

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/058080 A1

(43) Date de la publication internationale
28 mars 2019 (28.03.2019)

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
[FR/FR] ; Bat le Ponant 25 rue Leblanc, 75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs : PORTHAULT, Hélène ; 3 rue des Tilleuls,
38500 VOIRON (FR). ARMEL, Marie-Josephe ; 37 grand
Rue, 86000 POITIERS (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/052331

(74) Mandataire : GUERRE, Fabien ; BREVALEX, 95, rue
d'Amsterdam, 75378 PARIS CEDEX 8 (FR).

(22) Date de dépôt international :
24 septembre 2018 (24.09.2018)

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible*) : 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, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1758851 25 septembre 2017 (25.09.2017) FR

(54) Title: METHOD FOR DEPOSITING AN ELECTROLYTIC MATERIAL IN THE FORM OF A LAYER ON THE SURFACE OF A SUBSTRATE HAVING PORES AND/OR PROTRUSIONS

(54) Titre : PROCÉDE DE DEPÔT D'UN MATERIAU ELECTROLYTIQUE SOUS FORME D'UNE COUCHE A LA SURFACE D'UN SUBSTRAT PRESENTANT DES PORES ET/OU DES RELIEFS

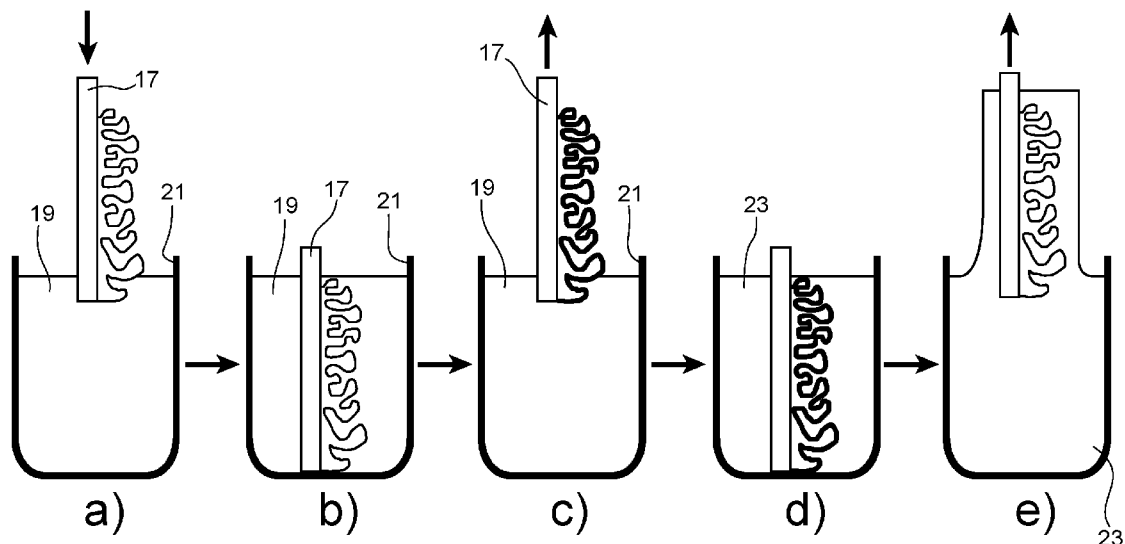


FIG. 4

(57) Abstract: The invention relates to a method for depositing a material in the form of a layer on the surface of a substrate (17) having, on the surface thereof, pores and/or protrusions, said material being an electrolytic material comprising an organic or inorganic matrix comprising therein at least one ion-conducting additive selected from ion-conducting salts, ionic liquids or mixtures thereof, and optionally at least one organic solvent and optionally at least one inorganic additive of the oxide type, said method comprising the following successive steps: - at least a first step of wet-depositing, on the surface of the substrate, a first solution (19) comprising the



WO 2019/058080 A1

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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

ingredients of the material and/or precursors of all or part of the ingredients, said first solution having a predetermined viscosity; - at least a second step of wet-depositing, on the surface of the substrate, a second solution (23) comprising the ingredients of the material and/or precursors of all or part of the ingredients, said second solution having a higher viscosity than the viscosity of the first solution.

(57) **Abbrégé** : L'invention a trait à un procédé de dépôt d'un matériau sous forme d'une couche à la surface d'un substrat (17) présentant, à sa surface, des pores et/ou des reliefs, ledit matériau étant un matériau électrolytique comprenant une matrice organique ou inorganique comprenant, en son sein, au moins un additif conducteur d'ions choisis parmi les sels conducteurs d'ions, les liquides ioniques ou les mélanges de ceux-ci, et éventuellement au moins un solvant organique et éventuellement au moins un additif inorganique du type oxyde, ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes : - au moins une première étape de dépôt, par voie humide, à la surface du substrat, d'une première solution (19) comprenant les ingrédients du matériau et/ou des précurseurs de tout ou partie desdits ingrédients, ladite première solution présentant une viscosité prédéterminée; - au moins une deuxième étape de dépôt, par voie humide, à la surface du substrat d'une deuxième solution (23) comprenant les ingrédients du matériau et/ou des précurseurs de tout ou partie desdits ingrédients, ladite deuxième solution présentant une viscosité supérieure à la viscosité de la première solution.

**PROCEDE DE DEPÔT D'UN MATERIAU ELECTROLYTIQUE SOUS FORME D'UNE
COUCHE A LA SURFACE D'UN SUBSTRAT PRESENTANT DES PORES ET/OU DES
RELIEFS**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé de fabrication d'un matériau électrolytique déposé, par voie humide, sous forme d'une couche à la surface d'un substrat présentant, à sa surface, des pores et/ou des reliefs.

10

Cette invention peut trouver notamment application dans le domaine des dispositifs de stockage d'énergie, tels que les accumulateurs au lithium, les condensateurs, où le procédé peut être mis en œuvre pour la réalisation d'un électrolyte nécessaire au fonctionnement de ces dispositifs.

15

ETAT DE LA TECHNIQUE

Le dépôt de matériaux sur un substrat, par exemple sous forme de couche(s) mince(s), fait depuis longtemps l'objet de nombreuses recherches, notamment en vue de conférer au substrat des propriétés spécifiques recherchées, telles que des propriétés optiques, des propriétés électroniques, qui ne peuvent être remplies par ailleurs par le substrat sous-jacent.

