

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年7月6日 (06.07.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/070545 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 5/02 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
H01G 9/038 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/021473
- (22) 国際出願日: 2005年11月22日 (22.11.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2004-375173
2004年12月27日 (27.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松本一 (MATSUMOTO, Hajime) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 周志彬 (ZHOU, Zhi-Bin) [CN/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, 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.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: IONIC LIQUID

(54) 発明の名称: イオン液体

(57) Abstract: Disclosed is an ionic liquid having a low melting point, low viscosity and high conductivity. Specifically disclosed is an ionic liquid composed of at least one kind of anion represented by the following formula: $[Z-BF_3]^-$ (wherein Z represents an alkyl group, an alkenyl group or a fluoroalkenyl group) and at least one kind of organic onium ion. Since this ionic liquid dissolves electrolytes such as lithium salts well, while having nonflammability and low viscosity, it can be suitably used as a solvent for electrolyte solutions in lithium batteries such as lithium secondary batteries or electric double layer capacitors. This ionic liquid is also suitable as a solvent or lubricant for electrochemical devices such as lithium secondary batteries, fuel cells, solar cells and electric double layer capacitors, or chemical reactions.

(57) 要約: 本発明は、低融点、低粘度且つ高い導電性を有するイオン液体に関する。すなわち、 $[Z-BF_3]^-$ (式中、Zはアルキル基、アルケニル基またはフルオロアルケニル基を示す) で表される少なくとも1種のアニオンと少なくとも1種の有機オニウムイオンからなるイオン液体に関する。本発明のイオン液体は、リチウム塩などの電解質の溶解性が高く、しかも不燃性、低粘性であり、リチウム二次電池などのリチウム電池や電気二重層キャパシタにおいて、電解液の溶媒として好適に使用することができる。そして、リチウム二次電池、燃料電池、太陽電池、電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイス、化学反応の溶剤、潤滑油として適している。



WO 2006/070545 A1

明 細 書

イオン液体

技術分野

[0001] 本発明は、イオン液体に関し、詳しくは低粘度及び高い導電性を有するイオン液体に関する。また、本発明は該イオン液体を含むリチウム電池(特にリチウム二次電池)及び電気二重層キャパシタに関する。

背景技術

[0002] これまで常温溶融塩やイオン性液体とも呼ばれたイオン液体は、リチウム二次電池、太陽電池、アクチュエータ及び電気二重層キャパシタなどの各種電気化学デバイス用の電解質、反応媒体、有機合成の触媒としての応用可能性のためにここ数年特別な注目を集めてきた。従来の有機液体電解質と比較して、イオン液体の電解質としての主な利点は、不燃性、不揮発性及び高い熱安定性である。現在までに報告されているほとんどのイオン液体において、イオン液体のアニオンとしては、ビストリフルオロメチルスルホニルイミド($[(CF_3SO_2)_2N]^-$)とテトラフルオロボレート(BF_4^-)がその高い電気化学的安定性及び熱安定性のために注目されている(特許文献1, 2)。しかしながら、これらのアニオンを含むイオン液体は、特に低温での低い導電性などの問題があった。

[0003] 特許文献3は、ホウ素化合物を開示しているが、例えば実施例で製造されているトリエチルメチルアンモニウム CF_3BF_3 は、融点が $181^\circ C$ と高く、イオン液体ではない。さらに、特許文献4は、実施例1において、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムの BF_3CF_3 塩を開示している。

特許文献1:特開2002-099001

特許文献2:特開2003-331918

特許文献3:特開2002-63934

特許文献4:特開2004-123631

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、アニオン成分を改良することで、低粘度及び低融点かつ高い導電性を有するイオン液体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、上記課題に鑑み検討を重ねた結果、 $[Z-BF_3]^-$ (式中、Zはアルキル基、アルケニル基またはフルオロアルケニル基を示す)で表される少なくとも1種のアニオンあるいは該アニオンを含む固体の塩類を用いてイオン液体を製造することで、低粘度、低融点かつ低温での高い導電性を有するイオン液体が得られることを見出した。

[0006] 即ち、本発明は、以下のイオン液体及びそのアニオン、その製造法並びにこれを用いたリチウム電池及びキャパシタを提供するものである。

1. $[Z-BF_3]^-$ (式中、Zはアルキル基、アルケニル基またはフルオロアルケニル基を示す)で表される少なくとも1種のアニオンと少なくとも1種の有機オニウムイオンからなるイオン液体。
2. Zが $C_1 \sim C_5$ のアルキル基、ビニル基またパーフルオロビニル基である項1に記載のイオン液体。
3. カチオンが1-メチル-3-エチルイミダゾリウムカチオンである項1または2に記載のイオン液体。
4. 項1~3のいずれかに記載のイオン液体を含む電気二重層キャパシタ。
5. 項1~3のいずれかに記載のイオン液体を含む、リチウム電池。
6. $[Z-BF_3]^-$ (式中、Zはアルキル基、またはビニル基($CH_2=CH$)またはパーフルオロビニル基($CF_2=CF$)を示す)で表される少なくとも1種のアニオンをアニオン成分として含む化合物と少なくとも1種の有機オニウム化合物を含む化合物を混合することを特徴とするイオン液体の製造法。

発明の効果

[0007] 本発明のイオン液体は、低粘度、低粘度、高導電性などの性質を有し、リチウム二次電池、燃料電池、太陽電池、電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイス、化学反応の溶剤、潤滑油として適している。

