

(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2017-511310

(P2017-511310A)

(43) 公表日 平成29年4月20日 (2017.4.20)

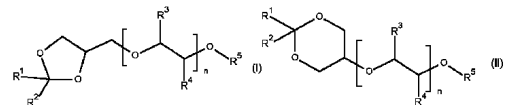
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 7 D 317/22 (2006.01)</b>	C O 7 D 317/22 C S P	4 C O 2 2
<b>C O 8 G 65/329 (2006.01)</b>	C O 8 G 65/329	4 J O O 5
<b>C O 7 D 319/06 (2006.01)</b>	C O 7 D 319/06	5 H O 2 9
<b>H O 1 M 10/0569 (2010.01)</b>	H O 1 M 10/0569	
<b>H O 1 M 10/052 (2010.01)</b>	H O 1 M 10/052	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)		

(21) 出願番号	特願2016-558106 (P2016-558106)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成27年3月12日 (2015.3.12)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(85) 翻訳文提出日	平成28年11月16日 (2016.11.16)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/055150		B A S F S E
(87) 国際公開番号	W02015/140032		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成27年9月24日 (2015.9.24)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	14160625.1	(74) 代理人	100114890
(32) 優先日	平成26年3月19日 (2014.3.19)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100116403
			弁理士 前川 純一
		(74) 代理人	100135633
			弁理士 二宮 浩康
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 グリセリンアセタールポリエーテル及びリチウム電池におけるその使用

## (57) 【要約】

一般式 I 又は II (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $n$  は、明細書に記載した意味を有する) のグリセリンアセタールポリエーテルは、リチウム電池、殊にリチウム硫黄電池中での電解質溶媒として適する。そのヒドロキシル含分は、好適には 0.2 質量% 未満である。グリセリンアセタールポリエーテルの製造方法において、グリセリンアセタールポリエーテルアルコールを、アルカリ土類金属酸化物の存在下で、 $C_1 \sim C_{18}$  のモノ若しくはジアルキルスルフェート又は  $C_1 \sim C_{18}$  のモノ若しくはジアルキルスルホネートと反応させる。

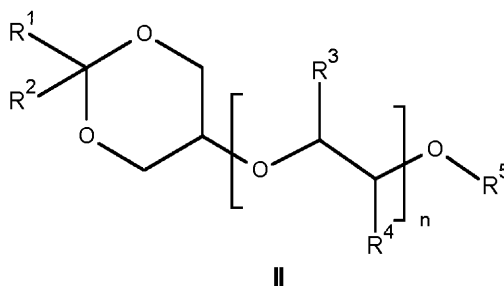
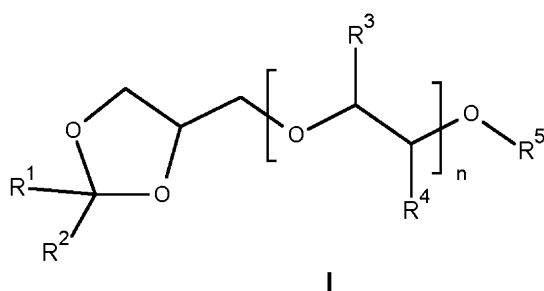


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式 I 又は II :

## 【化 1】



10

(上記式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、互いに独立して、H 又は  $C_1 \sim C_4$  アルキルであるか、又は  $R^1$  及び  $R^2$  は、一緒になって  $C_3 \sim C_5$  アルキレンを意味し、 $R^3$  及び  $R^4$  は、互いに独立して、H 又は  $C_1 \sim C_4$  アルキルであり、 $R^5$  は  $C_1 \sim C_{12}$  アルキルであり、かつ  $n$  は 2 ~ 18 の整数を意味する)

のグリセリンアセタールポリエーテルであって、0.2 質量%未満のヒドロキシル含分を有する、前記グリセリンアセタールポリエーテル。

## 【請求項 2】

20

請求項 1 に記載のグリセリンアセタールポリエーテルであって、 $R^1$  及び  $R^2$  がそれぞれ H である前記グリセリンアセタールポリエーテル。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の化合物であって、 $R^3$  及び  $R^4$  が、互いに独立して、H 及びメチルから選択される前記化合物。

## 【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか一項に記載の化合物であって、 $R^3$  及び  $R^4$  がそれぞれ H である前記化合物。

## 【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか一項に記載の化合物であって、 $R^5$  がメチルである前記化合物。

30

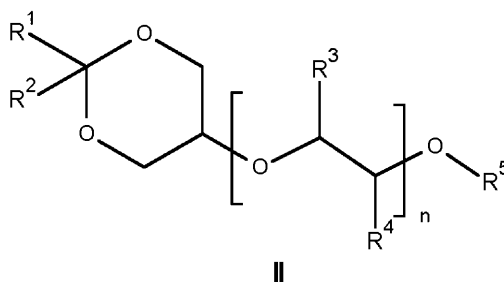
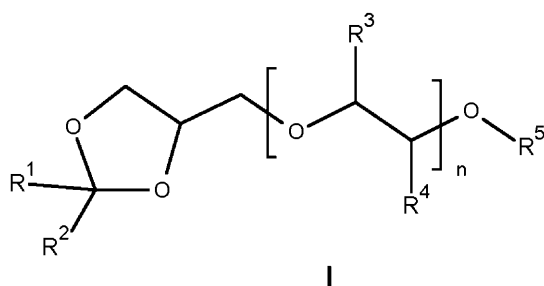
## 【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の化合物であって、 $n$  が 2 ~ 18 の整数を意味する前記化合物。

## 【請求項 7】

式 I 及び / 又は II :