20

Parmi les techniques mises en œuvre, il peut être mentionné :

- les techniques de dépôt en phase vapeur, telles que le dépôt chimique en phase vapeur (intitulé également technique CVD pour « Chemical Vapor Deposition ») ;

25

- les techniques de dépôt par voie humide.

Plus spécifiquement, la technique de dépôt en phase vapeur, telle que la technique CVD impose de travailler, généralement, à basse pression ainsi qu'à des températures relatives élevées pour engendrer une vaporisation

des précurseurs du matériau à déposer, ce qui, d'une part, peut générer des vapeurs toxiques et, d'autre part, nécessite aussi un budget thermique important en termes de températures de mise en œuvre et d'énergie nécessaire à la mise sous pression.

5 Quant aux techniques de dépôt par voie humide, elles couvrent de multiples variantes ayant toutes pour dénominateur commun l'utilisation d'une solution liquide comprenant les ingrédients constitutifs du matériau ou des précurseurs de celui-ci. Parmi ces techniques, la technique du trempage-retrait (correspondant à la terminologie anglaise « *dip-coating* ») est particulièrement
10 répandue pour la réalisation de films minces sur un substrat, généralement plan, les films minces conférant les propriétés recherchées au substrat et présentant généralement une épaisseur inférieure à 200 nm.

La figure 1, jointe en annexe, illustre les différentes étapes mises en œuvre pour cette technique avec :

15 - pour la partie a), une opération de trempage consistant à introduire le substrat à revêtir 1 dans une solution de revêtement 3 contenue dans un réservoir 5, le substrat étant introduit dans la solution selon une vitesse de trempage prédéterminée ;

20 - pour la partie b), une opération d'immersion consistant à laisser le substrat immergé dans la solution (sans appliquer de mouvement au substrat) pendant une durée donnée ;

- pour la partie c), une opération de retrait consistant, comme sa dénomination l'indique, à retirer le substrat de la solution de revêtement, ce retrait étant réalisé selon une vitesse de retrait prédéterminée.

25 Une fois à l'air libre, le substrat ainsi revêtu peut être soumis à une étape d'évaporation de sorte à éliminer tout ou partie du solvant contenu dans la solution de revêtement et peut être également soumis à différentes étapes de transformation en vue d'obtenir le matériau final souhaité, ce qui est le cas lorsque la solution de revêtement comporte des précurseurs dudit matériau.

Les principaux paramètres influençant la nature de la couche déposée sont, d'une part, les conditions de dépôt (par exemple, la vitesse de trempage, la vitesse de retrait, le temps d'immersion, la géométrie de réservoir, la température) et les propriétés de la solution de revêtement (par exemple, la viscosité, la vitesse d'évaporation du solvant utilisé le cas échéant, l'affinité entre la solution de revêtement et le substrat). Des études spécifiques ont notamment été menées par Chen et al. (*Organic Electronics*, 37 (2016), 458-464) et ont pu démontrer un lien de dépendance entre l'épaisseur du film déposé et la vitesse de retrait et, également, la viscosité de la solution de revêtement, la conclusion qui en découle étant que l'association d'une vitesse de retrait importante et d'une solution de revêtement ayant une forte viscosité conduit à des films d'épaisseur non uniforme.

Par ailleurs, cette technique de dépôt peut montrer certaines limites dès lors que le support destiné à être revêtu n'est pas un support plan et présente une géométrie complexe, tel que cela peut être le cas d'une pièce mécanique comme un boulon ou un écrou. Pour faire face à ces difficultés, certains auteurs comme dans JP 2012016640 ont eu pour idée d'associer à la technique de trempage-retrait un système de rotation pour s'assurer du recouvrement de la totalité de la surface de la pièce par la solution de revêtement. Toutefois ce type de système ne permet pas de recouvrir efficacement un support présentant, par exemple, une porosité à sa surface. Dans ce cas de figure, notamment lorsque la viscosité de la solution de revêtement est importante, une couche se forme principalement en surface mais sans pénétrer dans les pores rendant ainsi inaccessible une partie de la surface du support, comme cela est illustré, de façon schématique, sur la figure 2, qui illustre une vue en coupe d'un substrat présentant à sa surface une porosité ouverte 9 et une couche de matériau 11 déposée uniquement en surface sans atteindre la surface interne des pores.

Au vu de ce qui existe et des inconvénients inhérents aux modes de réalisation de l'art antérieur, les inventeurs se sont fixé pour objectif de proposer un procédé de fabrication d'un matériau électrolytique déposé, par voie humide, sous forme d'une couche à la surface d'un substrat présentant, à sa surface, des pores et/ou des reliefs et qui permette d'accéder à un remplissage de la porosité de substrat ou des reliefs présents à la surface du substrat et d'obtenir au final une couche d'épaisseur homogène sur ce substrat.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Pour ce faire, les inventeurs ont mis au point un procédé de dépôt d'un matériau sous forme d'une couche à la surface d'un substrat présentant, à sa surface, des pores et/ou des reliefs, ledit matériau étant un matériau électrolytique comprenant une matrice organique ou inorganique comprenant, en son sein, au moins un additif conducteur d'ions choisis parmi les sels conducteurs d'ions, les liquides ioniques ou les mélanges de ceux-ci, et éventuellement au moins un solvant organique et éventuellement au moins un additif inorganique du type oxyde, ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

- au moins une première étape de dépôt, par voie humide, à la surface du substrat, d'une première solution comprenant les ingrédients du matériau et/ou des précurseurs de tout ou partie desdits ingrédients, ladite première solution présentant une viscosité prédéterminée ;

- au moins une deuxième étape de dépôt, par voie humide, à la surface du substrat d'une deuxième solution comprenant les ingrédients du matériau et/ou des précurseurs de tout ou partie desdits ingrédients, ladite deuxième solution présentant une viscosité supérieure à la viscosité de la première solution.

