者 ペティクレール, ミシェル

カナダ国ケベック ジェー0イックス 3ジー0, ノートルダム-デュ-モン-カルメル, リュ・
デ・ダリヤ 3 4 5 1

審査官 右田 昌士

(56)参考文献 特開2003-156767(JP, A)
 特表2000-507387(JP, A)
 国際公開第03/063287(WO, A1)
 特表2006-501600(JP, A)
 特開2002-082360(JP, A)
 特開2004-170613(JP, A)
 特開平06-119807(JP, A)
 特表2006-506775(JP, A)
 特表2006-517051(JP, A)
 特表2005-530894(JP, A)
 国際公開第01/052338(WO, A1)
 米国特許第06245847(US, B1)
 特開平08-259543(JP, A)
 特開平11-176452(JP, A)
 特開平04-211227(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/15 - 1/163