## 【化 2】



40

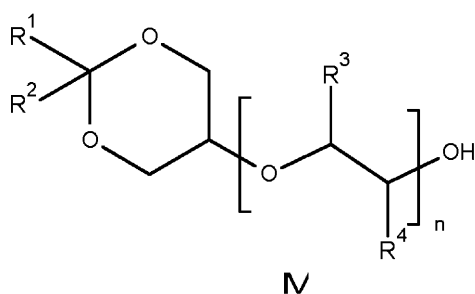
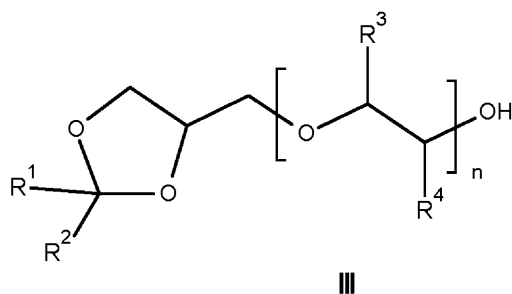
(上記式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、互いに独立して、H 又は  $C_1 \sim C_4$  アルキルであるか、又は  $R^1$  及び  $R^2$  は、一緒になって  $C_3 \sim C_5$  アルキレンを意味し、 $R^3$  及び  $R^4$  は、互いに独立して、H 又は  $C_1 \sim C_4$  アルキルであり、 $R^5$  は  $C_1 \sim C_{12}$  アルキルであり、かつ  $n$  は 2 ~ 18 の整数を意味する)

50

のグリセリンアセタールポリエーテルを製造する方法であって、

以下の一般式ⅢⅢⅢ及び／又はⅣⅣⅣ：

【化 3】



10

(上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は先に記載した意味を有する)

のアルコールを、アルカリ土類金属酸化物の存在下で、 $C_1 \sim C_{18}$ のモノ若しくはジアルキルスルフェート、又は $C_1 \sim C_{18}$ のモノ若しくはジアルキルスルホネートと反応させる前記方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法であって、極性非プロトン性溶媒から選択される反応溶媒中で反応を行う前記方法。

【請求項 9】

請求項 7 又は 8 に記載の方法であって、反応溶媒が環状エーテルから選択される前記方法。

20

【請求項 10】

請求項 7 から 9 までのいずれか一項に記載の方法であって、反応溶媒が、オキシラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、及びクラウンエーテルから選択される前記方法。

【請求項 11】

請求項 7 から 10 までのいずれか一項に記載の方法であって、アルキル化剤が $C_1 \sim C_{18}$ ジアルキルスルフェートから選択される前記方法。

【請求項 12】

請求項 7 から 11 までのいずれか一項に記載の方法であって、アルカリ土類金属酸化物が、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、及び $BaO$ から選択される前記方法。

30

【請求項 13】

請求項 1 から 6 までのいずれか一項に記載のグリセリンアセタールポリエーテルの使用であって、リチウム電池、殊にリチウム硫黄電池中での電解質溶媒としての前記使用。

【請求項 14】

請求項 1 から 6 までのいずれか一項に記載のグリセリンアセタールポリエーテルを電解質溶媒として含むリチウム電池、殊にリチウム硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、グリセリンアセタールポリエーテル（グリセリルアセタールポリエーテル）、その製造方法、グリセリンアセタールポリエーテルを溶媒として含有するリチウム電池、殊にリチウム硫黄電池、並びにリチウム電池中でのグリセリンアセタールポリエーテルの溶媒としての使用に関する。

【0002】

モバイル化していく社会において、モバイル電子機器は、ますます重要な役割を常にかけている。よって、何年も前から、バッテリー、殊に再充電可能なバッテリー（いわゆる二次バッテリー又は蓄電池）が、ほぼ全ての生活領域で使用されている。二次バッテリーについて、今日では、その電氣的及び機械的特性に関して、複合的な需要の側面がある。例えば、

50

エレクトロニクス産業では、長寿命を達成するために、高容量及び高いサイクル安定性を有し、新たな、小型で、軽量の二次電池及び／又は二次バッテリーが求められている。さらに、高い信頼性及び効率を保证するために、温度感受性及び自己放電率が僅かであるべきである。同時に、使用時の高い安全基準が求められる。

#### 【 0 0 0 3 】

アノード原料としての金属リチウムは、その他金属と比較して金属リチウムの等価質量が低いこと、及びそれに伴い比電荷が高いことに基づいて使用されている。単体硫黄の産出の豊富さ、及びそれに伴う低コストを基盤として、リチウム硫黄電池は、リチウム電池の好ましいさらなる発展形である。単体硫黄はそれ自体が絶縁体であるため、硫黄を基礎とするカソード原料においては、例えば、導電性カーボンブラック又は金属粒子のような導電性添加剤と一緒に使用される。両極は、液体の電解質を使用することで、又は固体の電解質を使用することでも、リチウム電池中で相互に接続される。

10

#### 【 0 0 0 4 】

電解質及び電極原料の電気化学的及び化学的な相互安定性は、非水性の非プロトン性電解質を使用することでしか達成されない。誘電率は、プロトン性溶媒の場合よりも最大で2桁小さい。この理由から、電解質の導電性を上げるために導電性塩の添加が必要とされており、導電性塩は、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、又は $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ である。

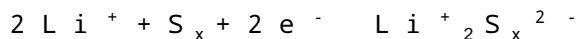
#### 【 0 0 0 5 】

硫黄の完全な還元から出発して硫化リチウムを生成すると、リチウム硫黄電池において、 $1675 \text{ Ah/kg}$ の比容量及び $2500 \text{ Wh/kg}$ のエネルギー密度が予測できる。

20

#### 【 0 0 0 6 】

カソードにおける化学反応は、簡略化すると以下：



のように表され、ここで放電プロセスが進むにつれて、形成された多硫化物アニオン中の硫黄原子数は減少する。

#### 【 0 0 0 7 】

形成された多硫化物は、溶液に入れて、そのまま保持する必要がある、それによってカソードのパッシベーション（不動態化）が防止され、さらなる還元のための単体硫黄が入手可能になる。

30

#### 【 0 0 0 8 】

リチウム硫黄電池のアノードは、従来のリチウム電池のように金属リチウムから成る。従って、理想的な溶媒は、多硫化リチウム及びリチウムアノードに対して化学的に不活性で、多硫化物の高い溶解能力及び低い粘度を有するべきである。