Ainsi, en jouant sur l'utilisation de deux solutions à viscosités différentes et plus spécifiquement, en jouant sur l'utilisation d'une première

solution présentant une viscosité donnée moindre que celle de la deuxième solution, il est possible d'accéder, dans un premier temps, à un dépôt avec les ingrédients de la première solution qui vont pénétrer au cœur du substrat et se déposer dans toutes les tortuosités de ce dernier puis, dans un deuxième temps, à un dépôt plus épais qui va, si besoin est, compléter le remplissage des tortuosités du substrat et aboutir à une couche de matériau d'épaisseur homogène lissant la surface du substrat. En outre, du fait que la première solution et la deuxième solution comportent toutes deux les ingrédients du matériau électrolytique ou des précurseurs de ceux-ci, il est ainsi aussi possible de contrôler la teneur de ces ingrédients dans le matériau final (notamment celle de l'additif conducteur d'ions), en contrôlant la teneur de ceux-ci à la fois dans la première solution et dans la deuxième solution. Le dépôt de la première solution ne peut donc pas entraîner un effet de dilution des ingrédients de la deuxième solution, du fait que chacune de ces couches comporte ces ingrédients.

On précise, dans ce qui précède et ce qui suit, que par viscosité, on entend généralement la viscosité dynamique (exprimée classiquement en Pa.s), laquelle peut être déterminée par des mesures de rhéologie en cisaillement.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 illustre les différentes étapes classiques de la technique de trempage-retrait.

La figure 2 illustre une vue en coupe d'un substrat présentant à sa surface une porosité ouverte et une couche de matériau déposée uniquement en surface sans atteindre la surface interne des pores.

La figure 3 illustre une vue en coupe d'un substrat présentant à sa surface une porosité ouverte et une couche de matériau remplissant la porosité du substrat et formant en surface une couche uniforme.

La figure 4 illustre les différentes étapes mises en œuvre selon un mode de réalisation de l'invention avec l'utilisation de la technique de trempage-retrait.

5 DESCRIPTION DETAILEE DE L'INVENTION

A titre d'exemple, la figure 3 illustre une vue schématique d'un substrat présentant à sa surface une porosité ouverte 13 et une couche de matériau 15 remplissant la porosité du substrat et formant en surface une couche uniforme, la couche de matériau étant obtenue par la mise en œuvre du procédé de l'invention.

Que ce soient pour la première et la deuxième étapes de dépôt, la première solution comme la deuxième solution comprennent les ingrédients constitutifs du matériau électrolytique et/ou des précurseurs de tout ou partie desdits ingrédients.

On précise par ingrédients du matériau électrolytique, qu'il s'agit des ingrédients entrant dans la constitution du matériau électrolytique formant la couche tandis que le ou lesdits précurseurs desdits ingrédients, le cas échéant, nécessiteront une transformation pour former lesdits ingrédients.

En outre, la première solution et/ou la deuxième solution peuvent comprendre un ou plusieurs autres ingrédients, qui ne sont ni des ingrédients dudit matériau ni des précurseurs desdits ingrédients.

A titre d'exemple, lorsque la première solution et/ou la deuxième solution comportent un ou plusieurs précurseurs du ou desdits ingrédients du matériau, il peut s'agir d'au moins un additif de transformation du ou desdits précurseurs en ingrédient(s) dudit matériau, tels que, par exemple, des initiateurs de polymérisation lorsque le ou les précurseurs sont des monomères ou des prépolymères, tandis que le ou les ingrédients sont des polymères.

Par ailleurs, ces autres ingrédients peuvent être des solvants organiques ou aqueux.

Il s'entend que les ingrédients et les précurseurs susmentionnés sont fonction du matériau électrolytique, que l'on souhaite obtenir pour revêtir le substrat, de plus amples détails étant fournis ci-dessous.

Le procédé de l'invention est destiné à l'obtention d'une couche
5 de matériau électrolytique, c'est-à-dire un matériau apte à remplir la fonction d'électrolyte, par exemple, dans des dispositifs de stockage d'énergie, tels que les batteries ou les condensateurs, et pouvant présenter une épaisseur inférieure à 500 μm et, de préférence, inférieure à 50 μm , un tel matériau électrolytique pouvant comprendre, par exemple, une matrice organique ou inorganique qui va
10 conférer les propriétés mécaniques au matériau et qui comprend, en son sein, au moins un additif conducteur d'ions (qui peut être un sel conducteur d'ions, tel qu'un sel de lithium, un liquide ionique ou des mélanges de ceux-ci) et éventuellement au moins un solvant organique et éventuellement au moins un additif inorganique du type oxyde pour renforcer les propriétés mécaniques du
15 matériau. La première solution et la deuxième solution peuvent comprendre, comme ingrédients du matériau électrolytique ou précurseurs de ceux-ci :

- un ou plusieurs polymères pour constituer une matrice organique ou des précurseurs de ceux-ci, tels que des monomères ou prépolymères ;

- 20 - un ou plusieurs additifs conducteurs d'ions choisis parmi les sels conducteurs d'ions, les liquides ioniques ou les mélanges de ceux-ci ;

- éventuellement, un ou plusieurs solvants organiques ; et

- éventuellement, un ou plusieurs additifs inorganiques du type oxydes ;

25 et, en cas de présence de monomère(s) ou prépolymère(s), peuvent comprendre un initiateur de polymérisation pour la transformation du ou des monomères ou prépolymères en polymères

A titres d'exemples de polymères pouvant constituer une matrice organique et pouvant constituer des ingrédients de la première solution

et de la deuxième solution, on peut mentionner les polyfluorures de vinylidène (PVDF), les polyméthacrylates de méthyle (PMMA), les polyacrylonitriles (PAN), les copolymères poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP).

A titres d'exemples de précurseurs de polymères, on peut mentionner le diméthacrylate de bisphénol-A éthoxylé (BEMA), un méthacrylate de polyéthylèneglycol (PEGMA), un diacrylate de poly(éthylèneglycol) (PEGDA), un diméthacrylate de poly(éthylèneglycol) (PEGDMA), un diacrylate de poly(propylèneglycol) (PPGDA), un diméthacrylate de poly(propylèneglycol) (PPGDMA), un méthacrylate de poly(éthylèneglycol) méthyléther (avec pour masse molaire moléculaire du poly(éthylèneglycol) 300, 500 ou 950 g/mol).

