

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 25.04.19.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 30.10.20 Bulletin 20/44.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE SOCIETE ANO-  
NYME — FR.

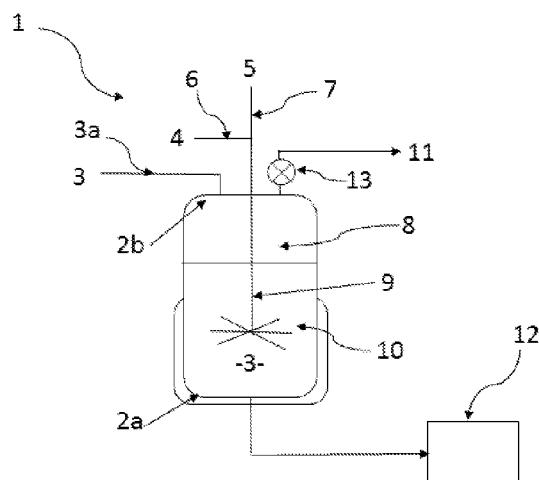
72 Inventeur(s) : DEUR-BERT DOMINIQUE.

73 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE SOCIETE ANO-  
NYME.

74 Mandataire(s) : LECA FRANCOIS.

54 Procédé de préparation du bis(fluorosulfonyl) imide.

57 La présente invention concerne un procédé de prépa-  
ration du bis(fluorosulfonyl) imide comprenant les étapes  
de : i) la fourniture d'un courant A1 comprenant de l'acide  
fluorhydrique et la fourniture d'un réacteur contenant une  
phase liquide A2 comprenant du bis(halosulfonyl) imide ;  
ii) dans ledit réacteur, la mise en contact de ladite phase li-  
quide A2 avec ledit courant A1 pour produire du bis(fluoro-  
sulfonyl) imide caractérisé en ce que l'acide fluorhydrique  
contenu dans le courant A1 est sous forme gazeuse et en  
ce que ledit courant A1 est injecté dans ladite phase liquide  
A2.



## Description

### Titre de l'invention : Procédé de préparation du bis(fluorosulfonyle) imide

#### Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé de préparation de bis(fluorosulfonyle) imide. En particulier, la présente invention concerné un procédé de préparation de bis(fluorosulfonyle) imide à partir de bis(halosulfonyle) imide.

#### Technique antérieure

[0002] Les anions de type sulfonylimide, de par leur très faible basicité, sont de plus en plus utilisés dans le domaine du stockage d'énergie sous forme de sels inorganiques dans les batteries, ou de sels organiques dans les super condensateurs ou dans le domaine des liquides ioniques. Le marché des batteries étant en plein essor et la réduction des coûts de fabrication des batteries devenant un enjeu majeur, un procédé de synthèse à grande échelle et à bas coût de ce type d'anions est nécessaire.

[0003] Dans le domaine spécifique des batteries Li-ion, le sel actuellement le plus utilisé est le  $\text{LiPF}_6$  mais ce sel montre de nombreux désavantages tels qu'une stabilité thermique limitée, une sensibilité à l'hydrolyse et donc une plus faible sécurité de la batterie. Récemment de nouveaux sels possédant le groupement  $\text{FSO}_2^-$  ont été étudiés et ont démontré de nombreux avantages comme une meilleure conductivité ionique et une résistance à l'hydrolyse. L'un de ces sels, le LiFSI ( $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ ) a montré des propriétés très intéressantes qui font de lui un bon candidat pour remplacer le  $\text{LiPF}_6$ .

[0004] Il existe divers procédés de préparation du LiFSI. WO2009/123328 décrit notamment la préparation de LiFSI à partir du bis(chlorosulfonyle) imide, via différentes étapes de préparation de sels intermédiaires, tels que par exemple un sel de zinc de bis(fluorosulfonyle) imide, suivi d'un sel d'ammonium de bis(fluorosulfonyle) imide.

[0005] Un des intermédiaires réactionnels pour arriver au LiFSI est le bis(fluorosulfonyle) imide. WO 2015/012897 décrit la préparation du bis(fluorosulfonyle) imide par fluoration du bis(halosulfonyle) en présence d'acide fluorhydrique. La préparation du bis(fluorosulfonyle) imide, (HFSI), est obtenu dans des conditions de reflux d'acide fluorhydrique. La mise en œuvre du procédé dans ces conditions peut favoriser la formation de produits secondaires non désirés. En outre, les conditions opératoires appliquées dans ce procédé nécessitent un apport énergétique important ce qui augmente l'empreinte carbone de celui-ci.

[0006] Il existe donc encore un besoin d'un procédé de préparation de bis(fluorosulfonyle) imide ne présentant pas les inconvénients susmentionnés.

#### Résumé de l'invention

- [0007] Selon un premier aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation du bis(fluorosulfonyl) imide comprenant les étapes de :
- [0008] i) la fourniture d'un courant **A1** comprenant de l'acide fluorhydrique et la fourniture d'un réacteur contenant une phase liquide **A2** comprenant du bis(halosulfonyl) imide ;
- [0009] ii) dans ledit réacteur, la mise en contact de ladite phase liquide **A2** avec ledit courant **A1** pour produire du bis(fluorosulfonyl) imide
- [0010] caractérisé en ce que l'acide fluorhydrique contenu dans le courant **A1** est sous forme gazeuse et en ce que ledit courant **A1** est injecté dans ladite phase liquide **A2**.
- [0011] Selon un mode de réalisation préféré, le réacteur est de forme tubulaire.
- [0012] Selon un mode de réalisation préféré, le diamètre intérieur du réacteur est inférieur à la hauteur intérieure du réacteur.
- [0013] Selon un mode de réalisation préféré, ledit réacteur est pourvu d'au moins un dispositif de bullage pour l'agitation de ladite phase liquide **A2**.
- [0014] Selon un mode de réalisation préféré, ledit réacteur est pourvu d'au moins un dispositif de bullage pour l'agitation de ladite phase liquide **A2** et ledit courant **A1** est injecté dans ladite phase liquide **A2** par l'intermédiaire dudit dispositif de bullage.
- [0015] Selon un mode de réalisation préféré, ledit dispositif de bullage est équipé d'une pluralité d'orifices disposés dans ladite phase liquide **A2**, lesdits orifices étant configurés pour former des bulles d'un diamètre compris entre 10  $\mu$ m et 5 mm.
- [0016] Selon un mode de réalisation préféré, au cours de l'étape ii), la température de ladite phase liquide **A2** est maintenue substantiellement constante.
- [0017] Selon un mode de réalisation préféré, au cours de l'étape ii), la température de ladite phase liquide **A2** varie d'au maximum 5°C en valeur absolue, de préférence d'au maximum 3°C en valeur absolue, encore plus préférentiellement d'au maximum 2°C en valeur absolue, voire en particulier d'au maximum 1°C en valeur absolue.
- [0018] Selon un mode de réalisation préféré, la vitesse d'introduction, dans ladite phase liquide **A2**, de l'acide fluorhydrique contenu dans ledit courant **A1** est d'au moins 1 mole d'HF / mole de bis(halosulfonyl) imide / heure et, de préférence d'au plus 100 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyl) imide / heure.
- [0019] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape ii) est mise en œuvre avec un ratio molaire HF/[bis(halosulfonyl) imide] d'au moins 2,0 et d'au plus 5,0.
- [0020] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape ii) est mise en œuvre à une température supérieure à 0°C.
- [0021] Selon un mode de réalisation préféré, le composé bis(halosulfonyl) imide est le bis(chlorosulfonyl) imide.
- [0022] Selon un second aspect, la présente invention fournit un procédé de préparation de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl) imide comprenant les étapes :
- [0023] a) mise en œuvre du procédé de préparation du bis(fluorosulfonyl) imide selon la

présente invention ;

- [0024] b) mise en contact du bis(fluorosulfonyle) imide avec une composition comprenant au moins un sel de lithium pour former ledit sel de lithium de bis(fluorosulfonyle) imide.