#### 【 0 0 0 9 】

C. Barchaszらの、*Electrochim. Acta*, 2013, 89, 737~743には、溶媒の組成に応じた、リチウム硫黄電池の電気化学的な性能に対する電解質の効果が記載されている。溶媒としては、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、2-エトキシエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、及びポリエチレングリコールジメチルエーテルが使用され、荷電容量、誘電率、及び粘度が特定されている。ジエチレングリコールジブチルエーテルは、リチウム硫黄電池中で使用するには導電性が十分ではなく、ポリエチレングリコールジメチルエーテルは、過度に高い粘度を有する。2-エトキシエチルエーテル及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルが多硫化物を溶解させるのに最適な能力を有すると認められる。1,3-ジオキソラン及び1,2-ジメトキシエタンの混合物は、高いイオン溶解度を示すものの、市販で使用するには、低い沸点（75 及び／又は85）及びそれによりもたらされる容易な引火性が妨げとなる。

40

#### 【 0 0 1 0 】

特開平10-251400号公報には、1,2-グリセリルカーボネートを末端基として有するポリオキシエチレングリコールの合成、及び当該化合物の高い誘電率を基礎とす

50

るリチウムイオン電池における溶媒としてのその使用が記載されている。化合物の合成は、グリシジルエーテルから出発して、過剰のジエチルカーボネートと反応させることで行われる。

【0011】

本発明には、リチウム電池、殊にリチウム硫黄電池中の溶媒として適する原料を提供するという課題がある。原料は、高い沸点、高い引火点、高いイオン導電性及びイオン溶解度、金属リチウム及び遊離基である硫黄アニオンに対する不活性、多硫化リチウムの溶解能力、及び適切な粘度において優れているべきである。

【0012】

原料の製造は、容易に入手可能な出発物質及び試薬を使用する点、並びに複雑な後精製法を回避する点で優れているべきである。さらに、原料は、経済的に、かつとりわけ再生産可能な品質で製造されるべきである。

【0013】

グリセリンアセタールポリエーテル（グリセリルアセタールポリエーテル）は、それ自体が公知である。例えばEP55818には、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物の存在下で、三価又は多価のアルコールをアルキレンオキシドと反応させる、ポリアルキレンオキシドブロック共重合体の製造方法が記載されている。少なくとも2つのヒドロキシル基が、中間段階において、アセタール又はケタールとして保護されて存在する。目的化合物は、アセタール及び/又はケタールの酸加水分解後に得られ、界面活性剤、乳化剤、解乳化剤、分散剤又は湿潤剤として適用される。末端のヒドロキシル基のブロックは、相間移動触媒及び炭酸ナトリウムの存在下で、アルキルハロゲン化物を使用して置換反応させることで、又はモノイソシアネートを添加して付加反応させることで行うことができる。

【0014】

WO2010/141069A2には、単分散のポリエチレン-脂質共役物の合成が記載されている。この合成は、片側を保護した反応性ポリエチレングリコールオリゴマーと保護されたグリセリン誘導体との反応を含む。共役物は薬学製剤において適用される。

【0015】

US4,994,626には、最大35の温度において、アルカリ金属水酸化物の存在下で、ポリエーテルポリオールをジメチルスルフェートでメチル化する方法が記載されている。ヒドロキシル末端基のブロックは、最大97.6%で実施されている。

【0016】

アルキル化剤としてジメチルスルフェートを使用してアルコールをエーテル化するためのさらなる方法は、S. Peturssonらの、Science of Synthesis 2008, 37, 850、及びA. Merzの、Angew. Chem. 1973, 85, 868に記載されている。どちらの刊行物でも、アルカリ金属塩基及び相間移動触媒の存在下で前記のエーテル化が実施される。後処理の間に、使用した過剰のアルコール及び形成された副生成物を、さらなる精製工程で除去する必要がある。

【0017】

特開平10-095748号公報には、塩基としてのアルカリ土類金属酸化物の存在下で、ポリアルコキシレン脂肪酸エステルを合成することが記載されている。生成物の後精製は、イオン交換体を使用して、コストの高い方法で行われる。

【0018】

リチウム電池における使用に適合させるために、溶媒は、可能な限り低いヒドロキシル含分を有する必要がある。グリセリンアセタールポリエーテルを製造する公知の方法には、この要求が満たされていない。

【0019】

上記の課題が、驚くべきことに、0.2質量%未満のヒドロキシル含分を特徴とする、以下の一般式I及び/又はII：

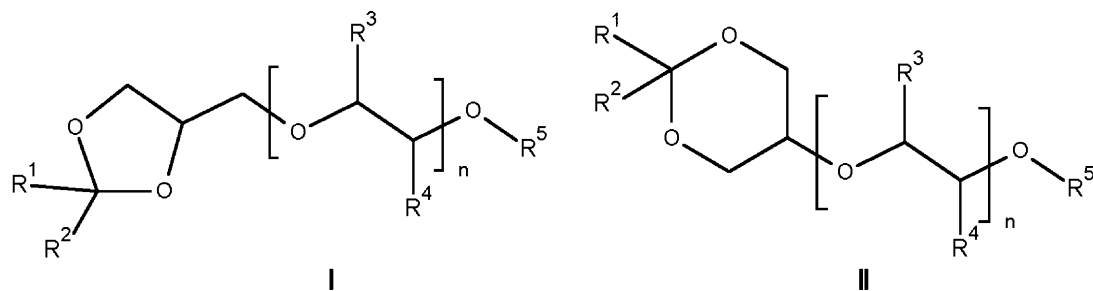
10

20

30

40

## 【化 1】



10

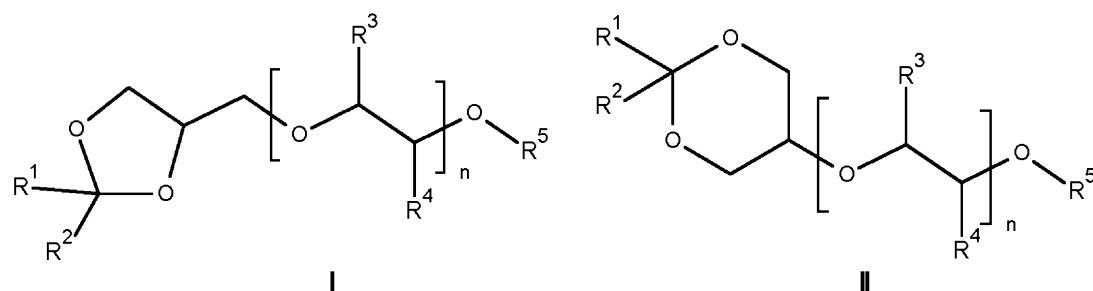
(上記式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、互いに独立して、H 又は  $C_1 \sim C_4$  アルキルであるか、又は  $R^1$  及び  $R^2$  は、一緒になって  $C_3 \sim C_5$  アルキレンを意味し、 $R^3$  及び  $R^4$  は、互いに独立して、H 又は  $C_1 \sim C_4$  アルキルであり、 $R^5$  は  $C_1 \sim C_{18}$  アルキルであり、かつ  $n$  は 2 ~ 18 の整数を意味する)