A titre d'exemples d'additifs conducteur d'ions, on peut mentionner :

- les sels conducteurs d'ions lithium, notamment lorsque le matériau électrolytique est destiné à un accumulateur au lithium, ces sels de lithium pouvant être LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, le *bis*(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI), le *bis*(trifluorosulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI) ;

- des liquides ioniques, tels que des liquides ioniques résultant de l'association d'un cation choisi parmi un cation pipéridinium, un cation imidazolium, un cation pyrrolidinium, un cation pyridinium, un cation ammonium et d'un anion choisi parmi un anion *bis*(trifluorométhanesulfonyl)imidure, un anion *bis*(fluorosulfonyl)imidure, un anion acétate CH₃COO⁻, un anion *bis*(oxalato)borate B(C₂O₄)₂⁻, un anion bromure Br⁻, un anion chlorure Cl⁻, un anion iodure I⁻, un anion tétrachloroaluminate AlCl₄⁻, un anion hexafluorophosphate PF₆⁻, un anion tétrafluoroborate BF₄⁻, un anion dicyanamide N₃⁻, un anion (C₂H₅O)HPO₂⁻, un anion (CH₃O)HPO₂⁻, un anion hydrogénosulfate HSO₄⁻, un anion méthanesulfonate CH₃SO₃⁻, un anion trifluorométhanesulfonate CF₃SO₃⁻.

A titre d'exemples de solvants organiques, on peut mentionner :

- les solvants carbonates, tels que le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle ;

- les solvants nitriles, tels que le succinonitrile, le glutaronitrile, le butyronitrile ;

5 - les solvants esters, tels que le formiate d'éthyle, le formiate de méthyle ; et

- les solvants cétones, tels que l'acétone.

A titre d'exemples d'additifs inorganiques du type oxydes, on peut mentionner des particules de TiO_2 , de SiO_2 , de MgO , de ZrO_2 , de Al_2O_3 , de
10 BaTiO_3 .

Enfin, lorsque la première solution et/ou la deuxième solution comprennent au moins un initiateur de polymérisation, celui-ci peut être un photoinitiateur (ou initiateur de photopolymérisation) et, plus spécifiquement, un initiateur de photopolymérisation UV, tel que du 2-hydroxy-2-méthyl-1,1-
15 phénylpropan-1-one (dit HMPP, commercialisé sous la marque Darocur® 1173), l'azobisisobutyronitrile (AIBN), le 2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA), la benzophénone (BP), le p-xylène-bis(N,N-diéthylthiocarbamate) (XDT).

Il est précisé plus haut que le matériau électrolytique peut comprendre une matrice inorganique. Plus spécifiquement, il peut s'agir d'une
20 matrice en silice. Dans ce cas de figure, la première solution et la deuxième solution peuvent comprendre un ou plusieurs précurseurs de silice, tels que des composés alcoxydes de silicium, par exemple, du tétraéthoxysilane, du méthyltriméthoxysilane, du tétraméthylorthosilicate, du triéthoxysilane et des mélanges de ceux-ci, les autres ingrédients du matériau mentionnés plus haut au
25 sujet du matériau électrolytique comprenant une matrice organique (à savoir, les additifs conducteurs d'ions, les solvants organiques, les additifs inorganiques du type oxydes) étant valables également pour ce cas de figure.

Il s'entend que ces exemples d'ingrédients ou de précurseurs ne sont pas exhaustifs et peuvent être différents selon le matériau de revêtement que l'on souhaite obtenir.

Le substrat utilisé peut être une électrode, par exemple, positive ou négative, ladite électrode pouvant comporter :

- un support collecteur de courant, par exemple, sous forme d'un feuillard métallique, par exemple, en aluminium, en cuivre, en nickel, en titane, en argent, en or, en chrome, en tungstène ou en platine ou en alliage de ceux-ci ;
- sur une face du support collecteur de courant, une couche active comportant le matériau actif de l'électrode et éventuellement un matériau conducteur de l'électricité.

Dans ce cas de figure, la couche active mentionnée ci-dessus est une couche poreuse, qui sert de base de dépôt pour la mise en œuvre du procédé de l'invention.

A titre d'exemples de matériau actif d'électrode, on peut citer les matériaux d'intercalation du lithium utilisables pour des accumulateurs au lithium, de tels matériaux pouvant être choisis parmi :

- les matériaux de formule LiMO_2 , dans laquelle M est choisi parmi Co, Fe, Ni, Mn ou de formule LiM_2O_4 dans laquelle M est Mn ;
- les matériaux de formule $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, dans laquelle $0 \leq x \leq 0,5$ et M est choisi parmi Ni, Co, Fe, Ti ;
- les matériaux de formule LiMPO_4 , dans laquelle M est Fe ou Co ;
- le matériau de formule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

A titre d'exemples de matériau conducteur de l'électricité, on peut mentionner du noir de carbone, du noir d'acétylène, des fibres de carbone, des nanotubes de carbone, des particules métalliques et des mélanges de ceux-ci.

Ce type de substrat peut être obtenu par des techniques classiques de dépôt sous vide (PVD, CVD, LPCVD, évaporation thermique) ou des techniques de dépôt par voie humide telles que celles explicitées ci-dessous.

5 En variante, l'électrode formant substrat peut être composée directement d'un matériau capable de former un alliage avec le lithium, tel que Bi, Sb, Si, Sn, Zn, Ni, Cd, Ce, Co, Fe, Mg, Ge ou capable de former un composé défini avec le lithium, tels que des composés sulfures ou encore des composés fluorures.

10 L'électrode formant substrat peut être enfin une électrode en lithium métallique, par exemple, formée de fibres de lithium métallique.

Enfin, le substrat selon des applications différentes des accumulateurs peut être un substrat isolant, tel qu'une tranche de silicium (pouvant être désignée également comme un wafer de silicium), du verre, du quartz, une céramique, un matériau plastique tel que du Kapton®, du Mylar®.

15 Comme mentionné ci-dessus, le procédé de l'invention comprend une première étape de dépôt, par voie humide, à la surface d'un substrat, d'une première solution présentant une viscosité donnée. Il s'entend que la viscosité sera choisie par l'homme du métier de sorte à ce que la solution puisse être déposée dans la porosité du substrat et/ou sur la surface interne des reliefs du substrat, la viscosité appropriée pouvant être déterminée par des essais
20 préalables. Pour atteindre la viscosité donnée de la première solution, l'homme du métier pourra jouer sur la nature des ingrédients, par exemple, l'utilisation d'un solvant organique ou aqueux faisant office de diluant et/ou sur la quantité utilisée d'un ingrédient et/ou sur la température de la première solution.