### **Brève description des figures**

- [0025] [fig.1] représente schématiquement un réacteur pour la mise en œuvre du procédé de préparation du bis(fluorosulfonyle) imide selon un mode de réalisation particulier.
- [0026] [fig.2] représente schématiquement un dispositif de bullage selon un mode de réalisation particulier.
- [0027] [fig.3] représente schématiquement un diffuseur selon un mode de réalisation particulier de la présente invention.
- [0028] [fig.4] représente schématiquement un dispositif de bullage comprenant deux diffuseurs constitués de deux branches chacun selon un mode de réalisation particulier de la présente invention.
- [0029] [fig.5] représente schématiquement un dispositif de bullage comprenant deux diffuseurs disposés de manière décalée et constitués chacun de plusieurs branches selon un mode de réalisation particulier de la présente invention.
- [0030] [fig.6] représente schématiquement un réacteur pour la mise en œuvre du procédé de préparation du bis(fluorosulfonyle) imide comprenant deux dispositifs de bullage selon un mode de réalisation particulier.

### **Description détaillée de l'invention**

- [0031] Selon un premier aspect, la présente invention fournit un procédé de préparation du bis(fluorosulfonyle) imide. De préférence, ledit procédé comprend les étapes de :
- [0032] i) la fourniture d'un courant **A1** comprenant HF et la fourniture d'un réacteur contenant une phase liquide **A2** comprenant du bis(halosulfonyle) imide ;
- [0033] ii) dans ledit réacteur, la mise en contact de ladite phase liquide **A2** avec ledit courant **A1** pour produire du bis(fluorosulfonyle) imide.
- [0034] De préférence, l'acide fluorhydrique contenu dans le courant **A1** est sous forme gazeuse. En outre, de préférence, ledit courant **A1** est injecté dans ladite phase liquide **A2**.
- [0035] De préférence, ladite phase liquide **A2** comprend du bis(halosulfonyle) imide mais est dépourvu de solvant organique. Ainsi, l'étape ii) de fluoration du bis(halosulfonyle) imide en bis(fluorosulfonyle) imide est mis en œuvre en l'absence de solvant organique.
- [0036] Selon un mode de réalisation particulier alternatif, ladite phase liquide **A2** comprend du bis(halosulfonyle) imide et un solvant organique Le solvant organique SO1 peut être choisi parmi les esters, les nitriles, les éthers, les solvants aromatiques, les

carbonates, les solvants cycliques ou hétérocycliques et leurs mélanges. De préférence, le solvant organique SO1 est choisi dans le groupe constitué l'acétate de méthyle, de l'acétate de butyle, de l'acétate d'éthyle, de l'acétate de propyle, de l'acétate d'isopropyle, du butyronitrile, du valéronitrile, du benzonitrile, du diisopropyl éther, du 2-méthoxy-2-méthylbutane, du cyclopentylméthyl éther, du benzène, du toluène, du chlorobenzène, du dichlorobenzène, des xylènes, de l'éthylbenzène, 1,4-dioxane, du carbonate de diméthyle, du carbonate d'éthylène, du sulfolane et de leurs mélanges.

- [0037] Lorsque ledit courant **A1** est injecté dans ladite phase liquide **A2**, l'acide fluorhydrique réagit avec le bis(halosulfonyle) imide pour former le bis(fluorosulfonyle) imide. Le bis(halosulfonyle) imide peut être le bis(chlorosulfonyle) imide, le bis(bromosulfonyle) imide ou le bis(iodosulfonyle) imide ou un mélange de ceux-ci. De préférence, dans la présente demande, le bis(halosulfonyle) imide est le bis(chlorosulfonyle) imide.
- [0038] De préférence, l'acide fluorhydrique est de l'acide fluorhydrique anhydre. Dans le cadre de l'invention, par « acide fluorhydrique anhydre », on entend de l'HF contenant moins de 500 ppm d'eau, de préférence moins de 300 ppm d'eau de manière préférée moins de 200 ppm d'eau.
- [0039] En outre, la mise en œuvre de l'étape ii) aboutit à la formation d'un composé de formule HX dans laquelle X est Cl, Br ou I. Le composé de formule HX produit est de préférence sous forme gazeuse dans les conditions opératoires du présent procédé, i.e. dans les conditions de température et de pression mise en œuvre pour le présent procédé, en particulier à l'étape ii). Le composé de formule HX peut être dégazé du milieu réactionnel par exemple par entraînement (stripping) par un gaz neutre (tel que l'azote, l'hélium ou l'argon). De préférence, le composé HX est éliminé en continu au cours de la mise en œuvre de l'étape ii). De préférence, le composé HX est HCl lorsque le bis(halosulfonyle) imide est le bis(chlorosulfonyle) imide. Le composé HX est HBr lorsque le bis(halosulfonyle) imide est le bis(bromosulfonyle) imide. Le composé HX est HI lorsque le bis(halosulfonyle) imide est le bis(iodosulfonyle) imide. De préférence, l'étape ii) est mise en œuvre dans des conditions de pression et de température de sorte à maintenir le bis(halosulfonyle) imide et le bis(fluorosulfonyle) imide produit sous forme liquide.
- [0040] Ainsi, l'étape ii) peut être mise en œuvre à pression atmosphérique ou à une pression supérieure à la pression atmosphérique. De préférence, l'étape ii) peut être mise en œuvre à une pression inférieure à 10 bara, avantageusement à une pression inférieure à 9 bara, de préférence inférieure à 8 bara, plus préférentiellement inférieure à 7 bara, en particulier inférieure à 6 bara.
- [0041] L'étape ii) peut être mise en œuvre à une température supérieure à 0°C, avantageusement supérieure à 5°C, de préférence supérieure à 10°C, plus préférentiellement

supérieure à 15°C.