のグリセリンアセタールポリエーテルによって解決されることが判明した。

## 【0020】

さらに、本発明は、以下の一般式 I 及び / 又は II :

## 【化 2】



20

(上記式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、互いに独立して、H 又は  $C_1 \sim C_4$  アルキルであるか、又は  $R^1$  及び  $R^2$  は、一緒になって  $C_3 \sim C_5$  アルキレンを意味し、 $R^3$  及び  $R^4$  は、互いに独立して、H 又は  $C_1 \sim C_4$  アルキルであり、 $R^5$  は  $C_1 \sim C_{18}$  アルキルであり、かつ  $n$  は 2 ~ 18 の整数を意味する)

30

のグリセリンアセタールポリエーテルを、リチウム電池、殊にリチウム硫黄電池中の溶媒として使用することに関する。

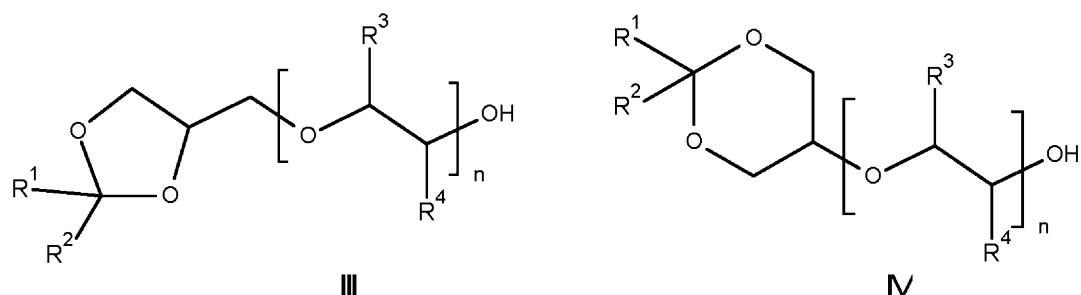
## 【0021】

さらに、本発明は、一般式 I 及び / 又は II のグリセリンアセタールポリエーテルを溶媒として含有するリチウム電池、殊にリチウム硫黄電池に関する。

## 【0022】

さらに、本発明は、以下の式 III 及び / 又は IV :

## 【化 3】



40

(上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は先に記載した意味を有する)

のアルコールを、アルカリ土類金属酸化物の存在下でアルキルスルフェート又はアルキル

50

スルホネートと反応させることで、一般式 I 及び / 又は I I のグリセリンアセタールポリエーテルを製造する方法に関する。

【 0 0 2 3 】

本発明によるグリセリンアセタールポリエーテルは、式 I の 1, 2 - アセタール若しくは式 I I の 1, 3 - アセタールとして、又はそれらの混合物として存在する。式 I の 1, 2 - アセタール及び式 I I の 1, 3 - アセタールの混合物は、本発明の好ましい実施形態である。混合物中では、式 I のグリセリンアセタールポリエーテル及び式 I I のグリセリンアセタールポリエーテルが、例えば 1 : 99 ~ 99 : 1、好適には 10 : 90 ~ 90 : 10 の質量比で存在することができる。

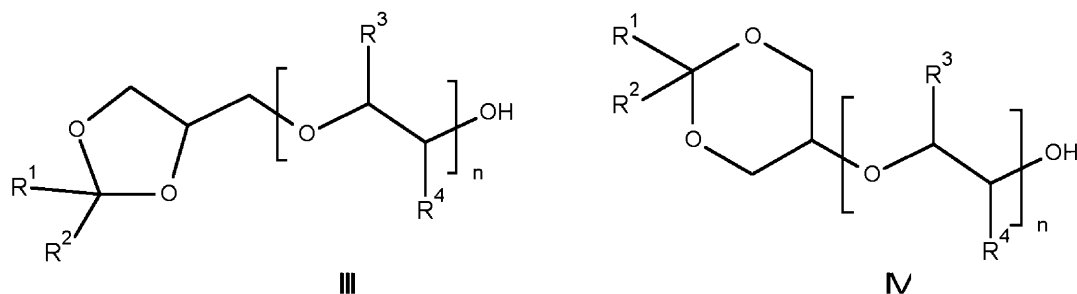
【 0 0 2 4 】

前記の基  $R^1$  及び  $R^2$  は、水素原子又は  $C_1 \sim C_4$  アルキルである。あるいは、 $R^1$  及び  $R^2$  は、一緒になって  $C_3 \sim C_5$  アルキレンを意味し得る。ここでアルキルは、殊に、メチル、エチル、 $n$  - プロピル、1 - メチルエチル、 $n$  - ブチル、1 - メチルプロピル、2 - メチルプロピル、1, 1 - ジメチルエチルを意味する。 $R^1$  及び  $R^2$  が、一緒になって  $C_3 \sim C_5$  アルキレンを意味する場合、この  $C_3 \sim C_5$  アルキレンが結合している炭素原子と一緒に、スピロ結合されたシクロブタン環、シクロペンタン環、若しくはシクロヘキサン環を形成する。

【 0 0 2 5 】

さらに、本発明は、以下の式 I I I 及び / 又は I V :

【 化 4 】



(上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は先に記載した意味を有する) のアルコールを、アルカリ土類金属酸化物の存在下でアルキルスルフェート又はアルキルスルホネートと反応させることで、一般式 I 及び / 又は I I のグリセリンアセタールポリエーテルを製造する方法に関する。