25 Après la mise en œuvre de la première étape de dépôt et avant la mise en œuvre de la deuxième étape de dépôt, le procédé peut comprendre une étape de séchage, de sorte à permettre, le cas échéant, l'évaporation de tout ou partie du solvant utilisé dans la première étape de dépôt.

Lorsque la première solution comprend un ou plusieurs précurseurs d'un ou des ingrédients destinés à constituer le matériau, le procédé de l'invention peut comprendre également, après la mise en œuvre de la première étape de dépôt et l'éventuelle étape de séchage et avant la mise en œuvre de la deuxième étape de dépôt, une étape de transformation du ou desdits précurseurs en le ou lesdits ingrédients.

A titre d'exemple, lorsque le ou lesdits précurseurs sont des monomères ou prépolymères tels que ceux mentionnés ci-dessus, l'étape de transformation est une étape de polymérisation. De manière particulière, si l'on prend pour exemple une première solution destinée à constituer un matériau électrolytique et comprenant, entre autres, un monomère BEMA et un photoinitiateur 2-hydroxy-2-méthyl-1,1-phénylpropan-1-one (HMPP), l'étape de polymérisation peut consister en une photopolymérisation UV pouvant utiliser une longueur d'onde optimale de 365 nm pour une puissance comprise entre 3 et 40 mW/cm² et une dose variant de 0,2 à 0,5 mWh/cm². Il s'entend toutefois que, selon les paramètres physico-chimiques visés, notamment en termes de propriétés mécaniques et électrochimiques, la dose et la puissance d'insolation pourront varier. A titre d'exemple, à dose équivalente, une puissance faible et une durée de dépôt longue peuvent contribuer à favoriser de bonnes propriétés de conduction ionique, alors qu'une forte puissance pratiquée pendant une durée courte peut favoriser une bonne tenue mécanique du matériau.

A titre d'exemple, lorsque la première solution et/ou la deuxième solution comprend, comme précurseurs, des précurseurs de silice, tels que des alcoxydes de silicium, l'étape de transformation est une étape d'hydrolyse-condensation desdits précurseurs.

Enfin, après la première étape de dépôt et les éventuelles étapes mentionnées ci-dessus, le procédé de l'invention comprend une deuxième étape de dépôt d'une deuxième solution présentant une viscosité supérieure à la viscosité de la première solution.

Pour atteindre cette viscosité supérieure à la viscosité de la première solution, il peut être joué sur l'un au moins des facteurs suivants :

- l'utilisation d'un solvant en quantité moindre par rapport à celui utilisé dans la première solution ; et/ou
- 5 - l'utilisation d'une température moindre par rapport à celle de la première solution ; et/ou
- l'utilisation d'au moins un ingrédient, tel qu'un sel, en concentration supérieure par rapport à la première solution.

Après la mise en œuvre de la deuxième étape de dépôt, le
10 procédé de l'invention peut comprendre une étape de séchage de sorte à permettre, le cas échéant, l'évaporation de tout ou partie du solvant utilisé lors de cette étape et lorsque la deuxième solution comprend un ou plusieurs précurseurs d'un ou des ingrédients destinés à constituer le matériau, le procédé de l'invention peut comprendre une étape de transformation du ou desdits
15 précurseurs en le ou lesdits ingrédients.

Que ce soient pour la première et la deuxième étapes de dépôt, celles-ci sont réalisées par voie humide, c'est-à-dire une voie impliquant l'utilisation de solutions, les techniques de dépôt adaptées au procédé de l'invention pouvant être une technique d'enduction, telle que la technique
20 d'enduction centrifuge (connue sous l'appellation anglaise « *spin-coating* »), la technique de trempage-retrait (connue sous l'appellation anglaise « *dip-coating* »), une technique de pulvérisation, comme l'électropulvérisation (connue sous l'appellation anglaise « *electrospray* ») et des combinaisons de celles-ci avec une préférence pour le trempage-retrait, pour lequel le procédé est
25 particulièrement adapté, sachant que cette technique peut être également couplée à d'autres techniques telles que celles explicitées ci-dessus.

A titre d'exemple, la figure 4 illustre les différentes étapes mises en œuvre selon un mode de réalisation de l'invention avec l'utilisation de la technique de trempage-retrait avec :

- 5 - pour la partie a), une opération de trempage consistant à introduire le substrat à revêtir 17 dans une première solution de revêtement 19 contenue dans un réservoir 21 et présentant une viscosité prédéterminée, le substrat étant introduit dans la solution selon une vitesse de trempage prédéterminée ;
- pour la partie b), une opération d'immersion consistant à laisser le substrat immergé dans la première solution (sans appliquer de mouvement au substrat) pendant une durée donnée ;
- 10 - pour la partie c), une opération de retrait consistant, comme sa dénomination l'indique, à retirer le substrat de la première solution de revêtement, ce retrait étant réalisé selon une vitesse de retrait prédéterminée ;
- pour la partie d), une opération de trempage-immersion du substrat ainsi revêtu dans une deuxième solution de revêtement 23 et présentant une viscosité supérieure à celle de la première solution ; et
- 15 - pour la partie e), une opération de retrait consistant à retirer le substrat de la deuxième solution de revêtement, ce retrait étant réalisé selon une vitesse de retrait prédéterminée.

Pour des raisons de simplification, pour l'étape de trempage-retrait impliquant la deuxième solution, l'opération de trempage et l'opération d'immersion ont été représentées ensemble sur la partie d) de la figure 4.

Enfin, il est à noter que, outre les première et deuxième étapes de dépôt, le procédé de l'invention peut comprendre d'autres étapes de dépôt selon les caractéristiques du matériau que l'on souhaite obtenir.

25 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront du complément de description qui suit et qui se rapporte à un mode de réalisation particulier.

Bien entendu, ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'invention et n'en constitue en aucun cas une limitation.

MODE DE REALISATION PARTICULIER

Cet exemple illustre la préparation d'un ensemble électrode-électrolyte et plus particulièrement d'une électrode poreuse revêtue sur l'une de ses faces par une couche d'électrolyte gélifié réalisée par la mise en œuvre d'un
5 procédé conforme à l'invention, le substrat de dépôt étant constitué par l'électrode.

Plus spécifiquement, l'électrode formant le substrat est composée d'un collecteur de courant métallique, par exemple, un feuillard en aluminium, surmontée d'une couche d'un matériau composite comprenant une
10 matrice polymérique en polyfluorure de vinylidène (PVDF) dans laquelle sont dispersés le matériau actif d'électrode (ici, du LiCoO_2) et un matériau carboné conducteur électronique (ici, du noir de carbone SuperP). Cette couche est déposée sur le collecteur de courant par enduction d'une encre comprenant les ingrédients susmentionnés et un solvant organique, l'encre ainsi déposée étant
15 ensuite séchée pour éliminer le solvant organique. La couche résultante est ensuite soumise à un calandrage pour obtenir une épaisseur uniforme de 17 μm .

La couche de matériau composite déposée à la surface du collecteur présente une porosité de 50% (correspondant au taux de vide dans l'électrode) avec des diamètres moyens de pores débouchants allant de 100 nm à
20 10 μm déterminés par microscopie par balayage électronique, cette couche servant de base de dépôt pour la couche d'électrolyte gélifié.

Pour la réalisation de cette couche d'électrolyte gélifié, il est procédé à la préparation de deux solutions distinctes : une première solution présentant une viscosité faible, de l'ordre de 0,08 Pa.s et une deuxième solution
25 présentant une viscosité plus importante, de l'ordre de 0,18 Pa.s.

Pour la réalisation de la première solution, il est procédé :

- dans un premier temps, à la préparation d'un premier mélange comprenant 7,68 g d'un liquide ionique (le *bis*(fluorosulfonyl)imidure de N-

propyl-N-méthylpyrrolidinium) et 5,12 g d'un sel de lithium (le *bis*(fluorosulfonyl)imidure de lithium) soit des proportions molaires de 1 :1 ;

- dans un deuxième temps, à l'ajout au premier mélange précité d'un second mélange comprenant deux monomères : 2,24 g de diméthacrylate de bisphénol-A éthoxylé (BEMA) et 0,96 g de méthacrylate de polyéthylèneglycol de
5 masse molaire 500 g/mol (PEGMA) dans des proportions massiques 70 :30 ;

- dans un troisième temps, à l'ajout au mélange résultant de 450 µL d'un initiateur de photopolymérisation : le Darocur® 1173 correspondant à du 2-hydroxy-2-méthyl-1,1-phénylpropan-1-one (HMPP) ; et

10 - dans un quatrième temps, à l'ajout de 4 g d'un solvant, le formiate de méthyle correspondant à une proportion massique de 20% pour fluidifier le mélange et le faire passer d'une viscosité de 1,2 Pa.s à 0,08 Pa.s.

Pour la réalisation de la seconde solution, il est procédé de la même façon que pour la première solution, si ce n'est que la proportion de
15 formiate de méthyle utilisée est moindre (10% massique, soit 2 g, au lieu de 20% massique), de sorte à obtenir une solution présentant une viscosité plus importante (0,18 Pa.s pour la seconde solution au lieu de 0,08 Pa.s pour la première solution).

Une fois les deux solutions ainsi préparées, l'électrode définie
20 précédemment est soumise à une première étape de trempage-retrait avec la première solution selon les modalités suivantes :

- une opération d'immersion réalisée à une vitesse de 75 mm/min ;

- une fois l'immersion complète de l'électrode, une opération de
25 maintien de cette immersion pendant 1 minute ; et

- une opération de retrait à une vitesse de retrait de 75 mm/min.

Après retrait, l'électrode ainsi recouverte est laissée 10 minutes à l'air libre pour que le solvant formiate de méthyle s'évapore puis l'électrode est

soumise à une irradiation UV à 5 mW/cm² pendant 9 minutes pour engendrer la polymérisation du mélange de monomères BEMA/PEGMA.

5 Puis l'électrode est soumise à une deuxième étape de trempage-retrait avec la seconde solution selon les mêmes modalités que celles exposées ci-dessus au sujet du trempage-retrait avec la première solution. Une fois le retrait total effectué, l'électrode ainsi recouverte est de nouveau soumise à une étape de séchage et à une étape d'irradiation UV telles que définies ci-dessus.

10 Il en résulte ainsi une électrode dont la couche de matériau composite est recouverte d'une couche de matériau électrolytique et, plus spécifiquement, une couche d'électrolyte gélifié, à savoir un électrolyte comprenant un gel issu de la polymérisation des monomères susmentionnés maintenant, en son sein, l'électrolyte liquide résultant du mélange du liquide ionique et du sel ionique mentionnés plus haut. La couche d'électrolyte gélifié
15 présente une épaisseur allant de 20 à 35 µm.

Il ressort aussi clairement de cet exemple, que la première étape de trempage-retrait avec la première solution moins visqueuse permet d'acheminer l'électrolyte jusqu'au cœur du matériau composite et la seconde étape de trempage-retrait permet la finalisation du dépôt sous forme d'une
20 couche d'électrolyte en surface suffisamment épaisse pour jouer le rôle d'électrolyte solide et de séparateur.

REVENDICATIONS

1. Procédé de dépôt d'un matériau sous forme d'une couche à la surface d'un substrat présentant, à sa surface, des pores et/ou des reliefs, ledit matériau étant un matériau électrolytique comprenant une matrice organique ou inorganique comprenant, en son sein, au moins un additif conducteur d'ions choisis parmi les sels conducteurs d'ions, les liquides ioniques ou les mélanges de ceux-ci, et éventuellement au moins un solvant organique et éventuellement au moins un additif inorganique du type oxyde, ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

- au moins une première étape de dépôt, par voie humide, à la surface du substrat, d'une première solution comprenant les ingrédients du matériau et/ou des précurseurs de tout ou partie desdits ingrédients, ladite première solution présentant une viscosité prédéterminée ;

- au moins une deuxième étape de dépôt, par voie humide, à la surface du substrat d'une deuxième solution comprenant les ingrédients du matériau et/ou des précurseurs de tout ou partie desdits ingrédients, ladite deuxième solution présentant une viscosité supérieure à la viscosité de la première solution.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la première solution et la deuxième solution comprennent, comme ingrédients du matériau électrolytique ou précurseurs de ceux-ci :

- un ou plusieurs polymères pour constituer la matrice organique ou des précurseurs de ceux-ci, tels que des monomères ou prépolymères ;

- un ou plusieurs additifs conducteurs d'ions choisis parmi les sels conducteurs d'ions, les liquides ioniques ou les mélanges de ceux-ci ;

- éventuellement, un ou plusieurs solvants organiques ; et

- éventuellement, un ou plusieurs additifs inorganiques du type oxydes.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel, lorsque la première solution et la deuxième solution comprennent des monomères ou prépolymères, elles comprennent, en outre, un initiateur de polymérisation pour la transformation du ou des monomères ou prépolymères en polymères.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat est une électrode.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel l'électrode comporte :

- un support collecteur de courant sous forme d'un feuillard métallique ;
- sur une face du support collecteur de courant, une couche active comportant le matériau actif de l'électrode et éventuellement un matériau conducteur de l'électricité.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, après la mise en œuvre de la première étape de dépôt et avant la mise en œuvre de la deuxième étape de dépôt, une étape de séchage.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, après la mise en œuvre de la première étape de dépôt et l'éventuelle étape de séchage et avant la mise en œuvre de la deuxième étape de dépôt, une étape de transformation du ou desdits précurseurs en le ou lesdits ingrédients.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la viscosité de la deuxième solution supérieure à celle de la première solution est obtenue en intervenant sur l'un au moins des facteurs suivants :

- 5 - l'utilisation d'un solvant en quantité moindre par rapport à celui utilisé dans la première solution ; et/ou
- l'utilisation d'une température moindre par rapport à celle de la première solution ; et/ou
- l'utilisation d'au moins un ingrédient en concentration
- 10 supérieure par rapport à la première solution.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant après la mise en œuvre de la deuxième étape de dépôt, une étape de séchage.

15

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la première solution et/ou la deuxième solution comprennent, en outre, au moins un additif de transformation du ou desdits précurseurs en ingrédient(s) dudit matériau, lorsque la première solution et/ou

20 la deuxième solution comportent un ou plusieurs précurseurs du ou desdits ingrédients du matériau.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant après la mise en œuvre de la deuxième étape de

25 dépôt, une étape de transformation du ou desdits précurseurs en le ou lesdits ingrédients.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la première et la deuxième étapes de dépôt sont

réalisées par une technique d'enduction, telle que la technique d'enduction centrifuge, la technique de trempage-retrait ; une technique de pulvérisation, telle que l'électropulvérisation ; et des combinaisons de celles-ci.

- 5 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la première et la deuxième étapes de dépôt sont réalisées par la technique de trempage-retrait.

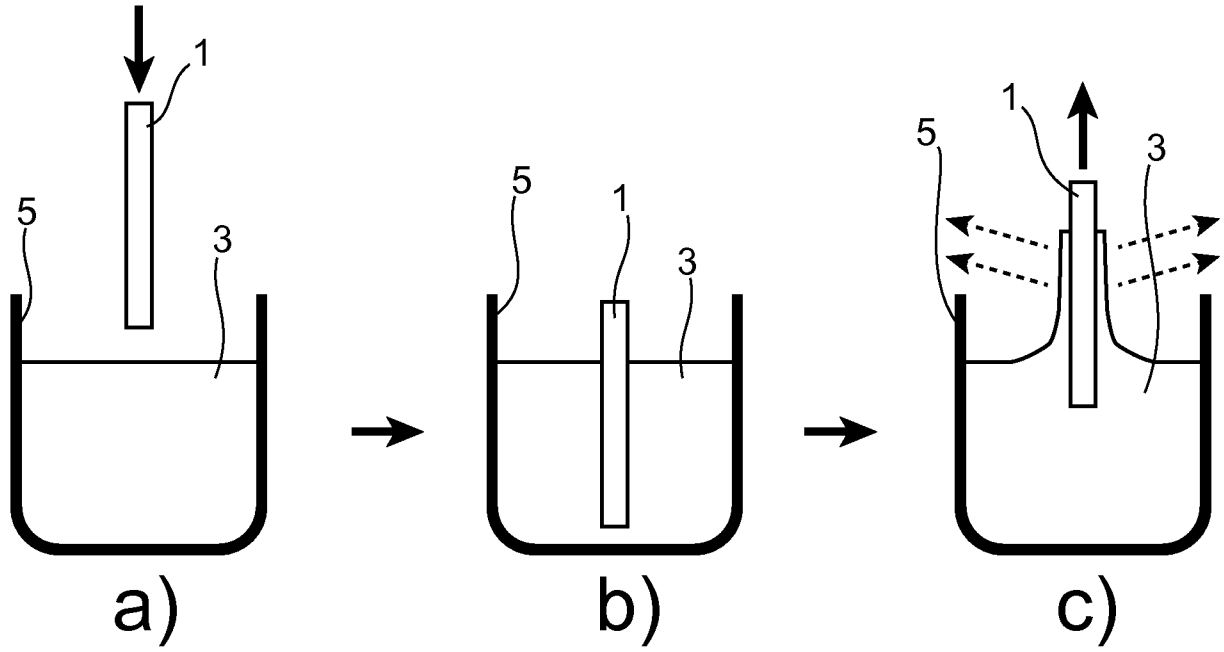


FIG. 1

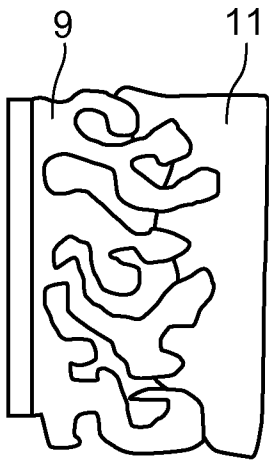


FIG. 2

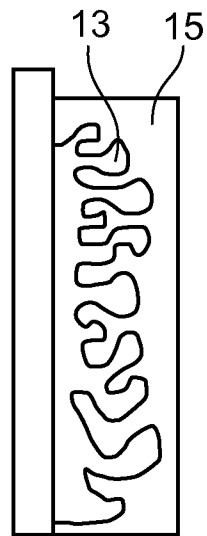


FIG. 3

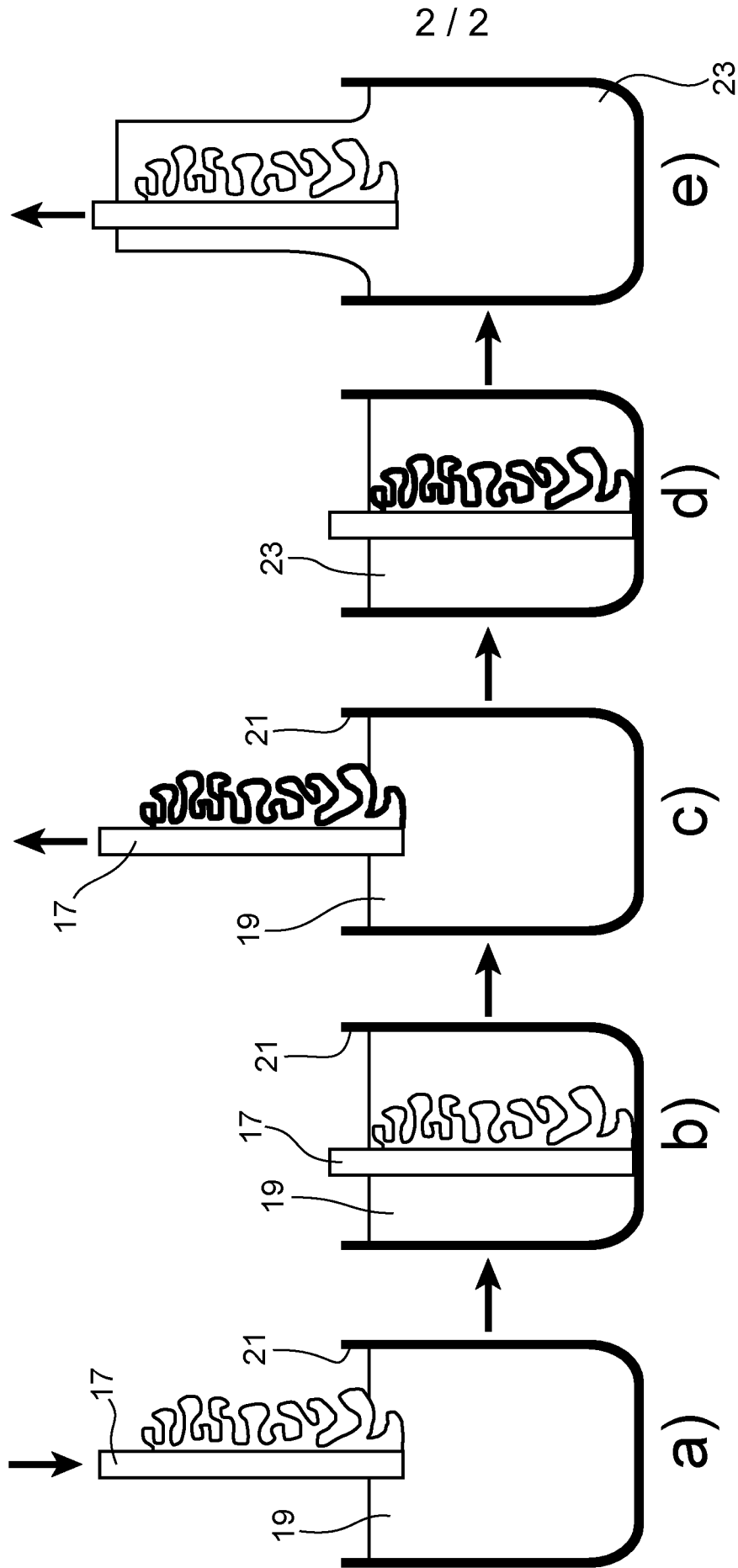


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. H01M4/04 H01M4/139 H01M4/66
 ADD. H01M10/052 H01M10/0565 H01M10/058 H01M4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 H01M

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 700 300 A (JENSEN GERT [US] ET AL) 23 December 1997 (1997-12-23) the whole document column 3, line 19 - column 4, line 7 column 4, line 20 - line 67 column 5, line 40 - line 61 column 6, line 10 - line 34 column 6, line 44 - line 49 examples 7-10	1-13
A	US 2013/042467 A1 (SANADA MASAKAZU [JP] ET AL) 21 February 2013 (2013-02-21) paragraph [0012] paragraph [0036] - paragraph [0039] paragraph [0045] paragraph [0059] - paragraph [0063] paragraph [0067] - paragraph [0073] ----- -/--	1-13

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 10 December 2018	Date of mailing of the international search report 18/12/2018
---	--

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 Gamez, Agnès
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052331

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP H10 149819 A (FURUKAWA BATTERY CO LTD) 2 June 1998 (1998-06-02) paragraph [0014] - paragraph [0023] -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/052331

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5700300	A	23-12-1997	NONE
US 2013042467	A1	21-02-2013	CN 102956870 A 06-03-2013
			JP 5785030 B2 24-09-2015
			JP 2013041769 A 28-02-2013
			KR 20130020574 A 27-02-2013
			TW 201310750 A 01-03-2013
			US 2013042467 A1 21-02-2013
JP H10149819	A	02-06-1998	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/052331

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M4/04 H01M4/139 H01M4/66 ADD. H01M10/052 H01M10/0565 H01M10/058 H01M4/02		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 700 300 A (JENSEN GERT [US] ET AL) 23 décembre 1997 (1997-12-23) le document en entier colonne 3, ligne 19 - colonne 4, ligne 7 colonne 4, ligne 20 - ligne 67 colonne 5, ligne 40 - ligne 61 colonne 6, ligne 10 - ligne 34 colonne 6, ligne 44 - ligne 49 exemples 7-10	1-13
A	----- US 2013/042467 A1 (SANADA MASAKAZU [JP] ET AL) 21 février 2013 (2013-02-21) alinéa [0012] alinéa [0036] - alinéa [0039] alinéa [0045] alinéa [0059] - alinéa [0063] alinéa [0067] - alinéa [0073] ----- -/--	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 10 décembre 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 18/12/2018
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Gamez, Agnès

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JP H10 149819 A (FURUKAWA BATTERY CO LTD) 2 juin 1998 (1998-06-02) alinéa [0014] - alinéa [0023] -----	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/052331

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5700300	A	23-12-1997	AUCUN

US 2013042467	A1	21-02-2013	CN 102956870 A 06-03-2013
			JP 5785030 B2 24-09-2015
			JP 2013041769 A 28-02-2013
			KR 20130020574 A 27-02-2013
			TW 201310750 A 01-03-2013
			US 2013042467 A1 21-02-2013

JP H10149819	A	02-06-1998	AUCUN