- [0042] De préférence, l'étape ii) est mise en œuvre à une température inférieure à 150°C, avantageusement inférieure à 140°C, de préférence inférieure à 130°C, plus préférentiellement inférieure à 120°C, en particulier inférieure à 110°C, plus particulièrement inférieure à 100°C, de manière privilégiée inférieure à 90°C, de manière avantageusement privilégiée inférieure à 80°C, de manière préférentiellement privilégiée inférieure à 70°C, de manière plus préférentiellement privilégiée inférieure à 60°C, de manière particulièrement privilégiée inférieure 50°C.
- [0043] Ainsi, l'étape ii) peut être mise en œuvre à une température supérieure à 0°C, avantageusement supérieure à 5°C, de préférence supérieure à 10°C, plus préférentiellement supérieure à 15°C ; et à une température inférieure à 150°C, avantageusement inférieure à 140°C, de préférence inférieure à 130°C, plus préférentiellement inférieure à 120°C, en particulier inférieure à 110°C, plus particulièrement inférieure à 100°C, de manière privilégiée inférieure à 90°C, de manière avantageusement privilégiée inférieure à 80°C, de manière préférentiellement privilégiée inférieure à 70°C, de manière plus préférentiellement privilégiée inférieure à 60°C, de manière particulièrement privilégiée inférieure 50°C.
- [0044] De préférence, l'étape ii) peut être mise en œuvre à une température supérieure à 0°C, avantageusement supérieure à 5°C, de préférence supérieure à 10°C, plus préférentiellement supérieure à 15°C ; et à une température inférieure à 150°C, avantageusement inférieure à 140°C, de préférence inférieure à 130°C, plus préférentiellement inférieure à 120°C, en particulier inférieure à 110°C, plus particulièrement inférieure à 100°C, de manière privilégiée inférieure à 90°C, de manière avantageusement privilégiée inférieure à 80°C, de manière préférentiellement privilégiée inférieure à 70°C, de manière plus préférentiellement privilégiée inférieure à 60°C, de manière particulièrement privilégiée inférieure 50°C ; et à pression atmosphérique.
- [0045] De préférence, l'étape ii) peut être mise en œuvre à une température supérieure à 0°C, avantageusement supérieure à 5°C, de préférence supérieure à 10°C, plus préférentiellement supérieure à 15°C ; et à une température inférieure à 150°C, avantageusement inférieure à 140°C, de préférence inférieure à 130°C, plus préférentiellement inférieure à 120°C, en particulier inférieure à 110°C, plus particulièrement inférieure à 100°C, de manière privilégiée inférieure à 90°C, de manière avantageusement privilégiée inférieure à 80°C, de manière préférentiellement privilégiée inférieure à 70°C, de manière plus préférentiellement privilégiée inférieure à 60°C, de manière particulièrement privilégiée inférieure 50°C ; et à une pression supérieure à 1 bara ; et inférieure à 10 bara, avantageusement à une pression inférieure à 9 bara, de préférence inférieure à 8 bara, plus préférentiellement inférieure à 7 bara, en particulier inférieure à 6 bara.

- [0046] De préférence, au cours de l'étape ii), la température de ladite phase liquide **A2** est maintenue substantiellement constante. Dans la présente demande, on entend par « substantiellement constante » une variation de température d'au maximum 5°C en valeur absolue, de préférence d'au maximum 3°C en valeur absolue, encore plus préférentiellement d'au maximum 2°C en valeur absolue, voire en particulier d'au maximum 1°C en valeur absolue.
- [0047] Ainsi, au cours de l'étape ii), la température de ladite phase liquide **A2** varie d'au maximum 5°C en valeur absolue, de préférence d'au maximum 3°C en valeur absolue, encore plus préférentiellement d'au maximum 2°C en valeur absolue, voire en particulier d'au maximum 1°C en valeur absolue.
- [0048] De préférence, à l'étape ii), la vitesse d'introduction, dans ladite phase liquide **A2**, de l'acide fluorhydrique contenu dans ledit courant **A1** est d'au moins 1 mole d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, avantageusement d'au moins 5 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, de préférence d'au moins 10 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, plus préférentiellement d'au moins 20 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, en particulier d'au moins 30 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, plus particulièrement d'au moins 40 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, de manière privilégiée d'au moins 50 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure.
- [0049] En particulier, à l'étape ii), la vitesse d'introduction, dans ladite phase liquide **A2**, de l'acide fluorhydrique contenu dans ledit courant **A1** est d'au plus 130 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, avantageusement d'au plus 120 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, de préférence d'au plus 110 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, en particulier d'au plus 100 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure.
- [0050] Ainsi, à l'étape ii), la vitesse d'introduction, dans ladite phase liquide **A2**, de l'acide fluorhydrique contenu dans ledit courant **A1** est d'au moins 1 mole d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, avantageusement d'au moins 5 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, de préférence d'au moins 10 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, plus préférentiellement d'au moins 20 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, en particulier d'au moins 30 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, plus particulièrement d'au moins 40 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, de manière privilégiée d'au moins 50 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure ; et d'au plus 130 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, avantageusement d'au plus 120 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, de préférence d'au plus 110 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure, en particulier d'au plus 100 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure.

- [0051] En particulier, à l'étape ii), la vitesse d'introduction, dans ladite phase liquide **A2**, de l'acide fluorhydrique contenu dans ledit courant **A1** est d'au moins 1 mole d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, avantageusement d'au moins 5 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, de préférence d'au moins 10 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, plus préférentiellement d'au moins 20 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, en particulier d'au moins 30 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, plus particulièrement d'au moins 40 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, de manière privilégiée d'au moins 50 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure.
- [0052] Plus particulièrement, à l'étape ii), la vitesse d'introduction, dans ladite phase liquide **A2**, de l'acide fluorhydrique contenu dans ledit courant **A1** est d'au plus 130 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, avantageusement d'au plus 120 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, de préférence d'au plus 110 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, en particulier d'au plus 100 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure.
- [0053] Ainsi, à l'étape ii), la vitesse d'introduction, dans ladite phase liquide **A2**, de l'acide fluorhydrique contenu dans ledit courant **A1** est d'au moins 1 mole d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, avantageusement d'au moins 5 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, de préférence d'au moins 10 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, plus préférentiellement d'au moins 20 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, en particulier d'au moins 30 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, plus particulièrement d'au moins 40 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, de manière privilégiée d'au moins 50 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure ; et d'au plus 130 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, avantageusement d'au plus 120 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, de préférence d'au plus 110 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure, en particulier d'au plus 100 moles d'HF / mole de bis(chlorosulfonyle) imide / heure.
- [0054] La vitesse d'introduction de l'acide fluorhydrique mentionnée ci-dessus permet d'éviter des pertes d'HF notamment lorsque celui-ci est introduit sous forme gazeuse. Ceci permet donc d'améliorer l'efficacité globale du procédé.
- [0055] En outre, la vitesse d'introduction de l'HF peut être contrôlée de sorte à maintenir une concentration stationnaire faible en HF dans le milieu réactionnel, c'est-à-dire dans ladite phase liquide **A2**. L'HF sera alors consommé de suite dans la réaction de fluoration et le ratio molaire entre l'HF et le bis(halosulfonyle) imide sera proche de la stœchiométrie. Le présent procédé permet de limiter l'usage d'un excès en HF. Ceci représente un avantage économique important ; le coût du besoin en HF sera proche de celui du besoin en HF théorique requis par la stœchiométrie de la réaction.