発明を実施するための最良の形態

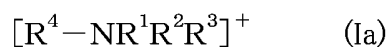
- [0008] 本発明で使用するイオン液体の融点は、通常150℃以下、好ましくは80℃以下、より好ましくは60℃以下、さらに好ましくは40℃以下、特に25℃以下である。例えば燃料電池に使用する場合には150℃以下のイオン液体を広く使用することができる。一方、太陽電池、リチウム電池、キャパシタなどのエネルギーデバイス、エレクトロクロミックデバイス、電気化学センサーなどの電気化学デバイスではイオン液体の融点は室温(25℃)以下が好ましく、特に0℃以下であるのがさらに好ましい。
- [0009] 本発明は、イオン液体のアニオン成分において、 $[Z-BF_3]^-$ (式中、Zはアルキル基、アルケニル基またはフルオロアルケニル基を示す) で表される少なくとも1種のアニオンを使用する。
- [0010] アルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル等の $C_1 \sim C_6$ 、好ましくは $C_1 \sim C_4$ の直鎖又は分枝を有するアルキル基が挙げられる。
- [0011] アルケニル基としては、ビニル($CH_2=CH$)、アリル($CH_2CH_2=CH$)、1-ブテニル、2-ブテニル、1,1-ジメチルビニル($(CH_3)_2C=CH_2$)などの $C_1 \sim C_6$ アルケニル基が挙げられ、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルケニル基が挙げられる。
- [0012] フルオロアルケニル基としては、パーフルオロビニル($CF_2=CF$)、モノフルオロビニル基、2,2-ジフルオロビニル($CF_2=CH$)、パーフルオロアリル($CF_3CF_2=CF$)、パーフルオロ-1-ブテニル、パーフルオロ-2-ブテニル、1,1-ジトリフルオロメチル-2-フルオロビニル($(CF_3)_2C=CF_2$)、パーフルオロペンテニル、パーフルオロヘキセニルなどの $C_1 \sim C_6$ フルオロアルケニル基が挙げられ、好ましくは $C_1 \sim C_4$ フルオロアルケニル基が挙げられる。該アニオンは公知文献の記載に従い製造することができる(S. Darses and G. Michaud, J.-P. Genet, Tetrahedron Lett., 1998, 39, 5045; G. A. Molander and M. R. Rivero, Org. Lett., 2002, 4, 107; G. A. Molander and M. R. Rivero, J. Org. Chem., 2002, 67, 8424; G. A. Molander and T. Ito, Org. Lett., 2001, 3, 393; G. A. Molander, C.-S. Yun, M. Ribagorda, B. Biolatto, J. Org. Chem., 2003, 68, 5534; H. J. Frohn and V. V. Bardin, Z. Anorg. Allg. Chem., 2001, 627, 2499; S. Darses and J.-P. Genet, Eur. J. Org. Chem., 2003, 35, 4313.)。
- [0013] 本発明のイオン液体は、1種のアニオン成分からなるものであってもよく、2種以上

のアニオン成分を使用し、融点をさらに下げることが可能である。

- [0014] イオン液体を製造する場合、 $[Z-BF_3]^-$ (式中、Zはアルキル基、アルケニル基またはフルオロアルケニル基を示す) で表される少なくとも1種のアニオンとアルカリ金属イオン (Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+ など)、アルカリ土類金属イオン (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} など)、 H^+ 、 Bu_3Sn^+ などのカチオン成分との塩を有機オニウム化合物と混合し、イオン交換反応により生成する $[Z-BF_3]^-$ (式中、Zはアルキル基、アルケニル基またはフルオロアルケニル基を示す) と有機オニウムイオンからなるイオン液体を分離することにより製造できる。例えば、イオン交換樹脂を通すことにより得られる $[Z-BF_3]^- H^+$ (式中、Zはアルキル基、アルケニル基またはフルオロアルケニル基を示す) の塩と、(有機オニウム) $^+(OH)^-$ の塩を混合し、水を除くことにより、 $[Z-BF_3]^-$ (式中、Zはアルキル基、アルケニル基またはフルオロアルケニル基を示す) と有機オニウムイオンからなるイオン液体を好ましく得ることができる。イオン液体を得るための塩交換反応は、所望の溶融塩が抽出可能である場合には、溶媒抽出法により行うことができる。
- [0015] 有機オニウムイオンとしては、アンモニウム、グアニジニウム、フォスフォニウム、オキソニウム、スルホニウムが例示され、好ましくはアンモニウム、グアニジニウム、フォスフォニウム、スルホニウム、より好ましくはアンモニウム、グアニジニウム、フォスフォニウム、特に好ましくはアンモニウムが挙げられる。
- [0016] 有機オニウムイオンは、1種のみを使用してもよいが、2種以上の有機オニウムイオンを組み合わせることで、さらにイオン液体の融点を低下させ、さらに粘度を下げることも可能である。
- [0017] また、イオン液体のアニオンとしては、 $[Z-BF_3]^-$ (式中、Zはアルキル基、アルケニル基またはフルオロアルケニル基を示す) が主成分である限り、他のアニオンを配合することもできる。ここで、 $[Z-BF_3]^-$ が主成分とは、イオン液体に含まれる全アニオン成分のうち最も多く含まれるアニオン成分が $[Z-BF_3]^-$ であることをいう。全アニオン成分中の $[Z-BF_3]^-$ の割合は、好ましくは34重量%以上、より好ましくは50重量%以上、よりいっそう好ましくは60重量%以上である。
- [0018] ここで、他のアニオンとしては、 BF_4^- , PF_6^- , TFSI ($(CF_3SO_2)_2N^-$), $CF_3SO_3^-$, CF_3COO^- , $CH_3SO_3^-$, $N(CN)_2^-$ などを例示することができる。

[0019] 各有機オニウム化合物を以下に例示する:

(1) 一般式 (Ia) で表されるアンモニウム

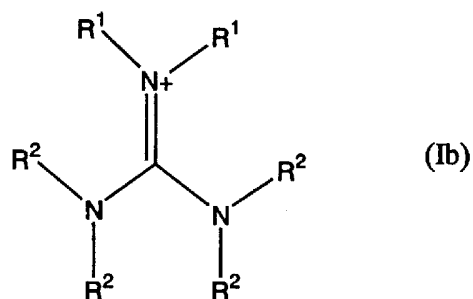


[式 (Ia) 中、 R^1 , R^2 , R^3 は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ポリエーテル基、置換されていてもよいアリアル基、置換されていてもよいアラルキル基、アルコキシアルキル基または複素環基を示し、式 (Ia) において R^1 及び R^2 は窒素原子と一緒になって 5~8 員環の置換されていてもよい含窒素複素環基を形成してもよい。]

[0020] R^4 はアルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、ポリエーテル基、置換されていてもよいアリアル基、置換されていてもよいアラルキル基またはアルコキシアルキル基; 酸化還元性を有する機能性有機官能基; または揮発性有機溶媒に由来する基を示す。]

[0021] (2) 一般式 (Ib) で表されるグアニジニウム

[0022] [化1]



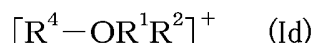
[0023] (式中、 R^1 , R^2 は、式 (Ia) における定義と同じである。)

[0024] (3) 一般式 (Ic) で表されるフォスフォニウム



[式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 は、式 (Ia) における定義と同じである。但し、 R^1 及び R^2 はリン原子と一緒になって 5~8 員環の置換されていてもよい含リン複素環基を形成してもよい。]

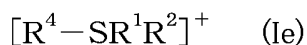
[0025] (4) 一般式 (Id) で表されるオキシニウム



[式中、 R^1 , R^2 , R^4 は、式 (Ia) における定義と同じである。但し、 R^1 及び R^2 は酸素原

子と一緒に5～8員環の置換されていてもよい含酸素複素環基を形成してもよい。]

[0026] (5)一般式(Ie)で表されるスルホニウム



[式中、 R^1 , R^2 , R^4 は、式(Ia)における定義と同じである。但し、 R^1 及び R^2 は硫黄原子と一緒に5～8員環の置換されていてもよい含硫黄複素環基を形成してもよい。]

なお、有機オニウム化合物としては、有機オニウムカチオンと、ハロゲンイオン、硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、過塩素酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオンなどからなる塩が例示される。

[0027] イオン液体を製造する場合、 $[Z-BF_3]^-$ (式中、Zはアルキル基、アルケニル基またはフルオロアルケニル基を示す)で表される少なくとも1種のアニオン(例えば銀塩、カルシウム塩、バリウム塩)と有機オニウムイオン(例えばハロゲン化物塩、硫酸塩)の各カウンターイオンによりハロゲン化銀、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの難溶性塩を形成させて除去するようにしてもよい。

[0028] 有機オニウム塩において、アルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシルなどの炭素数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6、特に1～3の直鎖又は分枝を有するアルキル基が挙げられる。

[0029] ハロアルキル基としては、上記アルキル基の水素原子の少なくとも1つがハロゲン原子(塩素、臭素、フッ素、ヨウ素)、特にフッ素原子で置換された炭素数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6、特に1～3のハロアルキル基が挙げられる。

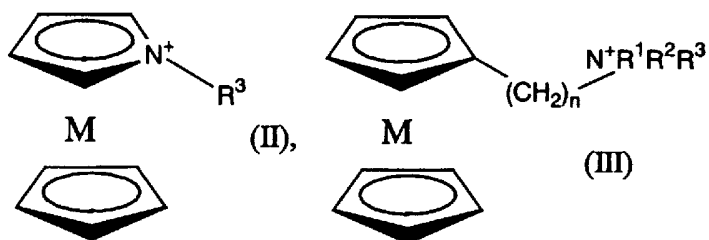
[0030] アルコキシ基としては(O-上記アルキル)構造を有する炭素数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6、特に1～3の直鎖又は分枝を有するアルコキシ基が挙げられる。

[0031] アルキルチオ基としては、(S-上記アルキル)構造を有する炭素数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6、特に1～3の直鎖又は分枝を有するアルコキシ基が

挙げられる。

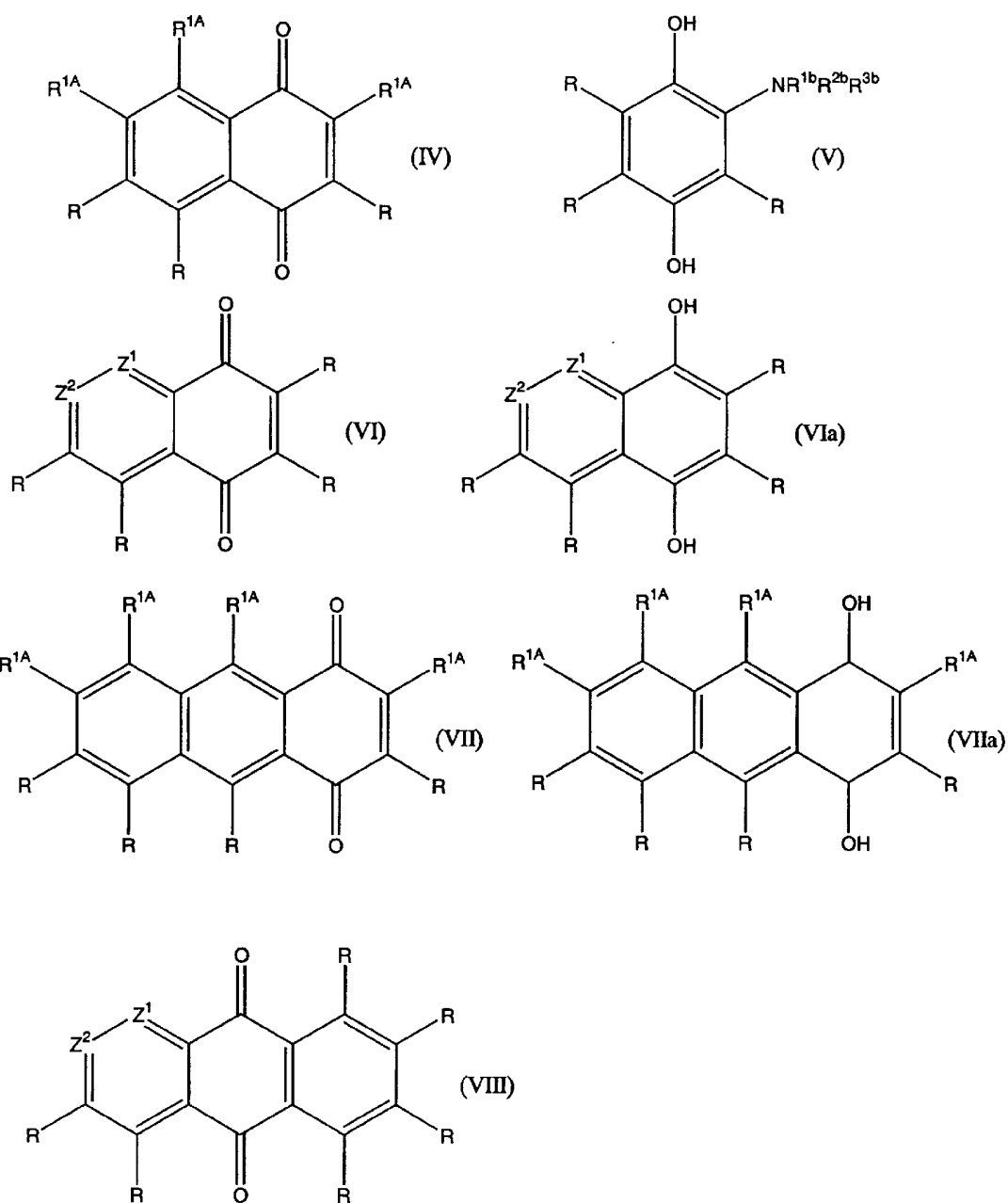
- [0032] アリール基としては、フェニル基、トルイル基、キシリル基、エチルフェニル基、1, 3, 5-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基などの炭素数6~14、好ましくは炭素数6~10のアリール基が挙げられる。
- [0033] アラルキル基としては、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチルなどの炭素数7~15のアラルキル基が挙げられる。
- [0034] アルコキシアルキル基のアルコキシ基及びアルキル基は前記と同様であり、直鎖又は分枝を有する炭素数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6、特に1~3の直鎖又は分枝を有するアルコキシ基で置換された直鎖又は分枝を有する炭素数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6、特に1~3のアルキル基が挙げられ、特にメキシメチル基(CH_2OCH_3)、メキシエチル基($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)、エトキシメチル基($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)、エトキシエチル基($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)が例示される。
- [0035] ポリエーテル基としては、 $-(\text{CH}_2)_{n1}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{n2}-\text{C}(\text{C}_1\text{C}_4\text{アルキル})$ 、または、 $-(\text{CH}_2)_{n1}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{n2}-\text{C}(\text{C}_1\text{C}_4\text{アルキル})$ で表される基が挙げられ、 $n1$ は1~4の整数、 $n2$ は1~4の整数、 $\text{C}_1\text{C}_4\text{アルキル}$ としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチルが例示される。
- [0036] また、 R^1 と R^2 は、これらが結合している窒素原子と一緒にあって、5~8員環、好ましくは5員環または6員環の含窒素複素環基(ピロリジニウム、ペペリジニウム、ピロリニウム、ピリジニウム、イミダゾリウム等)を形成してもよい。
- [0037] アリール基、アラルキル基の置換基としては、ハロゲン原子(F, Cl, Br, I)、水酸基、メキシ基、ニトロ基、アセチル基、アセチルアミノ基などが挙げられる。
- [0038] 前記アルキル基、アルケニル基の任意の位置のC-C単結合の間に-O-、-COO-、-CO-、を1個または複数個介在させて、エーテル、エステルまたはケトン構造としてもよい。
- [0039] R^4 が酸化還元性を有する機能性有機官能基である式(I)のイオン液体としては、具体的には以下の式(II)~(VIII)の化合物が例示される。

[0040] [化2]



[0041] (式中、nは0又は1を示す。Mは、遷移金属を示す。R¹, R², R³は、同一又は異なつて、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリアル基、置換されていてもよいアラルキル基またはアルコキシアルキル基を示し、R¹及びR²は窒素原子と一緒にあって、5~8員環の含窒素環式基を形成してもよい。)

[0042] [化3]



[0043] [式中、Rは同一又は異なって、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、ヒドロキシ基、カルボキシル(COOH)基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ(CN)基、アセチルアミノ基、フェニル基、ベンジル基またはパーフルオロアルキル基を示すか、あるいは隣接する2つのRはそれらが結合する炭素原子と一緒に

なって、ベンゼン環を形成してもよい。

[0044] 複数の R^{1A} の1つは、 $NR^{1b}R^{2b}R^{3b}$ を示し、その他は同一または異なって R を示す。 R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} は、同一又は異なって、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基またはアルコキシアルキル基を示し、 R^{1b} 及び R^{2b} は窒素原子と一緒にあって、5～8員環の含窒素環式基を形成してもよい。

[0045] Z^1 及び Z^2 は、一方が CH を示し、他方が N^+-R^3 (R^3 は前記に定義されるとおりである)を示す。]

[0046] M は、遷移金属原子、例えば Fe 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Cu 、 Cr 、 V 、 Cd 、 As 、 Mn 、 Ti 、 Zr 、 Sn 、 Ag 、 In 、 Hg 、 W 、 Pt 、 Au 、 Ga 、 Ge 、 Ru 、を示し、好ましくは Fe である。

[0047] ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。

[0048] アルカノイル基としては、アセチル、プロピオニル、ブチリル等の、式： $-CO-$ (アルキル) (アルキルは前記に定義されるとおりである。) で表される炭素数2～21の直鎖又は分枝を有するアルカノイル基が挙げられる。

[0049] アルコキシカルボニル基としては、メキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニルなどの式： $-CO-O$ (アルキル) (アルキルは前記に定義されるとおりである。) で表される炭素数2～21の直鎖又は分枝を有するアルコキシカルボニル基が挙げられる。

[0050] パーフルオロアルキル基としては、前記アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換された基が例示され、たとえば C_nF_{2n+1} (n は1～20の整数を示す) で表される基が例示される。

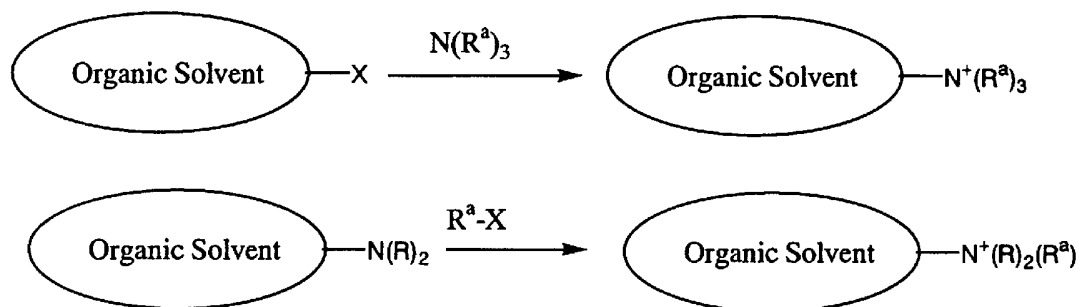
[0051] R^4 が揮発性有機溶媒に由来する基である場合のカチオン性基は有機溶媒に必要に応じてアルキレン基を介して導入される。有機溶媒としては、常圧での沸点が -10 $^{\circ}C$ ～ 300 $^{\circ}C$ 、好ましくは 30 $^{\circ}C$ ～ 300 $^{\circ}C$ であって、常温で固体または液体の化合物が例示され、具体的には以下の化合物が例示される：

・エーテル類：ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジイソプロピルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール、フェネトール、グアイアコールなど；

- アルキレングリコール類:エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなど;
- アルキレングリコールモノアルキルエーテル類: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モノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエーテル、ブチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなど;
- アルキレングリコールジアルキルエーテル類:エチレングリコールジメチルエーテル(DME)、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ブチレングリコールジメチルエーテル、ブチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなど;
- エステル類:酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチルなど;
- ラクトン類: γ ブチロラクトン(GBL)など
- ケトン類:アセトン(ATN)、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなど;
- ヘテロ芳香族炭化水素:ピリジンなど
- 脂環式炭化水素:シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなど;
- ヘテロ脂環式化合物:ジオキサン、モルホリン、ピロリジンなど;
- スルフィド類:ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジ-n-プロピルスルフィド、ジイソプロピルスルフィドなど;
- 炭酸エステル類:エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネートなど;
- アルコール類:エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールなど;

このような有機溶媒にカチオン性基を導入する方法としては、以下の方法が挙げられる。

[0052] [化4]



[0053] (式中、Organic Solventは、上記の有機溶媒を示し、 R^a は、同一又は異なってアルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ポリエーテル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラールキル基、アルコキシアルキル基または複素環基を示し、3個の R^a のうちの2個は窒素原子と一緒になって5～8員環の置換されていてもよい含窒素複素環基を形成してもよい。Rは、水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を示す。Xは脱離基を示す。)

[0054] Rで表される置換基を有していてもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基などの炭素数1～3のアルキル基が例示され、該アルキル基は、フッ素原子、メキシ基、シアノ基などの基で置換されていてもよい。

[0055] Xは脱離基を表し、具体的には、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基などが挙げられる。

[0056] 好ましい1つの実施形態において、本発明は、低沸点、高揮発性の溶媒に4級アンモニウム基を導入して、イオン液体に導く。4級アンモニウム化は、上記のように、脱離基と第三級アミンを反応させて行っても良く、アミノ基を含む溶媒のアミノ基を四級化してもよい。

[0057] 上記のカチオン成分は、単一成分であってもよいが、2種以上の成分を組み合わせ使用しても良く、その配合比率は任意である。

[0058] 本発明で好適に使用できる有機アンモニウムイオンを例示すれば、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、テトラプロピルアンモニウム

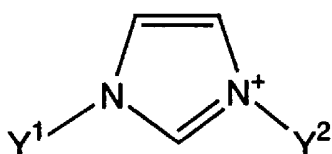
カチオン等の対称アンモニウムカチオン類；

エチルトリメチルアンモニウムカチオン、ビニルトリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルメチルアンモニウムカチオン、トリエチルプロピルアンモニウムカチオン、ジエチルジメチルアンモニウムカチオン、トリブチルエチルアンモニウムカチオン、トリエチルイソプロピルアンモニウムカチオン、N, N-ジメチルピロリジニウムカチオン、N-メチル-N-エチルピロリジニウムカチオン、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムカチオン、N-メチル-N-ブチルピロリジニウムカチオン、N-メチル-N-エチルピペリジニウムカチオン、N-メチル-N-プロピルピペリジニウムカチオン、N-メチル-N-ブチルピペリジニウムカチオン、トリエチルメトキシメチルアンモニウムカチオン、ジメチルエチルメトキシエチルアンモニウム、ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウム、ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウム、ジエチルメチルメトキシメチルアンモニウム等の最短の置換基の炭素数が最長の置換基の炭素数の50%以上100%未満である(以下擬対称ともいう。)アンモニウムカチオン類；

トリメチルプロピルアンモニウムカチオン、トリメチルイソプロピルアンモニウムカチオン、ブチルトリメチルアンモニウムカチオン、アリルトリメチルアンモニウムカチオン、ヘキシルトリメチルアンモニウムカチオン、オクチルトリメチルアンモニウムカチオン、ドデシルトリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルメトキシエトキシメチルアンモニウムカチオン、ジメチルジプロピルアンモニウムカチオン等の非対称アンモニウムカチオン類；
ヘキサメチルアンモニウムカチオン等の2価アンモニウムカチオン類
等を挙げることができる。

[0059] 本発明の好ましい1つの実施形態において、イオン液体のカチオンは、以下のものである：

[0060] [化5]



[0061] (式中、Y¹及びY²は、同一または異なって、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルまたはベンジルである。)

- [0062] Y¹がメチルでY²がエチルである上記化合物が好ましい。
- [0063] 本発明のイオン液体は、リチウム塩などの電解質の溶解性が高く、しかも不燃性、低粘性であり、リチウム二次電池などのリチウム電池や電気二重層キャパシタにおいて、電解液の溶媒として好適に使用することができる。
- [0064] 本発明のイオン液体は、リチウム二次電池、燃料電池、太陽電池、電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイス、化学反応の溶剤、潤滑油として適している。

実施例

- [0065] 以下、本発明を実施例に基づきより詳細に説明する。

[0066] 実施例1

(1) アニオンの合成

$[Z-BF_3]^- K^+$ (式中、Zは CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$, $CH_2=CH$, および $CF_2=CF$) で表される7種のアニオンのカリウム塩を文献の記載に従って合成した (S. Dar ses and G. Michaud, J.-P. Genet, Tetrahedron Lett., 1998, 39, 5045; G. A. Molander and M. R. Rivero, Org. Lett., 2002, 4, 107; G. A. Molander and M. R. Rivero, J. Org. Chem., 2002, 67, 8424; G. A. Molander and T. Ito, Org. Lett., 2001, 3, 393; G. A. Molander, C.-S. Yun, M. Ribagorda, B. Biolatto, J. Org. Chem., 2003, 68, 5534; H. J. Frohn and V. V. Bardin, Z. Anorg. Allg. Chem., 2001, 627, 2499; S. Dar ses and J.-P. Genet, Eur. J. Org. Chem., 2003, 35, 4313.)。

[0067] (2) カチオンの合成

1-メチル-3-エチルイミダゾリウムクロライド(EMI⁺Cl⁻)をN-メチルイミダゾールとエチルクロライドをオートクレーブ中で反応させることによって合成し、溶媒や未反応物を減圧留去した後に得られる白色固体を酢酸エチルに極性の異なる種々の溶媒を混合したものから再結晶にて精製した。

[0068] (3) イオン液体の合成

EMI-Cl と合成したカリウム塩を無水アセトン中で12時間攪拌混合し、PTFE製メンブランフィルターにて副生するKClを除去した後減圧しアセトンを除く事によって所望のイオン液体を得た。これをさらにジクロロメタンに溶解させ、析出するKCl固体をマイクロフィルターにて除去して純度を高めた。

[0069] 得られたイオン液体の物性値を以下に示す。

1-Ethyl-3-methylimidazolium methyltrifluoroborate (EMI[CH₃BF₃]⁻, 1). Yield 96%, slight pale yellow liquids. ¹H NMR: δ = -0.44 (s, 3H), 1.54 (t, J = 7.4Hz, 3H), 4.04 (s, 3H), 4.39 (q, J = 7.3Hz, 2H), 7.75 (s, 1H), 7.83 (s, 1H), 9.48 ppm (s, 1H); ¹⁹F NMR: δ = 132.4 ppm (q, ¹J (B,F) = 60.92 Hz); ¹¹B NMR: δ = 5.94 ppm (q, ¹J (B,F) = 61.59 Hz); FAB-MS, m/z (%): 111 (100) [EMI]⁺, 83 (100) [CH₃BF₃]⁻; elemental analysis calcd. for C₇H₁₄BF₃N₂ (%): C 43.34, H 7.27, N 14.44; found: C 44.14, H 7.07, N 14.14.

1-Ethyl-3-methylimidazolium ethyltrifluoroborate (EMI[C₂H₅BF₃]⁻, 2). Yield 96%, slight pale yellow liquids. ¹H NMR: δ = 0.11 (s, 2H), 0.78 (t, J = 6.8Hz, 3H), 1.53 (t, J = 7.4Hz, 3H), 4.05 (s, 3H), 4.40 (q, J = 7.3Hz, 2H), 7.78 (s, 1H), 7.88 (s, 1H), 9.61 ppm (s, 1H); ¹⁹F NMR: δ = -139.8 ppm (q, ¹J (B,F) = 62.0 Hz); ¹¹B NMR: δ = 6.12 ppm (q, ¹J (B,F) = 63.8 Hz); FAB-MS, m/z (%): 111 (100) [EMI]⁺, 97 (100) [C₂H₅BF₃]⁻; elemental analysis calcd. for C₈H₁₆BF₃N₂ (%): C 46.19, H 7.75, N 13.47; found: C 46.55, H 7.60, N 14.17.

1-Ethyl-3-methylimidazolium n-propyltrifluoroborate (EMI[n-C₃H₇BF₃]⁻, 3). Yield 97%, slight pale yellow liquids. ¹H NMR: δ = 0.15 (s, 2H), 0.86 (t, J = 7.2Hz, 3H), 1.29 (m, 2H), 1.54 (t, J = 7.4Hz, 3H), 4.03 (s, 3H), 4.38 (q, J = 7.3Hz, 2H), 7.72 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 9.30 ppm (s, 1H); ¹⁹F NMR: δ = -137.8 ppm (q, ¹J (B,F) = 58.91 Hz); ¹¹B NMR: δ = 6.12 ppm (q, ¹J (B,F) = 62.57Hz); FAB-MS, m/z (%): 111 (100) [EMI]⁺, 111 (100) [n-C₃H₇BF₃]⁻; elemental analysis calcd. for C₉H₁₈BF₃N₂ (%): C 48.68, H 8.17, N 12.62; found: C 48.44, H 8.06, N 12.79.

1-Ethyl-3-methylimidazolium n-butyltrifluoroborate (EMI[n-C₄H₉BF₃]⁻, 4). Yield 97%, slight pale yellow liquids. ¹H NMR: δ = 0.15 (s, 2H), 0.83 (br s, 3H), 1.26 (m, 4H), 1.54 (t, J = 7.4Hz, 3H), 4.04 (s, 3H), 4.38 (q, J = 7.3Hz, 2H), 7.72 (s,

1H), 7.80 (s, 1H), 9.36 ppm (s, 1H); ^{19}F NMR: $\delta = -137.8$ ppm (q, $^1\text{J}(\text{B},\text{F}) = 60.0$ Hz); ^{11}B NMR: $\delta = 5.98$ ppm (q, $^1\text{J}(\text{B},\text{F}) = 63.5$ Hz); FAB-MS, m/z (%): 111 (100) [EMI] $^+$, 125 (100) [n-C $_4$ H $_9$ BF $_3$] $^-$; elemental analysis calcd. for C $_{10}$ H $_{22}$ BF $_3$ N $_2$ (%): C 50.87, H 8.54, N 11.87; found: C 51.11, H 8.58, N 12.00.

1-Ethyl-3-methylimidazolium n-pentyltrifluoroborate (EMI[n-C $_5$ H $_{11}$ BF $_3$], 5). Yield 98 %, slight pale yellow liquids. ^1H NMR: $\delta = 0.144$ (s, 2H), 0.84 (t, J = 7.4Hz, 3H), 1.25 (br s, 3 \times 2H), 1.54 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 4.03 (s, 3H), 4.38 (q, J = 7.3Hz, 2H), 7.72 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 9.23 ppm (s, 1H); ^{19}F NMR: $\delta = -137.8$ ppm (br s); ^{11}B NMR: $\delta = 5.99$ ppm (q, $^1\text{J}(\text{B},\text{F}) = 63.3$ Hz); FAB-MS, m/z (%): 111 (100) [EMI] $^+$, 139 (100) [n-C $_5$ H $_{11}$ BF $_3$] $^-$; elemental analysis calcd. for C $_{11}$ H $_{22}$ BF $_3$ N $_2$ (%): C 52.82, H 8.87, N 11.20; found: C 52.53, H 8.64, N 11.16.

1-Ethyl-3-methylimidazolium vinyltrifluoroborate (EMI[CH $_2$ =CHBF $_3$], 6). Yield 95%, slight pale yellow liquids. ^1H NMR: $\delta = 1.54$ (t, J = 7.4Hz, 3H), 4.05 (s, 3H), 4.42 (q, J = 7.3Hz, 2H), 5.11 (br s, 1H), 5.25 (br s, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.87 (s, 1H), 9.65 ppm (s, 1H). ^{19}F NMR: $\delta = -140.2$ ppm (q, $^1\text{J}(\text{B},\text{F}) = 53.96$ Hz, 3F; BF $_3$). ^{11}B NMR: $\delta = 3.22$ ppm (q, $^1\text{J}(\text{B},\text{F}) = 54.42$ Hz, BF $_3$). FAB-MS, m/z (%): 111 (100) [EMI] $^+$, 95 (100) [CH $_2$ =CHBF $_3$] $^-$. elemental analysis calcd. For C $_8$ H $_{14}$ BF $_3$ N $_2$ (%): C 46.64, H 6.85, N 13.60; found: C 47.14, H 6.84, N 13.70.

1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluorovinyltrifluoroborate (EMI[CF $_2$ =CFBF $_3$], 7). Yield 96%, slight pale yellow liquids. ^1H NMR: $\delta = 1.57$ (t, J = 7.4 Hz, 3H), 4.04 (s, 3H), 4.38 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 7.68 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 8.97 ppm (s, 1H); ^{19}F NMR: $\delta = -103.2$ ppm (br s, 1F), 125.3 (m, 1F), 143.0 (q, $^1\text{J}(\text{B},\text{F}) = 39$ Hz, 3F), 194.2 ppm (br s, 1F); ^{11}B NMR: $\delta = 1.31$ ppm (qdd, $^1\text{J}(\text{B},\text{F}) = 40$ Hz, $^2\text{J}(\text{B},\text{F}-1) = 24$ Hz, $^3\text{J}(\text{B},\text{trans-F}-2) = 7$ Hz); FAB-MS, m/z (%): 111 (100) [EMI] $^+$, 149 (100) [CF $_2$ =CFBF $_3$] $^-$; elemental analysis calcd. for C $_8$ H $_{11}$ BF $_6$ N $_2$ (%): C 36.96, H 4.26, N

10.77; found: C 36.81, H 4.08, N 10.84.

[0070] さらに、上記化合物の物性値を以下に示す。

[0071] [表1]

Salts	$T_g/$ °C	$T_c/$ °C	$T_m/$ °C	$T_d/$ °C	$d/$ g mL ⁻¹	$\eta/$ cP	$\kappa/$ mScm ⁻¹
1	-93			272	1.15	47	9.0
2	-89			258	1.13	72	6.3
3	-87	-49	-14	281	1.11	52	5.7
4	-85	-29	-9	249	1.082	83	3.2
5			16	292	1.065	88	2.7
6	-106			227	1.16	41	10.5
7	-111			242	1.35	16	17.7
EMI[BF ₄] ^b	-93	-60	15	420	1.28	42	13.6

[0072] 表1中において、d, 25°Cでの密度; T_g , ガラス転移温度; T_c , 結晶化温度; T_m , 融点; η , 25°Cでの粘度; κ , 25°Cでの導電率を各々示す。

[0073] 以上の結果から、本発明のイオン液体は、低融点、高導電率及び低粘度特性を有し、電気化学デバイス及び有機反応の溶媒として優れた性質を有することが明らかになった。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明のイオン液体は、リチウム塩などの電解質の溶解性が高く、しかも不燃性、低粘性であり、リチウム二次電池などのリチウム電池や電気二重層キャパシタにおいて、電解液の溶媒として好適に使用することができる。

[0075] 本発明のイオン液体は、リチウム二次電池、燃料電池、太陽電池、電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイス、化学反応の溶剤、潤滑油として適している。

請求の範囲

- [1] $[Z-BF_3]^-$ (式中、Zはアルキル基、アルケニル基またはフルオロアルケニル基を示す)
で表される少なくとも1種のアニオンと少なくとも1種の有機オニウムイオンからなるイオン液体。
- [2] Zが $C_1 \sim C_5$ のアルキル基、ビニル基またパーフルオロビニル基である請求項1に記載のイオン液体。
- [3] カチオンが1-メチル-3-エチルイミダゾリウムカチオンである請求項1または2に記載のイオン液体。
- [4] 請求項1～3のいずれかに記載のイオン液体を含む電気二重層キャパシタ。
- [5] 請求項1～3のいずれかに記載のイオン液体を含む、リチウム電池。
- [6] $[Z-BF_3]^-$ (式中、Zはアルキル基、またはアルケニル基($CH_2=CH$)またはパーフルオロアルケニル基($CF_2=CF$)を示す)で表される少なくとも1種のアニオンをアニオン成分として含む化合物と少なくとも1種の有機オニウム化合物を含む化合物を混合することを特徴とするイオン液体の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F5/02 (2006.01), **H01G9/038** (2006.01), **H01M8/02** (2006.01), **H01M10/40** (2006.01)

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)
C07F5/02, H01G9/038, H01M8/02, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-63934 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 February, 2002 (28.02.02), Claims 1 to 5; table 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2002-305024 A (Merck Patent GmbH.), 18 October, 2002 (18.10.02), Claim 1; Par. No. [0016]; example 1 & US 2002/160261 A1 & EP 1229038 A1 & DE 10103189 A1 & BR 200169 A & CN 1367174 A & CA 2368990 A	1-6
A	JP 2003-132945 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 May, 2003 (09.05.03), Claims 1 to 4; Par. No. [0024] & US 2002/172865 A1 & EP 1239495 A1	1-6

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
16 February, 2006 (16.02.06)

Date of mailing of the international search report
28 February, 2006 (28.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021473

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2005/63773 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY), 14 July, 2005 (14.07.05), Claims 1 to 9 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07F5/02 (2006.01), H01G9/038 (2006.01), H01M8/02 (2006.01), H01M10/40 (2006.01)									
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07F 5/02, H01G 9/038, H01M 8/02, H01M 10/40									
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国实用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開实用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国实用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録实用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>		日本国实用新案公報	1922-1996年	日本国公開实用新案公報	1971-2006年	日本国实用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録实用新案公報	1994-2006年
日本国实用新案公報	1922-1996年								
日本国公開实用新案公報	1971-2006年								
日本国实用新案登録公報	1996-2006年								
日本国登録实用新案公報	1994-2006年								
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN), REGISTRY (STN)									
C. 関連すると認められる文献									
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号							
A	JP 2002-63934 A (三菱化学株式会社) 2002. 02. 28, 請求項 1-5, 表 1 (ファミリーなし)	1-6							
A	JP 2002-305024 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフトング) 2002. 10. 18, 請求項 1, 【0016】, 実施例 1 & US 2002/160261 A1 & EP 1229038 A1 & DE 10103189 A1 & BR 200169 A & CN 1367174 A & CA 2368990 A	1-6							
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。							
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献							
国際調査を完了した日 16. 02. 2006	国際調査報告の発送日 28. 02. 2006								
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 山本 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 2935							

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-132945 A (旭硝子株式会社) 2003.05.09, 請求項 1-4, 【0024】 & US 2002/172865 A1 & EP 1239495 A1	1-6
P, A	WO 2005/63773 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2005.07.14, 請求項 1-9 (ファミリーなし)	1-6