【 0 0 2 6 】

$R^1$  及び  $R^2$  は、好適にはそれぞれ水素又はメチル、殊に水素である。

【 0 0 2 7 】

$R^3$  及び  $R^4$  は、互いに独立して、H又は  $C_1 \sim C_4$  アルキルである。ここでアルキルは、殊に、メチル、エチル、 $n$  - プロピル、1 - メチルエチル、 $n$  - ブチル、1 - メチルプロピル、2 - メチルプロピル、1, 1 - ジメチルエチルを意味する。 $R^3$  及び  $R^4$  は、好適にはそれぞれ水素又はメチル、殊に水素である。

【 0 0 2 8 】

$R^5$  は  $C_1 \sim C_{18}$  アルキルである。ここでアルキルは、殊に、メチル、エチル、 $n$  - プロピル、1 - メチルエチル、 $n$  - ブチル、1 - メチル - プロピル、2 - メチルプロピル、1, 1 - ジメチルエチル、 $n$  - ペンチル、1 - メチルブチル、2 - メチルブチル、3 - メチルブチル、2, 2 - ジ - メチルプロピル、1 - エチルプロピル、 $n$  - ヘキシル、1, 1 - ジメチルプロピル、1, 2 - ジメチルプロピル、1 - メチルペンチル、2 - メチルペンチル、3 - メチルペンチル、4 - メチルペンチル、1, 1 - ジメチルブチル、1, 2 - ジメチルブチル、1, 3 - ジメチルブチル、2, 2 - ジメチルブチル、2, 3 - ジメチルブチル、3, 3 - ジメチルブチル、1 - エチルブチル、2 - エチルブチル、1, 1, 2 - トリメチルプロピル、1, 2, 2 - トリメチルプロピル、1 - エチル - 1 - メチルプロピル

ル、及び 1 - エチル - 2 - メチルプロピル；並びに n - ヘプチル、n - オクチル、n - ノニル、及び n - デシル、n - ドデシル、並びに 1 つ又は複数に枝分かれしたそれらの類似体を意味する。R<sup>5</sup> は、好適には C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、殊に C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル、特に好ましくはメチルである。

【0029】

繰り返し単位数 n は、2 ~ 18、好適には 3 ~ 12 で変化し得る。この範囲において、化合物の粘度及び揮発性が、リチウム電池において目指される使用目的にとって有利であると判明した。

【0030】

本発明によるグリセリンアセタールポリエーテルは、殊に 0.2 質量%未満のヒドロキシル含分であるという特徴を有する。ここで「ヒドロキシル含分」という用語は、合計のヒドロキシル含分を意味するものと理解される。つまり、グリセリンアセタールポリエーテルの合計質量を基準とする、グリセリンアセタールポリエーテル及び存在する残留水におけるエーテル化していないヒドロキシル基の合計である。

10

【0031】

ヒドロキシル含分は、カール・フィッシャー滴定によって適切に特定できる（J. P. Kosonenらの、Int. J. Polym. Anal. Character. 1998, 4, 283 ~ 293）、又は代替的に質量スペクトル分光法による分析で算出することができる。

【0032】

カール・フィッシャー滴定の場合、遊離したヒドロキシル基が、メタノールの存在下でまずメトキシル化される（1）。その際に放出される水量（使用されるヒドロキシル基の量と等モルである）を最終的にカール・フィッシャー滴定で特定する（2）。

20



【0033】

カール・フィッシャー滴定による水の測定は、ヨウ素及び二酸化硫黄を、水の存在下だけで反応させて、ヨウ化物及びスルフェートにすることの観察を基本とする。その際、通常のカール・フィッシャー滴定において、水は分析される物質に由来する。本発明の場合は、ヒドロキシル基とメタノールとの反応の縮合物として水が生じる。このようにして、水含分を特定することで化合物のヒドロキシル含分を算出することができる。

30

【0034】

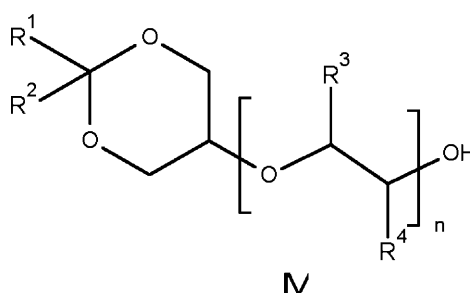
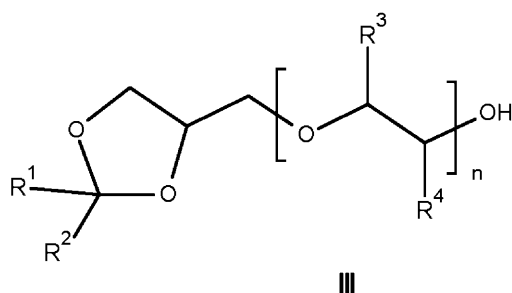
リチウム電池におけるグリセリンアセタールポリエーテルの使用について、出発原料の末端ヒドロキシル基をできる限りブロックすることが目指される。なぜならば、遊離したヒドロキシル基は、溶媒と反応することでリチウム電極の損傷をもたらす恐れがあるからである。

【0035】

よって、本発明は、低いヒドロキシル含分を有する反応生成物を導く、一般式 I 及び / 又は II のグリセリンアセタールポリエーテルの製造方法にも関する。本方法では、以下の式 III 及び / 又は IV :

40

【化 5】



50



(上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、先に記載した意味を有する)のアルコールと、アルキルスルフェート又はアルキルスルホネートとの、アルカリ土類金属酸化物の存在下での反応が利用される。

【0036】

本発明によると、アルキル化剤として、モノ若しくはジアルキルスルフェート、又はモノ若しくはジアルキルスルホネートが使用される。好ましくは、式 $R^5_2(SO_4)$ のジアルキルスルフェートが使用され、ここで $R^5$ は先に記載した意味を有する。短鎖ジアルキルスルフェートが殊に好ましく、殊にジメチルスルフェートが好ましい。

【0037】

本発明による方法で使用する塩基は、アルカリ土類金属酸化物の群から選択することができ、例えばBaO、MgO、CaO、又はSrOである。本発明による方法での使用にとっては、酸化バリウムが特に好ましい。

10

【0038】

グリセリンアセタールポリエーテルを製造するための本発明による方法は、一般に反応溶媒中で行われる。反応溶媒は、好ましくは極性非プロトン性溶媒から選択されている。それらは、殊に環状エーテルであることが好ましく、環状エーテルは、例えば、オキシラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、又はクラウンエーテルである。殊に1,3-ジオキソランが、本発明による方法における反応溶媒として素晴らしい適性を有する。反応終了後、形成されたアルカリ土類金属硫酸塩及び/又はアルカリ土類金属スルホン酸塩、及び反応溶媒は、通例の方法で除去することができる。一般に難溶のアルカリ土類金属硫酸塩及び/又はアルカリ土類金属スルホン酸塩は濾別することができ、任意で濾過助剤を補助的に添加することができる。一般に、溶媒の除去は、本発明による反応後に、減圧下で蒸留することで行われる。場合によってはさらに、蒸留による粗生成物の後精製が必要である。

20

【0039】

本発明による方法の好ましい一実施形態は、室温で、アルコールIII若しくはIV、又はそれらの混合物を、アルキル化剤、殊にジメチルスルフェートを既に含有する1,3-ジオキソラン中に溶解させることを含む。出発原料を完全に溶解させた後に、所定の時間にわたって、アルカリ土類金属酸化物、殊に酸化バリウムを何回かに分けて添加する。塩基を完全に添加した後、反応溶液を、少なくとも24時間、最大5日間攪拌する。反応は、セライトで濾過することで終了する。本発明による方法のさらなる精製工程には、塩基性の酸化アルミニウムによる濾過、減圧下での溶媒の除去、及び任意の減圧下での蒸留が含まれる。殊に比較的大きな繰り返し単位数(殊にnが10~15)を有する出発原料については、後精製のための分留は必要でない。比較的小さな繰り返し単位数(殊にnが2~5)を有する出発化合物については、減圧下、殊に0.1~50mbarで分留を実施する。

30

【0040】

好ましくは、1時間から2時間にわたって塩基の添加を行う。本発明による方法のための反応時間は、使用する出発原料の繰り返し単位数に応じて変化し得る。殊にnが2~5の場合、1日にわたって反応を実施することが、好ましい実施形態である。nが6~15である繰り返し単位数の場合、より長い反応時間が好ましく、殊に、nが10の場合は2日、及び/又はnが15の場合は5日である。

40

【0041】

本発明による方法におけるアルコールIII及びIVの反応によって、末端ヒドロキシル基のアルキル化が非常に高い収率で導かれる。殊に、本発明による方法に従ってメチル化することで、様々な実施例の場合、殊に $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ がHの場合、かつnが2、5、10、又は15である場合に、目的化合物のヒドロキシル含分を最大0.2%に低減することができた。

【0042】

さらに、本発明は、一般式I及び/又はIIのグリセリンアセタールポリエーテルを電

50

解質溶媒として含有するリチウム電池、殊にリチウム硫黄電池に関する。この電池は、リチウムアノード、及び好適には硫黄含有ポリマーカソードを含む。

【0043】

本発明の意味において、「リチウムアノード」という用語は、殊に、アノード原料の少なくとも一部が金属リチウムから成ると理解される。好ましくはアノード原料の大部分が金属リチウムから成る。

【0044】

本発明の意味において、「硫黄含有ポリマーカソード」という用語は、殊に、カソードが有機ポリマー原料を含むと理解され、この有機ポリマー原料は、さらに二硫化物、三硫化物、若しくはより高度な多硫化物の架橋、又はチオアミドの形で硫黄を含むものである。適した原料は、例えばポリアクリロニトリル - 硫黄複合材である。

10

【0045】

さらに、カソード原料は、少なくとも1種の電気伝導性添加剤、例えばカーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、又はカーボンナノチューブを含むことができる。

【0046】

それに加えて、カソード原料は、さらに少なくとも1種の結合剤、例えばポリビニリデンフルオライド (PVDF) 又はポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を含むことができる。

【0047】

さらに、カソードを製造するためのカソード原料スラリーは、少なくとも1種の溶媒、例えばN - メチル - 2 - ピロリドンを含むことができる。そのようなカソード原料スラリーは、例えばブレードコーティングで、担体原料 (例えばアルミプレート若しくはアルミフィルム) に施与することができる。

20

【0048】

カソード原料スラリーの溶媒は、好適にはカソード原料スラリーの施与後、及びリチウム硫黄電池の組立前に、好適には完全に、殊に乾燥法によって再び除去される。

【0049】

カソード原料 - 担体原料の配置構成物は、引き続き、例えばパンチング又は切断によって、複数のカソード原料 - 担体原料の単位に細分することができる。

30

【0050】

カソード原料 - 担体原料の配置構成物、及び / 又はカソード原料 - 担体原料の単位は、リチウム金属アノード (例えば金属リチウム製のプレート又はフィルムの形状である) とともに組み立てて、リチウム硫黄電池にすることができる。

【0051】

この電池は少なくとも1種の電解質を含む。電解質は、一般に、電解質溶媒及び少なくとも1種の導電性塩を含む。導電性塩は、例えば、リチウムヘキサフルオロホスフェート ( $\text{LiPF}_6$ )、リチウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド ( $\text{LiTFSI}$ )、リチウムテトラフルオロボレート ( $\text{LiBF}_4$ )、リチウムトリフルオロメタンスルホネート ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、リチウムビス (オキサレート) ボレート ( $\text{LiBOB}$ )、フッ化リチウム ( $\text{LiF}$ )、硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_3$ )、リチウムヘキサフルオロアルセネート ( $\text{LiAsF}_6$ )、及びそれらの組み合わせから成る群から選択されていてよい。

40

【0052】

以下の実施例を本発明の説明に利用する。

【実施例】

【0053】

一般的な作業方法：

核共鳴分光法

核共鳴スペクトルは、Varian社製の機器により、300Kで記録した。化学シフ

50

トは 値 ( p p m ) で記載し、内部標準としての T M S に対するシフトを表す。シグナルの分類に際して、シグナルが多様であるため、以下の略語を使用した：s = シングレット、d = ダブルレット、t = トリプレット、q = カルテット、m = マルチプレット、b = 幅広、v i r t . = 仮想。非等価であるプロトンの結合定数が偶然にも等価である場合、カップリングパターンは、規定に従って一次スペクトルに分類した。記載される結合定数 J は、実験結果の平均値として記載されている。

#### 【 0 0 5 4 】

メーカーの取扱説明書に従って、M e t r o h m 社製の C o u l o m e t e r 8 3 1 でカル・フィッシャー滴定を実施した。試料の量が少なくとも 2 0 0 m g である場合、5 0 p p m の検出限界で、痕跡量の水分及びヒドロキシル基が定量的に検出された。

10

#### 【 0 0 5 5 】

実施例 1：メトキシ ( P E G - 2 ) グリセリンホルマール

エトキシ化された ( n = 2 ) グリセリン - 1 , 2 - ホルマール及びグリセリン - 1 , 3 - ホルマールの混合物 ( 6 0 . 0 g ) を、室温で、ジメチルスルフェート ( 4 1 . 3 g 、 3 2 7 m m o l ) を含有する 1 , 3 - ジオキソラン ( 2 0 0 m L ) 中に溶解させた。7 5 分にわたって、酸化バリウム ( 4 9 . 0 g 、 3 2 0 m m o l ) を少量に分けて添加した。その際、温度が 3 0 に上昇した。完全に添加終了後、反応混合物を、2 4 時間、室温で攪拌し、引き続きセライトで濾過した。セライトをジクロロメタンで洗浄し、粗生成物を塩基性の酸化アルミニウム ( 1 0 0 g 、 F l u k a 5 0 1 6 A ) で濾過した。溶媒を減圧下で除去し、粗生成物を蒸留で精製した。0 . 1 m b a r において、生成物留分を 6 4 ~ 1 2 5 の沸点で集めた。エンドキャップされたグリセリンホルマールポリエーテル混合物の収量は 5 0 . 0 g であった。生成物のヒドロキシル含分は 0 . 2 % 未満であった。

20

#### 【 数 1 】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.38 (s, 3 H), 3.45-3.55 (m, 3 H), 3.60-3.73 (m, 8 H), 3.96 (t, 0.4 H), 4.09 (dd, 1.2 H), 4.23 (m, 0.4 H), 4.69 (dd, 0.6 H), 4.88 (m, 1 H), 5.02 (d, 0.4 H).

#### 【 0 0 5 6 】

実施例 2：メトキシ ( P E G - 5 ) グリセリンホルマール

エトキシ化された ( n = 5 ) グリセリン - 1 , 2 - ホルマール及びグリセリン - 1 , 3 - ホルマールの混合物 ( 2 5 . 0 g ) を、室温で、ジメチルスルフェート ( 1 1 . 3 g 、 8 9 . 5 m m o l ) を含有する 1 , 3 - ジオキソラン ( 5 0 m L ) 中に溶解させた。7 5 分にわたって、酸化バリウム ( 1 2 . 8 g 、 8 3 . 4 m m o l ) を少量に分けて添加した。その際、温度が 3 0 に上昇した。完全に添加終了後、反応混合物を、2 4 時間、室温で攪拌し、引き続きセライトで濾過した。セライトをジクロロメタンで洗浄し、粗生成物を塩基性の酸化アルミニウム ( 1 0 0 g 、 F l u k a 5 0 1 6 A ) で濾過した。溶媒を減圧下で除去し、粗生成物を蒸留で精製した ( 0 . 1 m b a r 、 1 7 0 ) 。エンドキャップされたグリセリンホルマールポリエーテル混合物の収量は 2 0 . 1 g であった。生成物のヒドロキシル含分は 0 . 2 % 未満であった。

30

40

#### 【 数 2 】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.35 (s, 3 H), 3.42-3.55 (m, 3 H), 3.60-3.74 (m, 20 H), 3.94 (t, 0.4 H), 4.08 (dd, 1.2 H), 4.18 (m, 0.4 H), 4.64 (dd, 0.6 H), 4.82 (m, 1 H), 4.98 (d, 0.4 H).

#### 【 0 0 5 7 】

実施例 3：メトキシ ( P E G - 1 0 ) グリセリンホルマール

エトキシ化された ( n = 1 0 ) グリセリン - 1 , 2 - ホルマール及びグリセリン - 1 , 3 - ホルマールの混合物 ( 4 0 . 0 g ) を、室温で、ジメチルスルフェート ( 1 1 . 4 g

50

、90.4 mmol) 及び水 (0.18 g、10.0 mmol) を含有する 1, 3 - ジオキソラン (80 mL) 中に溶解させた。75 分にわたって、酸化バリウム (14.7 g、95.9 mmol) を少量に分けて添加した。その際、温度が 30 に上昇した。完全に添加終了後、反応混合物を、2 日間、室温で攪拌し、引き続き、硫酸マグネシウム及びセライトで濾過した。セライトをジエチルエーテルで洗浄し、溶媒、並びに揮発性成分を減圧下で除去した。残留物を冷却し、ジエチルエーテルを加えて、塩基性の酸化アルミニウム (100 g、Fluka 5016 A) で濾過した。ジエチルエーテルを減圧下で除去した後、エンドキャップされたグリセリンホルマールポリエーテル混合物が、20.6 g の収量で得られた。生成物のヒドロキシル含分は 0.2 % 未満であった。

【数 3】

10

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.40 (s, 3 H), 3.45-3.58 (m, 3 H), 3.60-3.78 (m, 40 H), 3.96 (t, 0.4 H), 4.10 (dd, 1.2 H), 4.24 (m, 0.4 H), 4.70 (dd, 0.6 H), 4.88 (m, 1 H), 5.04 (d, 0.4 H).

【0058】

実施例 4 : メトキシ (PEG - 15) グリセリンホルマール

エトキシ化された ( $n = 15$ ) グリセリン - 1, 2 - ホルマール及びグリセリン - 1, 3 - ホルマールの混合物 (40.0 g) を、室温で、ジメチルスルフェート (8.10 g、64.2 mmol) 及び水 (0.10 g、5.56 mmol) を含有する 1, 3 - ジオキソラン (80 mL) 中に溶解させた。75 分にわたって、酸化バリウム (13.0 g、84.8 mmol) を少量に分けて添加した。その際、温度が 30 に上昇した。完全に添加終了後、反応混合物を、5 日間、室温で攪拌し、引き続き、硫酸マグネシウム及びセライトで濾過した。セライトをジエチルエーテルで洗浄し、溶媒、並びに揮発性成分を減圧下で除去する。残留物を冷却し、ジエチルエーテルを加えて、塩基性の酸化アルミニウム (100 g、Fluka 5016 A) で濾過した。ジエチルエーテルを減圧下で除去した後、エンドキャップされたグリセリンホルマールポリエーテル混合物が、16.1 g の収量で得られた。生成物のヒドロキシル含分は 0.2 % 未満であった。

20

【数 4】

30

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.49 (s, 3 H), 3.42-3.58 (m, 3 H), 3.60-3.78 (m, 60 H), 3.98 (t, 0.4 H), 4.10 (dd, 1.2 H), 4.25 (m, 0.4 H), 4.70 (dd, 0.6 H), 4.92 (m, 1 H), 5.05 (d, 0.4 H).

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/055150

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G65/334 H01M10/052 H01M10/0565  
ADD.

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)

C08G C07C

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, 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.
A	EP 2 305 662 A1 (COGNIS IP MAN GMBH [DE]) 6 April 2011 (2011-04-06) claim 1; table 1 -----	1-14
A	US 5 919 372 A (GALANTE DENISE CHRISTINE [US] ET AL) 6 July 1999 (1999-07-06) cited in the application claim 1; table 1 -----	1-14
A	JP H10 251400 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 22 September 1998 (1998-09-22) cited in the application abstract -----	1-14
A	US 5 847 229 A (BIGORRA LLOSAS JOAQUIM [ES] ET AL) 8 December 1998 (1998-12-08) claim 1; example 1 column 3, line 5 - line 6 -----	1
-/--		

☒ 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 June 2015

Date of mailing of the international search report

24/06/2015

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

O'Sullivan, Timothy

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No

PCT/EP2015/055150

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 055 818 A1 (GOLDSCHMIDT AG TH [DE]) 14 July 1982 (1982-07-14) cited in the application claim 1 example 1 -----	1-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/055150

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2305662	A1	06-04-2011	EP 2305662 A1 06-04-2011
			EP 2404914 A1 11-01-2012
			ES 2400266 T3 08-04-2013
			US 2012184443 A1 19-07-2012
			WO 2011038857 A2 07-04-2011
-----			
US 5919372	A	06-07-1999	AU 708763 B2 12-08-1999
			AU 5222396 A 21-11-1996
			CA 2176277 A1 13-11-1996
			CN 1143536 A 26-02-1997
			CN 1385509 A 18-12-2002
			DE 69612421 D1 17-05-2001
			DE 69612421 T2 22-11-2001
			DK 0742177 T3 23-07-2001
			EP 0742177 A1 13-11-1996
			US 5744065 A 28-04-1998
			US 5919372 A 06-07-1999
			US 6051035 A 18-04-2000
			US 6306249 B1 23-10-2001
-----			
JP H10251400	A	22-09-1998	NONE
-----			
US 5847229	A	08-12-1998	DE 4439086 A1 09-05-1996
			EP 0789744 A1 20-08-1997
			ES 2141969 T3 01-04-2000
			US 5847229 A 08-12-1998
			WO 9614377 A1 17-05-1996
-----			
EP 0055818	A1	14-07-1982	DE 3100080 A1 22-07-1982
			EP 0055818 A1 14-07-1982
-----			

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/055150

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G65/334 H01M10/052 H01M10/0565  
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C08G C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 305 662 A1 (COGNIS IP MAN GMBH [DE]) 6. April 2011 (2011-04-06) Anspruch 1; Tabelle 1 -----	1-14
A	US 5 919 372 A (GALANTE DENISE CHRISTINE [US] ET AL) 6. Juli 1999 (1999-07-06) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Tabelle 1 -----	1-14
A	JP H10 251400 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 22. September 1998 (1998-09-22) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1-14
A	US 5 847 229 A (BIGORRA LLOSAS JOAQUIM [ES] ET AL) 8. Dezember 1998 (1998-12-08) Anspruch 1; Beispiel 1 Spalte 3, Zeile 5 - Zeile 6 -----	1
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Juni 2015

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/06/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, Timothy



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/055150

**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 055 818 A1 (GOLDSCHMIDT AG TH [DE]) 14. Juli 1982 (1982-07-14) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 Beispiel 1 -----	1-14

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/055150

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
EP 2305662	A1	06-04-2011	EP	2305662	A1		06-04-2011	
			EP	2404914	A1		11-01-2012	
			ES	2400266	T3		08-04-2013	
			US	2012184443	A1		19-07-2012	
			WO	2011038857	A2		07-04-2011	
-----								
US 5919372	A	06-07-1999	AU	708763	B2		12-08-1999	
			AU	5222396	A		21-11-1996	
			CA	2176277	A1		13-11-1996	
			CN	1143536	A		26-02-1997	
			CN	1385509	A		18-12-2002	
			DE	69612421	D1		17-05-2001	
			DE	69612421	T2		22-11-2001	
			DK	0742177	T3		23-07-2001	
			EP	0742177	A1		13-11-1996	
			US	5744065	A		28-04-1998	
			US	5919372	A		06-07-1999	
			US	6051035	A		18-04-2000	
			US	6306249	B1		23-10-2001	
-----								
JP H10251400	A	22-09-1998	KEINE					
-----								
US 5847229	A	08-12-1998	DE	4439086	A1		09-05-1996	
			EP	0789744	A1		20-08-1997	
			ES	2141969	T3		01-04-2000	
			US	5847229	A		08-12-1998	
			WO	9614377	A1		17-05-1996	
-----								
EP 0055818	A1	14-07-1982	DE	3100080	A1		22-07-1982	
			EP	0055818	A1		14-07-1982	
-----								

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, 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

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ガブリエレ バイシュ

ドイツ連邦共和国 ピンツェン パーゼルシュトラッセ 20

(72)発明者 トーマス ヴァイス

ドイツ連邦共和国 イルフェスハイム プファルシュトラッセ 28

(72)発明者 ラインホルト エーアライン

ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン - ヘアテン バーンホーフシュトラッセ 68アー

Fターム(参考) 4C022 GA13

4J005 AA04 AA12 BD03

5H029 AJ01 AJ04 AJ12 AJ14 AK05 AL12 AM04 CJ11 HJ01 HJ02