- [0056] Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, l'étape ii) est mise en œuvre avec un ratio molaire HF/[bis(halosulfonyl) imide] d'au moins 2,0, de préférence d'au moins 2,05, en particulier d'au moins 2,1. De préférence, l'étape ii) est mise en œuvre avec un ratio molaire HF/[bis(halosulfonyl) imide] d'au plus 5.5, de préférence d'au plus 5.2, en particulier d'au plus 5,0.
- [0057] Ainsi, l'étape ii) est mise en œuvre avec un ratio molaire HF/[bis(halosulfonyl) imide] d'au moins 2,0, de préférence d'au moins 2,05, en particulier d'au moins 2,1 ; et d'au plus 5.5, de préférence d'au plus 5,2, en particulier d'au plus 5,0.
- [0058] De préférence, l'étape ii) est mise en œuvre avec un ratio molaire HF/[bis(chlorosulfonyl) imide] d'au moins 2,0, de préférence d'au moins 2,05, en particulier d'au moins 2,1. De préférence, l'étape ii) est mise en œuvre avec un ratio molaire HF/[bis(chlorosulfonyl) imide] d'au plus 5.5, de préférence d'au plus 5.2, en particulier d'au plus 5,0.
- [0059] Ainsi, l'étape ii) est mise en œuvre avec un ratio molaire HF/[bis(chlorosulfonyl) imide] d'au moins 2,0, de préférence d'au moins 2,05, en particulier d'au moins 2,1 ; et d'au plus 5.5, de préférence d'au plus 5.2, en particulier d'au plus 5,0.
- [0060] Pour assurer une meilleure conversion et une meilleure sélectivité de la réaction, ledit réacteur 1 est pourvu d'au moins un dispositif de bullage 8 (Fig. 1). Celui-ci peut servir à agiter ladite phase liquide **A2** (ref. 3, Fig. 1). Par l'intermédiaire dudit dispositif de bullage 8, un gaz inerte et/ou un réactif sous forme gazeuse peut être injecté dans ladite phase liquide **A2**. Ainsi, des bulles de gaz inerte ou d'un réactif, par exemple HF via le courant **A1**, seront diffusées dans la phase liquide **A2**. Ledit dispositif de bullage 8 peut être configuré pour permettre une diffusion homogène des bulles au sein de la phase liquide **A2**. De préférence, le gaz inerte injecté par l'intermédiaire dudit dispositif de bullage 8 peut être de l'azote ou de l'argon. Le gaz inerte peut être mélangé avec ledit courant **A1** et être injecté simultanément à celui-ci dans ladite phase liquide **A2** par l'intermédiaire dudit dispositif de bullage. Ceci permet notamment de favoriser le mélange du milieu réactionnel ainsi qu'une meilleure homogénéité en température de celui-ci.
- [0061] De préférence, ledit dispositif de bullage est fixe, c'est-à-dire non rotatif, ce qui le distingue des dispositifs d'agitation mécanique rotatif. Le mélange de la phase liquide **A2** s'effectue uniquement par la diffusion des bulles générées par le dispositif de bullage 8.
- [0062] De préférence, ledit dispositif de bullage 8 est équipé d'une pluralité d'orifices 11 (Fig. 2) permettant ainsi de diffuser le gaz inerte et/ou le courant **A1** en plusieurs points au sein de ladite phase liquide **A2**. L'acide fluorhydrique contenu dans le courant **A1** est ainsi réparti de manière plus homogène dans toute la section du réacteur. Ceci permet d'améliorer le rendement global de la réaction par rapport à un

dispositif de bullage qui injecterait le courant **A1** en un seul point.

- [0063] Ledit réacteur 1 comprend un fond 2a et un couvercle 2b et le dispositif de bullage 8 peut être connecté soit au fond du réacteur 2a soit au couvercle du réacteur 2b (Fig. 1). Le dispositif de bullage 8 est également connecté à une ligne d'amenée 6 du courant **A1** (représenté par la référence 4 à la Fig. 1) et optionnellement à une ligne d'amenée 7 du gaz inerte (représenté par la référence 5 à la Fig. 1).
- [0064] Le dispositif de bullage 8 comprend une conduite 9 et au moins un diffuseur 10 (Fig. 1). Ladite conduite 9 est connectée par une extrémité à la ligne d'amenée 6 du courant **A1** et optionnellement à une ligne d'amenée 7 du gaz inerte. Ladite conduite 9 est connectée par l'autre extrémité audit diffuseur 10. La phase liquide **A2** est introduite dans le réacteur 1 par la conduite 3a préalablement à la mise en œuvre de la réaction de fluoration. Ledit diffuseur 10 est disposé dans ladite phase liquide **A2** et comprend une ou plusieurs branches 13a, 13b (Fig. 2), chacune comprenant une pluralité d'orifices 11 (Fig. 2). Ledit diffuseur 10 peut, de préférence, comprendre au moins deux, trois, quatre, cinq ou six branches 13, chacune comprenant une pluralité d'orifices 11. La Fig. 3 représente par exemple un diffuseur 10 comprend 6 branches (13a, 13b, 13c, 13d, 13e, 13f), chacune des branches 13a-13f comprenant des orifices 11 référencés à la Fig. 3 sur la branche 13b uniquement par souci de clarté. Lesdites branches 13 sont de préférence disposées dans le même plan. Le diffuseur peut avoir différentes formes telles qu'une étoile ou un râtelier ou tout autre forme connue de l'homme du métier.
- [0065] De préférence, le diffuseur 10 est disposé de manière perpendiculaire ou substantiellement perpendiculaire par rapport à l'axe central (a,a') de ladite conduite 9 (Fig. 2). Le terme « substantiellement perpendiculaire » indique que l'angle entre l'axe central de ladite conduite et le plan P formé par ledit diffuseur est compris 70° et 110°. Ledit plan P formé par ledit diffuseur correspond au plan passant par l'axe central de chacune desdites branches.
- [0066] De préférence, lesdits orifices sont configurés pour former des bulles d'un diamètre compris entre 1µm et 10mm, de préférence entre 10 µm et 5 mm. Lesdits orifices sont de préférence de forme circulaire, oblong ou elliptique. Des bulles dont le diamètre est supérieur à 10 mm génèrent des turbulences trop importantes au sein de ladite phase liquide.
- [0067] Ledit dispositif de bullage peut comprendre, dans un autre mode de réalisation, au moins deux diffuseurs. Ledit dispositif de bullage peut comprendre au moins deux diffuseurs permettant l'injection dudit courant **A1** et optionnellement le gaz inerte simultanément dans des sections différentes permettant de maximiser la diffusion au sein de ladite phase liquide. La Fig. 4 illustre un dispositif de bullage comprenant la conduite 9 connectée à deux diffuseurs 10a et 10b, chacun comprenant deux branches (13a, 13b et 13a', 13b' respectivement). La Fig. 5 représente également une vue en

coupe d'un dispositif de bullage 8 comprenant deux diffuseurs constitués respectivement de six branches (13a, 13b, 13c, 13d, 13e, 13f) et de quatre branches (13a', 13b', 13c', 13d'), chaque branche comprenant une pluralité d'orifices. Les deux diffuseurs sont disposés l'un au-dessus de l'autre de manière décalée ou en quinconce.

[0068] Ledit réacteur peut également comprendre une pluralité de dispositif de bullage 8, 8a (Fig. 6). Les dispositifs de bullage sont tels que décrits ci-dessus. Chaque dispositif de bullage peut permettre l'injection dans la phase liquide **A2** du courant **A1** et optionnellement d'un gaz inerte. Par exemple, comme illustré à la Fig. 6, le réacteur 1 comprend une phase liquide 3 et deux dispositifs de bullage 8 et 8a. Le dispositif de bullage 8 comprend une conduite 9 et un diffuseur 10 ; ladite conduite 9 étant connectée à la ligne d'amenée 7 du gaz inerte 5 et à la ligne d'amenée 6 dudit courant **A1** 4. Le dispositif de bullage 8a comprend une conduite 9a et un diffuseur 10a ; ladite conduite 9a étant connectée à la ligne d'amenée 6 dudit courant **A1** 4 et à la ligne d'amenée 7 du gaz inerte 5. L'acide chlorhydrique formé au cours de la réaction est éliminé en continu par l'intermédiaire d'une vanne 13 et est récupéré en 11 pour traitement ultérieur ou purification (Fig. 1 et Fig. 6). En fin de réaction, le réacteur 1 dont la phase liquide 2 comprend le bis(fluorosulfonyle) imide peut être vidangé et la phase liquide 2 est récupéré en 12 pour traitement ultérieur, par exemple purification ou mise en œuvre d'un procédé de préparation de sel de lithium de bis(fluorosulfonyle) imide tel que décrit ci-dessous.

[0069] Selon un mode de réalisation préféré, le réacteur est de forme tubulaire. De préférence, le diamètre intérieur dudit réacteur est inférieur à la hauteur intérieure dudit réacteur. L'utilisation d'un réacteur tubulaire permet de favoriser le bullage sur une certaine hauteur du réacteur et d'améliorer la diffusion du gaz inerte et/ou du courant **A1**. Le rapport entre la hauteur intérieure H du réacteur et le diamètre intérieur D du réacteur est compris entre 2 et 6.

[0070] En outre, le ratio entre le diamètre du diffuseur et le diamètre du réacteur est compris entre 0,2 et 0,9, de préférence entre 0,25 et 0,8 et en particulier entre 0,3 et 0,75. Le diamètre du diffuseur correspond à la plus grande dimension de sa projection dans un plan perpendiculaire à ladite conduite.

[0071] De préférence, ledit réacteur peut comprendre une double enveloppe. Ceci permet de garantir un chauffage homogène du réacteur et d'assurer les échanges thermiques avec ladite phase liquide **A2**.

[0072] De préférence, l'étape ii) est mise en œuvre en l'absence de catalyseur. Ceci permet d'obtenir des rendements très élevés comme décrit ci-dessous tout en évitant la mise en œuvre d'étapes ultérieures de purification du bis(fluorosulfonyle) imide pour éliminer toute trace du catalyseur.

[0073] Comme précisé dans la présente demande, au cours de l'étape ii) l'acide fluor-

hydrique va réagir avec le bis(halosulfonyle) imide pour former du bis(fluorosulfonyle) imide. Ainsi, au cours de la mise en œuvre du procédé, ladite phase liquide **A2** va se concentrer en bis(fluorosulfonyle) imide. La teneur massique en bis(fluorosulfonyle) imide dans ladite phase liquide **A2** va augmenter progressivement et la teneur massique en bis(halosulfonyle) imide dans ladite phase liquide **A2** va a contrario diminuer progressivement. Le présent procédé est mis en œuvre jusqu'à l'obtention de la conversion ou de la sélectivité souhaitée.

- [0074] Le présent procédé permet d'obtenir une conversion en bis(halosulfonyle) imide, de préférence en bis(chlorosulfonyle) imide, d'au moins 95%, avantageusement d'au moins 96%, de préférence d'au moins 97%, plus préférentiellement d'au moins 98%, en particulier d'au moins 99%, plus particulièrement d'au moins 99,2%, de manière privilégiée d'au moins 99,5%, de manière préférentiellement privilégiée d'au moins 99,8%, de manière particulièrement privilégiée de 100%.
- [0075] Le présent procédé permet d'obtenir un rendement en bis(fluorosulfonyle) imide d'au moins 80%, avantageusement d'au moins 85%, de préférence d'au moins 90%, plus préférentiellement d'au moins 95%.
- [0076] Le présent procédé peut également comprendre une étape iii) de dégazage du réacteur ou d'entraînement (stripping) en présence d'un gaz inerte. Le gaz inerte est de préférence l'azote. Cette étape permet d'éliminer l'HCl éventuellement dissous dans ladite phase liquide **A2** et d'éliminer l'HF n'ayant pas réagi.
- [0077] De préférence, ledit procédé comprend une étape iv) de récupération du bis(fluorosulfonyle) imide et optionnellement de purification de celui-ci.
- [0078] Selon un second aspect, la présente invention fournit un procédé de préparation de sel de lithium de bis(fluorosulfonyle) imide comprenant les étapes :
- [0079] a) mise en œuvre du procédé de préparation du bis(fluorosulfonyle) imide selon la présente invention ;
- [0080] b) mise en contact du bis(fluorosulfonyle) imide avec une composition comprenant au moins un sel de lithium pour former ledit sel de lithium de bis(fluorosulfonyle) imide.
- [0081] Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprenant au moins un sel de lithium est une composition aqueuse, de préférence une suspension aqueuse ou une solution aqueuse.
- [0082] Selon un autre mode de réalisation préféré, la composition comprenant au moins un sel de lithium est une composition solide, de préférence la composition est constituée d'au moins un sel de lithium solide.
- [0083] En particulier, le bis(fluorosulfonyle) imide est ajouté dans un récipient comprenant la composition comprenant au moins un sel de lithium. Le récipient peut être un réacteur, de préférence comprenant au moins un système d'agitation. Les éléments

permettant d'introduire la composition obtenue à l'étape b) sont de préférence résistants à l'HF.

- [0084] Selon un mode de réalisation, le sel de lithium est choisi dans le groupe constitué de LiOH, LiOH.H<sub>2</sub>O, LiHCO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiCl, et de leurs mélanges. De préférence, le sel de lithium est Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
- [0085] La composition, lorsqu'il s'agit d'une composition aqueuse comprenant au moins un sel de lithium, peut être préparée par tout moyen conventionnel de préparation de composition aqueuse alcaline. Il peut par exemple s'agir de la dissolution du sel de lithium dans de l'eau ultrapure ou désionisée, sous agitation.
- [0086] Pour déterminer la quantité de sel de lithium à introduire, on peut typiquement procéder à une analyse de l'acidité totale du mélange à neutraliser.
- [0087] Selon un mode de réalisation, l'étape c) est telle que :
- [0088] - le rapport molaire du sel de lithium divisé par le nombre de basicités dudit sel par rapport au bis(fluorosulfonyl) imide est supérieur ou égal à 1, de préférence inférieur à 5, de préférence inférieur à 3, de façon préférentielle comprise entre 1 et 2 ; et/ou
- [0089] - le rapport massique du sel de lithium sur la masse d'eau dans la composition aqueuse est comprise entre 0,1 et 2, de préférence entre 0,2 et 1 de manière préférée entre 0,3 et 0,7.
- [0090] Par exemple, le sel Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> présente un nombre de basicités égal à 2.
- [0091] L'étape b) du procédé selon l'invention peut être réalisée à une température inférieure ou égale à 40°C, de préférence inférieure ou égale à 30°C, préférentiellement inférieure ou égale à 20°C, et en particulier inférieure ou égale à 15°C.
- [0092] Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend une étape supplémentaire de filtration de la composition obtenue à l'étape b), conduisant à un filtrat **F** et à un gâteau **G**. Le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl) imide peut être contenu dans le filtrat **F** et/ou dans le gâteau **G**. Le filtrat **F** peut être soumis à au moins une étape d'extraction avec un solvant organique **S** typiquement faiblement soluble dans l'eau, afin d'extraire le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl) imide dans une phase organique. L'étape d'extraction conduit typiquement à la séparation d'une phase aqueuse et d'une phase organique. Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, par « faiblement soluble dans l'eau », on entend un solvant dont la solubilité dans l'eau est inférieure à 5% en poids. Le solvant organique **S** susmentionné est en particulier choisi parmi les familles suivantes: les esters, les nitriles, les éthers, les solvants chlorés, les solvants aromatiques, et leurs mélanges. De préférence, le solvant organique **S** est choisi parmi le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, le tétrahydrofurane, le diéthyléther, le valéronitrile et leurs mélanges. En particulier, le solvant organique **S** est l'acétate de butyle. Pour chaque extraction, la quantité massique de solvant organique utilisée peut varier entre 1/6 et 1 fois la masse du filtrat

**F.** Le nombre d'extractions peut être compris entre 2 et 10. De préférence, la phase organique, résultant de(s) l'extraction(s), présente une teneur massique en sel de lithium de bis(fluorosulfonyl) imide allant de 5% à 40% en masse. La phase organique séparée (obtenue à l'issue de l'extraction) peut ensuite être concentrée pour atteindre une concentration en sel de lithium de bis(fluorosulfonyl) imide comprise entre 30% et 60%, de préférence entre 40% et 50% en masse, ladite concentration pouvant être réalisée par tout moyen d'évaporation connu de l'homme du métier.

[0093] Le gâteau **G** susmentionné peut être lavé avec un solvant organique **S'** choisi parmi les familles suivantes : les esters, les nitriles, les éthers, les solvants chlorés, les solvants aromatiques, et leurs mélanges. De préférence, le solvant organique **S'** est choisi parmi le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, le tétrahydrofurane, l'acétronitrile, le diéthyléther, le valéronitrile et leurs mélanges. En particulier, le solvant organique **S'** est l'acétate de butyle. La quantité massique de solvant organique **S'** utilisée peut varier entre 1 et 10 fois le poids du gâteau. La quantité totale de solvant organique **S'** destinée au lavage peut être utilisée en une seule fois ou en plusieurs fois dans le but notamment d'optimiser la dissolution du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl) imide. De préférence, la phase organique, résultant du(des) lavage(s) du gâteau **G**, présente une teneur massique en sel de lithium de bis(fluorosulfonyl) imide allant de 5% à 20% en masse. La phase organique séparée résultant du(des) lavage(s) du gâteau **G**, peut ensuite être concentrée pour atteindre une concentration en sel de lithium de bis(fluorosulfonyl) imide comprise entre 30% et 60%, de préférence entre 40% et 50% en masse, ladite concentration pouvant être réalisée par tout moyen d'évaporation connu de l'homme du métier. Selon un mode de réalisation, les phases organiques résultant de(s) l'extraction(s) du filtrat **F** et du(des) lavage(s) du gâteau **G**, peuvent être rassemblées ensemble, avant une étape de concentration.

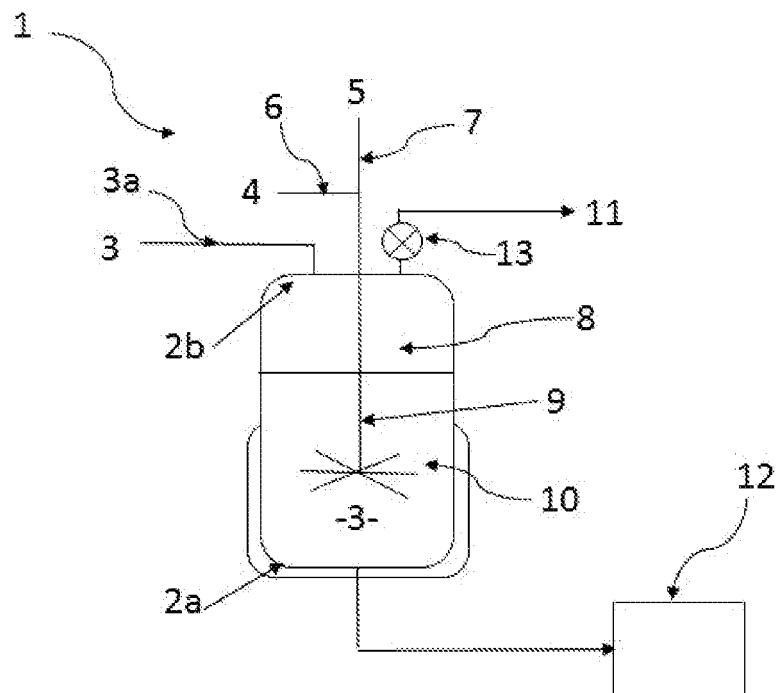
## Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation du bis(fluorosulfonyle) imide comprenant les étapes de :
- i) la fourniture d'un courant **A1** comprenant de l'acide fluorhydrique et la fourniture d'un réacteur contenant une phase liquide **A2** comprenant du bis(halosulfonyle) imide ;
  - ii) dans ledit réacteur, la mise en contact de ladite phase liquide **A2** avec ledit courant **A1** pour produire du bis(fluorosulfonyle) imide caractérisé en ce que l'acide fluorhydrique contenu dans le courant **A1** est sous forme gazeuse et en ce que ledit courant **A1** est injecté dans ladite phase liquide **A2**.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le réacteur est de forme tubulaire.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le diamètre intérieur du réacteur est inférieur à la hauteur intérieure du réacteur.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit réacteur est pourvu d'un dispositif de bullage pour l'agitation de ladite phase liquide **A2**.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit réacteur est pourvu d'un dispositif de bullage pour l'agitation de ladite phase liquide **A2** et ledit courant **A1** est injecté dans ladite phase liquide **A2** par l'intermédiaire dudit dispositif de bullage.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 4 à 5 caractérisé en ce que ledit dispositif de bullage est équipé d'une pluralité d'orifices disposés dans ladite phase liquide **A2**, lesdites orifices étant configurés pour former des bulles d'un diamètre compris entre 10  $\mu\text{m}$  et 5 mm.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que, au cours de l'étape ii), la température de ladite phase liquide **A2** est maintenue substantiellement constante.
- [Revendication 8] Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que, au cours de l'étape ii), la température de ladite phase liquide **A2** varie d'au maximum 5°C en valeur absolue, de préférence d'au maximum 3°C en valeur absolue, encore plus préférentiellement d'au maximum 2°C en valeur absolue, voire en particulier d'au maximum 1°C en valeur

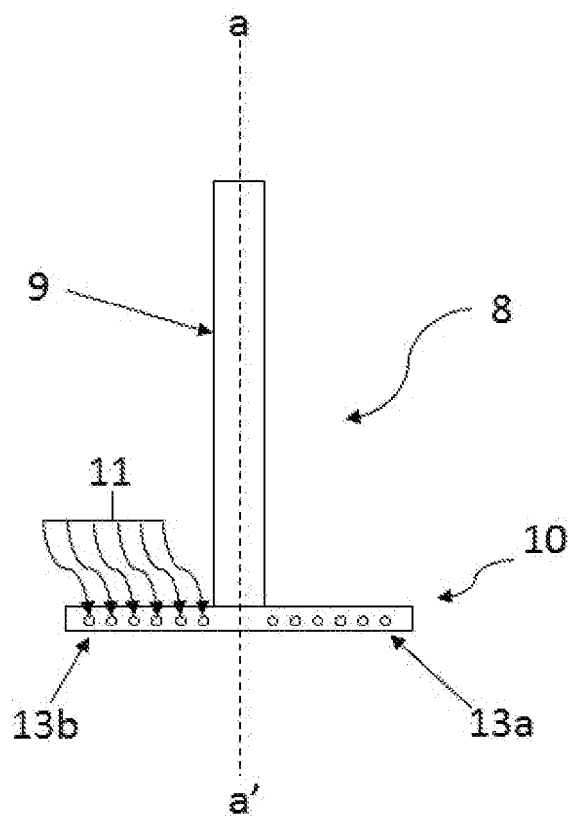
absolue.

- [Revendication 9] Procédé l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la vitesse d'introduction, dans ladite phase liquide **A2**, de l'acide fluorhydrique contenu dans ledit courant **A1** est d'au moins 1 mole d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure et, de préférence d'au plus 100 moles d'HF / mole de bis(halosulfonyle) imide / heure.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape ii) est mise en œuvre avec un ratio molaire HF/[bis(halosulfonyle) imide] d'au moins 2,0 et d'au plus 5,0.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape ii) est mise en œuvre à une température supérieure à 0°C.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé bis(halosulfonyle) imide est le bis(chlorosulfonyle) imide.
- [Revendication 13] Procédé de préparation de sel de lithium de bis(fluorosulfonyle) imide comprenant les étapes :
- a) mise en œuvre du procédé de préparation du bis(fluorosulfonyle) imide selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 12 ;
  - b) mise en contact du bis(fluorosulfonyle) imide avec une composition comprenant au moins un sel de lithium pour former ledit sel de lithium de bis(fluorosulfonyle) imide.

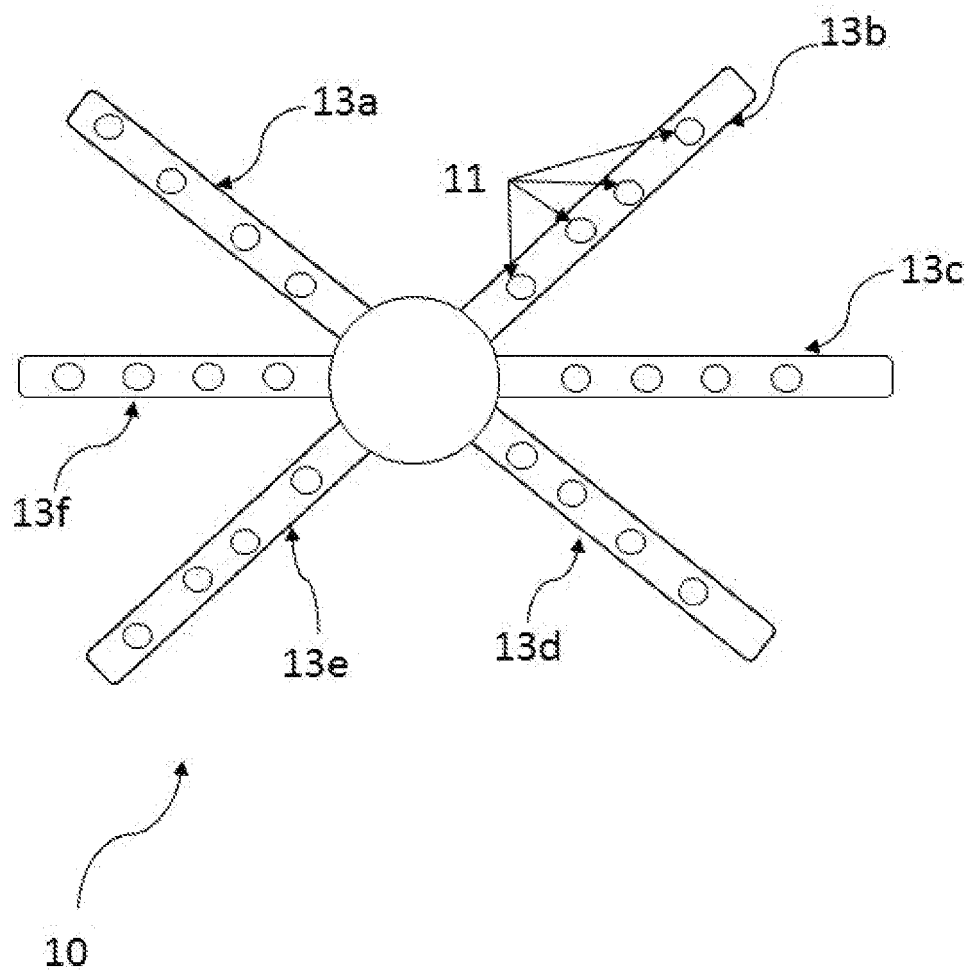
[Fig. 1]



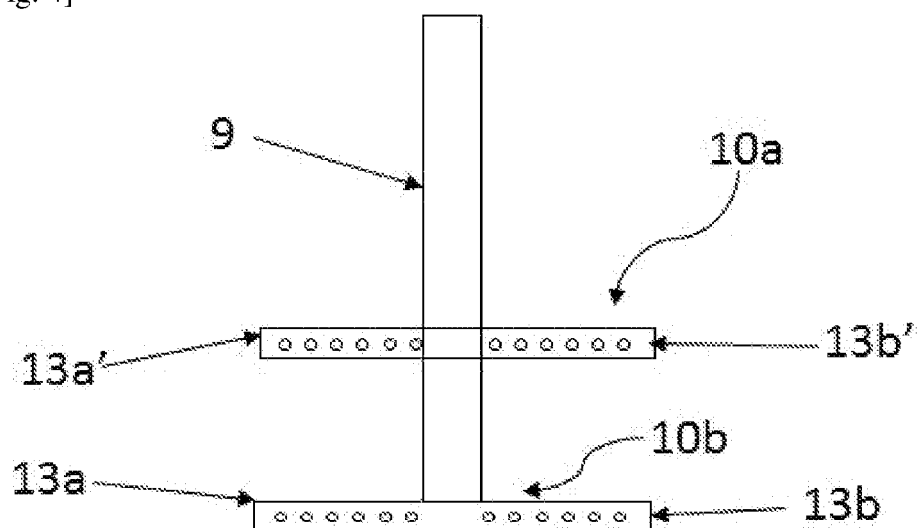
[Fig. 2]



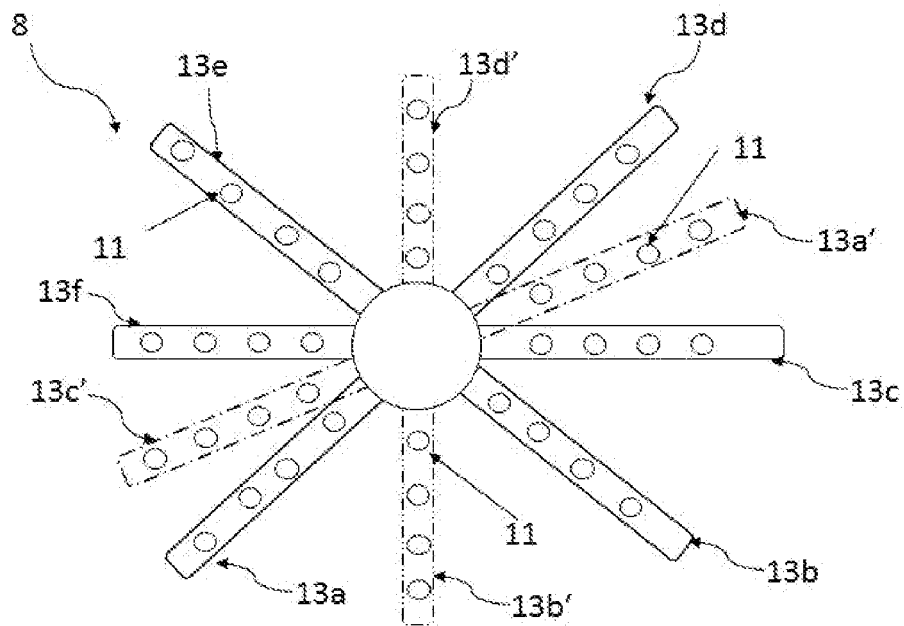
[Fig. 3]



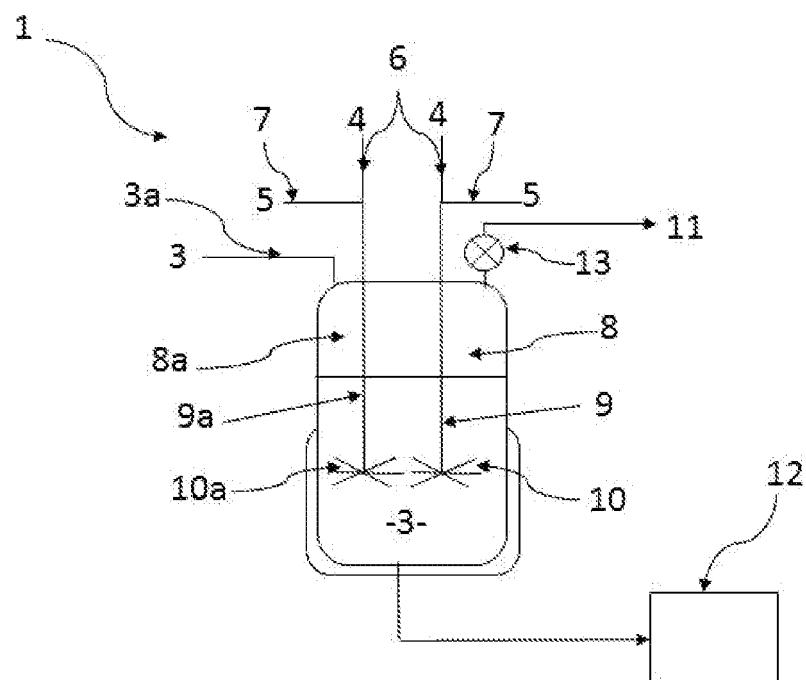
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



## RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 868144  
FR 1904382

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                        | Revendication(s)<br>concernée(s) | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI                               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                                                                                                                     |                                  |                                                                               |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CN 109 592 655 A (SHANGHAI ROLECHEM MAT CO LTD) 9 avril 2019 (2019-04-09)<br>* revendications 1-10 *<br>* exemple 5 *<br>* traduction automatique du brevet<br>CN109592655 A *                         | 1-13                             | C07C303/04<br>C01B21/084<br>C01B21/086<br>C07C311/48<br>C07F1/02<br>B01J10/00 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | -----<br>CN 108 002 355 A (UNIV XIAMEN)<br>8 mai 2018 (2018-05-08)<br>* revendications 1-10 *<br>* alinéas [0013] - [0024], [0035] - [0038] *<br>* traduction automatique du brevet<br>CN108002355 A * | 1-13                             |                                                                               |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | -----<br>WO 2017/096333 A1 (COORSTEK FLUOROchemicals INC [US])<br>8 juin 2017 (2017-06-08)<br>* revendications 1-24 *                                                                                  | 1-13                             |                                                                               |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | -----<br>WO 2015/012897 A1 (BOULDER IONICS CORP [US]; POSHUSTA JOSEPH CARL [US] ET AL.)<br>29 janvier 2015 (2015-01-29)<br>* revendications 1-21 *<br>* figures 1,2 *<br>-----                         | 1-13                             | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (IPC)<br><br>C01B<br>C07F<br>H01M<br>C07C   |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                        | Examineur                        |                                                                               |
| 6 novembre 2019                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                        | Gerwann, Jochen                  |                                                                               |
| <p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br/>A : arrière-plan technologique<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons<br/>.....<br/>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> |                                                                                                                                                                                                        |                                  |                                                                               |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1904382 FA 868144**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **06-11-2019**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| CN 109592655                                    | A  | 09-04-2019             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| CN 108002355                                    | A  | 08-05-2018             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 2017096333                                   | A1 | 08-06-2017             | CN 108290833 A                          | 17-07-2018             |
|                                                 |    |                        | EP 3383842 A1                           | 10-10-2018             |
|                                                 |    |                        | JP 2019503956 A                         | 14-02-2019             |
|                                                 |    |                        | KR 20180088826 A                        | 07-08-2018             |
|                                                 |    |                        | US 2017183230 A1                        | 29-06-2017             |
|                                                 |    |                        | WO 2017096333 A1                        | 08-06-2017             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 2015012897                                   | A1 | 29-01-2015             | AU 2014293663 A1                        | 10-12-2015             |
|                                                 |    |                        | CA 2913535 A1                           | 29-01-2015             |
|                                                 |    |                        | CN 105392736 A                          | 09-03-2016             |
|                                                 |    |                        | EP 3024779 A1                           | 01-06-2016             |
|                                                 |    |                        | JP 2016530196 A                         | 29-09-2016             |
|                                                 |    |                        | KR 20160036623 A                        | 04-04-2016             |
|                                                 |    |                        | US 8722005 B1                           | 13-05-2014             |
|                                                 |    |                        | WO 2015012897 A1                        | 29-01-2015             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |