

## (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 2019/229366 A1

(43) Date de la publication internationale  
05 décembre 2019 (05.12.2019)

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).

(51) Classification internationale des brevets :

*C01B 21/086* (2006.01)      *C01D 15/00* (2006.01)  
*C01B 21/093* (2006.01)      *H01M 10/056* (2010.01)  
*C01B 21/092* (2006.01)

Publiée:

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

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/051244

(22) Date de dépôt international :

28 mai 2019 (28.05.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1854788      01 juin 2018 (01.06.2018)      FR

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeurs : SCHMIDT, Grégory ; PIERRE-BENITE CRRA (ARKEMA) - CENTRE DE R&amp;D, Rue Henri Moissan, BP 63, 69493 PIERRE-BENITE Cedex (FR). TEISSIER, Rémy ; PIERRE-BENITE CRRA (ARKEMA) - CENTRE DE R&amp;D, Rue Henri Moissan, BP 63, 69493 PIERRE-BENITE Cedex (FR). COUTURIER, Jean-Luc ; PIERRE-BENITE CRRA (ARKEMA) - CENTRE DE R&amp;D, Rue Henri Moissan, BP 63, 69493 PIERRE-BENITE Cedex (FR).

(74) Mandataire : CHAHINE, Audrey ; ARKEMA FRANCE, Département Propriété Industrielle, 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

(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, 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), eurasien (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,

(54) Title: COMPOSITION OF BIS(FLUOROSULFONYL)IMIDE LITHIUM SALT

(54) Titre : COMPOSITION DE SEL DE LITHIUM DE BIS(FLUOROSULFONYL)IMIDE

(57) Abstract: The invention relates to a composition containing: at least 99.75% by weight of bis(fluorosulfonyl)imide lithium salt; and acetic acid in a content by mass strictly greater than 0 and less than or equal to 400 ppm.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition comprenant : au moins 99,75% en poids de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide; et de l'acide acétique en une teneur massique strictement supérieure à 0 et inférieure ou égale à 400 ppm.

## COMPOSITION DE SEL DE LITHIUM DE BIS(FLUOROSULFONYL)IMIDE

### DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne une composition à base de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide.

### ARRIÈRE-PLAN TECHNIQUE

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.

Dans le domaine spécifique des batteries Li-ion, le sel actuellement le plus utilisé est le LiPF<sub>6</sub> 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 FSO<sub>2</sub><sup>-</sup> 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 (LiN(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) a montré des propriétés très intéressantes qui font de lui un bon candidat pour remplacer le LiPF<sub>6</sub>.

L'identification et la quantification des impuretés dans les sels et/ou électrolytes, et la compréhension de leurs impacts sur les performances de la batterie deviennent primordiales. Par exemple, les impuretés possédant un proton mobile, en raison de leur interférence avec les réactions électrochimiques, conduisent à des performances et une stabilité globale moindre des batteries Li-ion. L'application des batteries Li-ion nécessite d'avoir des produits de haute pureté (minimum d'impuretés).

Il existe un besoin de nouvelles compositions à base de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide pour leur utilisation dans les batteries.

### DESCRIPTION DE L'INVENTION

La présente invention concerne une composition comprenant :

- au moins 99,75% en poids de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ; et
- de l'acide acétique en une teneur massique strictement supérieure à 0 et inférieure ou égale à 400 ppm.

Les teneurs massiques mentionnées ci-dessus sont par rapport au poids total de la composition.

Dans le cadre de l'invention, on utilise de manière équivalente les termes « sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide », « lithium bis(sulfonyl)imidure », « LiFSI », « LiN(FO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> », « lithium de bis(sulfonyl)imide », ou « bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ».

Dans le cadre de l'invention, le terme de « ppm » ou « partie par million » s'entend de ppm en poids.

De préférence, la composition susmentionnée comprend au moins 99,78%, préférentiellement au moins 99,80%, avantageusement au moins 99,85%, encore plus avantageusement au moins 99,90% en poids de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide, par rapport au poids total de ladite composition. De préférence, la composition comprend au moins 99,95%, préférentiellement au moins 99,97%, avantageusement au moins 99,98%, encore plus avantageusement au moins 99,99% en poids de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide par rapport au poids total de ladite composition.

Selon un mode de réalisation, la teneur massique en acide acétique dans la composition est inférieure ou égale à 350 ppm, préférentiellement inférieure ou égale à 300 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 250 ppm, encore plus avantageusement inférieure ou égale à 200 ppm, par exemple inférieure ou égale à 150 ppm. De façon encore plus préférée, la teneur en acide acétique dans la composition est inférieure ou égale à 100 ppm, et en particulier inférieure ou égale à 50 ppm, par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation, la teneur massique en acide acétique dans la composition est supérieure ou égale à 0,1 ppm, de préférence supérieure ou égale à 1 ppm, avantageusement supérieure ou égale à 10 ppm par rapport au poids total de la composition..

Selon un mode de réalisation, la teneur massique en acide acétique dans la composition va de 0,1 ppm à 300 ppm, de préférence de 0,1 ppm à 200 ppm, avantageusement de 0,1 ppm à 150 ppm, encore plus avantageusement de 0,1 ppm à 100 ppm par rapport au poids total de la composition.

La composition susmentionnée peut également comprendre :

- une teneur en ions Cl<sup>-</sup> inférieure ou égale à 20 ppm en poids, de préférence inférieure ou égale à 15 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 10 ppm, en poids par rapport au poids total de ladite composition ; et/ou
- une teneur en F<sup>-</sup> inférieure ou égale à 200 ppm, de préférence inférieure ou égale à 50 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 30 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition ; et/ou
- une teneur en H<sub>2</sub>O inférieure ou égale à 200 ppm, de préférence inférieure ou égale à 100 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 50 ppm, encore

plus avantageusement inférieure ou égale à 30 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition ; et/ou

- une teneur en  $\text{SO}_4^{2-}$  inférieure ou égale à 300 ppm, de préférence inférieure ou égale à 200 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 100 ppm, encore plus avantageusement inférieure ou égale à 50 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition ; et/ou
- une teneur en  $\text{Na}^+$  inférieure ou égale à 200 ppm, de préférence inférieure ou égale à 100 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 50 ppm, encore plus avantageusement inférieure ou égale à 20 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition ; et/ou
- une teneur en  $\text{FSO}_3\text{Li}$  inférieure ou égale à 500 ppm, de préférence inférieure ou égale à 300 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 200 ppm, encore plus avantageusement inférieure ou égale à 100 ppm, et en particulier inférieure ou égale à 20 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition ; et/ou
- une teneur en  $\text{FSO}_2\text{NH}_2$  inférieure ou égale à 200 ppm, de préférence inférieure ou égale à 100 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 50 ppm, encore plus avantageusement inférieure ou égale à 20 ppm, et en particulier inférieure ou égale à 10 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition.

Selon un mode de réalisation, la composition comprend :

- des ions  $\text{Cl}^-$  en une teneur allant de 0 à 20 ppm en poids, de préférence de 0 à 15 ppm, et encore plus avantageusement de 0 à 10 ppm en poids par rapport au poids total de ladite composition ; et/ou
- une teneur en  $\text{F}^-$  allant de 0 à 200 ppm, de préférence allant de 0 à 50 ppm, avantageusement allant de 0 à 30 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition ; et/ou
- une teneur en  $\text{H}_2\text{O}$  allant de 0 à 200 ppm, de préférence allant de 0 à 100 ppm, avantageusement allant de 0 à 50 ppm, encore plus avantageusement allant de 0 à 30 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition ; et/ou
- une teneur en  $\text{SO}_4^{2-}$  allant de 0 à 300 ppm, de préférence allant de 0 à 200 ppm, avantageusement allant de 0 à 100 ppm, encore plus avantageusement allant de 0 à 50 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition ; et/ou
- une teneur en  $\text{Na}^+$  allant de 0 à 200 ppm, de préférence allant de 0 à 100 ppm, avantageusement allant de 0 à 50 ppm, encore plus avantageusement

allant de 0 à 20 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition ; et/ou

- une teneur en  $\text{FSO}_3\text{Li}$  allant de 0 à 500 ppm, de préférence allant de 0 à 300 ppm, avantageusement allant de 0 à 200 ppm, encore plus avantageusement allant de 0 à 100 ppm, et en particulier allant de 0 à 20 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition ; et/ou
- une teneur en  $\text{FSO}_2\text{NH}_2$  allant de 0 à 200 ppm, de préférence allant de 0 à 100 ppm, avantageusement allant de 0 à 50 ppm, encore plus avantageusement allant de 0 à 20 ppm, et en particulier allant de 0 à 10 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition.

10 Selon un mode de réalisation, la composition comprend :

- des ions  $\text{Cl}^-$  en une teneur allant de 0,1 à 20 ppm en poids, de préférence de 0,1 à 15 ppm, et encore plus avantageusement de 0,1 à 10 ppm en poids par rapport au poids total de ladite composition ; et/ou
- une teneur en  $\text{F}^-$  allant de 0,1 à 200 ppm, de préférence allant de 0,1 à 50 ppm, avantageusement allant de 0,1 à 30 ppm en poids par rapport au poids total de ladite composition ; et/ou
- une teneur en  $\text{H}_2\text{O}$  allant de 0,1 à 200 ppm, de préférence allant de 0,1 à 100 ppm, avantageusement allant de 0,1 à 50 ppm, encore plus avantageusement de 0,1 à 30 ppm en poids par rapport au poids total de ladite composition ; et/ou
- une teneur en  $\text{SO}_4^{2-}$  allant de 0,1 à 300 ppm, de préférence allant de 0,1 à 200 ppm, avantageusement allant de 0,1 à 100 ppm, encore plus avantageusement allant de 0,1 à 50 ppm en poids par rapport au poids total de ladite composition C ; et/ou
- une teneur en  $\text{Na}^+$  allant de 0,1 à 200 ppm, de préférence allant de 0,1 à 100 ppm, avantageusement allant de 0,1 à 50 ppm, encore plus avantageusement allant de 0,1 à 20 ppm en poids par rapport au poids total de ladite composition ; et/ou
- une teneur en  $\text{FSO}_3\text{Li}$  allant de 0,1 à 500 ppm, de préférence allant de 0,1 à 300 ppm, avantageusement allant de 0,1 à 200 ppm, encore plus avantageusement allant de 0,1 à 100 ppm, et en particulier allant de 0,1 à 20 ppm en poids par rapport au poids total de ladite composition ; et/ou
- une teneur en  $\text{FSO}_2\text{NH}_2$  allant de 0,1 à 200 ppm, de préférence allant de 0,1 à 100 ppm, avantageusement allant de 0,1 à 50 ppm, encore plus avantageusement allant de 0,1 à 20 ppm, et en particulier allant de 0,1 à 10 ppm en poids par rapport au poids total de ladite composition.

La composition peut également comprendre une teneur en acétate de butyle inférieure ou égale à 2 000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 1 500 ppm, préférentiellement inférieure ou égale à 1 000 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 500 ppm, encore plus 5 avantageusement inférieure ou égale à 250 ppm, par exemple inférieure ou égale à 150 ppm.

De préférence, la composition selon l'invention est caractérisée en ce que la somme des teneurs totales en acide acétique et en acétate de butyle est inférieure ou égale à 2 200 ppm, de préférence inférieure ou égale à 1 700 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 1 200 ppm par rapport au poids total de la composition. En particulier, la composition est telle 10 que :

$$0,1 \text{ ppm} \leq [\text{acide acétique}] + [\text{acétate de butyle}] \leq 1 500 \text{ ppm},$$

et préférentiellement :

$$0,1 \text{ ppm} \leq [\text{acide acétique}] + [\text{acétate de butyle}] \leq 1 000 \text{ ppm}.$$

15 La composition peut également comprendre une teneur en butanol inférieure ou égale à 500 ppm, de préférence inférieure ou égale à 300 ppm, préférentiellement inférieure ou égale à 200 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 100 ppm, en particulier inférieure ou égale à 50 ppm par rapport au poids total de la composition.

20 La composition peut également comprendre une teneur en solvant de cristallisation, de préférence choisi parmi les solvants chlorés et les solvants aromatiques, inférieure ou égale à 1000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 800 ppm, préférentiellement inférieure ou égale à 500 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 200 ppm, en particulier inférieure ou égale à 100 ppm par rapport au poids total de la composition.

25 Dans le cadre de l'invention, on entend par « solvant de cristallisation », le solvant éventuellement utilisé pour cristalliser le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide. Ce solvant est de préférence le dichlorométhane ou le toluène.

30 De préférence, la composition selon l'invention est caractérisée en ce que la somme des teneurs totales en acide acétique et en eau est inférieure ou égale à 400 ppm, de préférence inférieure ou égale à 300 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 250 ppm par rapport au poids total de la composition. En particulier, la composition est telle que :

$$0,1 \text{ ppm} \leq [\text{acide acétique}] + [\text{eau}] \leq 150 \text{ ppm},$$

et préférentiellement :

$$0,1 \text{ ppm} \leq [\text{acide acétique}] + [\text{eau}] \leq 100 \text{ ppm}$$

35 La quantité en acide acétique et/ou en acétate de butyle et/ou butanol et/ou solvant de cristallisation est déterminée par RMN du proton avec un étalon interne : le trifluorotoluène.

La composition selon l'invention peut être obtenue par un procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) étape de pré-concentration d'une composition C1 comprenant un solvant organique SO1, de l'eau et du sel de bis(fluorosulfonyl)imide, pour conduire à une composition C2 comprenant :
  - o le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide en une teneur allant de 35% à 50%, de préférence de 40% à 45% en poids par rapport au poids total de la composition C2 ;
  - o de l'eau à une teneur massique inférieure ou égale à 500 ppm, de préférence inférieure ou égale à 300 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 100 ppm par rapport à la masse totale de la composition C2 ;
- 10 ladite étape de pré-concentration étant réalisée à une température inférieure ou égale à 50 °C ;
- b) une étape de concentration de la composition C2 ;
- 15 - c) une éventuelle étape de cristallisation de la composition obtenue à l'étape b).

Le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide de la composition C1 peut être obtenu par tout procédé connu de préparation dudit sel, par exemple tel que décrit dans WO2015/158979 ou WO2009/1233328.

20 La composition C1 peut être obtenue par tout procédé connu de préparation de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide.

La composition C1 peut également être obtenue selon un procédé comprenant les étapes suivantes :

- i) procédé de préparation du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide, ledit sel pouvant être solide ou en solution dans un solvant organique SO2 ;
- ii) étape de mise en contact avec un solvant organique SO2 dans le cas où le sel LiFSI obtenu à l'étape i) est solide ;
- iii) extraction liquide-liquide dudit sel à partir de la solution contenant le solvant organique SO2 et le sel, avec de l'eau désionisée pour former une solution aqueuse dudit sel de bis(fluorosulfonyl)imide ;
- iv) éventuelle étape de concentration de ladite solution aqueuse ;
- v) extraction liquide-liquide du sel de bis(fluorosulfonyl)imide à partir de la solution aqueuse avec un solvant organique SO1, pour récupérer la composition C1.

De préférence, la composition C1 comprend :

- une teneur massique en eau allant de 0,1% à 10%, préférentiellement de 1% à 10%, avantageusement de 1,5 % à 10% en poids par rapport au poids total de ladite composition C1 ; et/ou

- une teneur massique en sel de bis(fluorosulfonyl)imide allant de 5% à 30%, de préférence de 5% à 20% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

Le solvant organique SO2 susmentionné peut être choisi dans le groupe constitué des esters, des nitriles, des éthers, des solvants chlorés, des solvants aromatiques, et de leurs mélanges. De préférence, le solvant SO2 est choisi parmi le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, le tétrahydrofurane, l'acétronitrile, le diéthyléther, et leurs mélanges. De préférence, le solvant organique SO2 est l'acétate de butyle.

Selon l'invention, l'étape iii) susmentionnée peut être répétée au moins une fois.

10 Selon un mode de réalisation, le solvant organique SO1 est choisi dans le groupe constitué des esters, des nitriles, des éthers, des solvants chlorés, des solvants aromatiques, et de leurs mélanges. De préférence, le solvant SO1 est choisi parmi les éthers, les esters, et leurs mélanges. Par exemple on peut citer le méthyl-t-butyl éther, le cyclopentylméthyl éther, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane, l'acétronitrile, le diéthyléther, et leurs mélanges. De préférence, le solvant SO1 est choisi parmi le méthyl-t-butyl éther, le cyclopentylméthyl éther, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle, et leurs mélanges, le solvant organique SO2 étant préférentiellement l'acétate de butyle.

20 L'étape de pré-concentration a) est de préférence réalisée à une température allant de 25 °C à 45 °C, de préférence de 30 °C à 40 °C.

De préférence, l'étape de pré-concentration a) est réalisée sous pression réduite, par exemple à une pression inférieure ou égale à 50 mbar abs, en particulier à une pression inférieure ou égale à 30 mbar abs.

25 L'étape de pré-concentration a) peut être réalisée par tout moyen permettant la concentration, par exemple à l'aide d'un évaporateur.

De préférence, l'étape b) susmentionnée est réalisée dans un évaporateur à film mince à court trajet, dans les conditions suivantes :

- température comprise entre 30 °C et 95 °C, de préférence entre 30 °C et 90 °C, préférentiellement entre 40 °C et 85 °C, en particulier entre 60 °C et 80 °C,
- pression comprise entre  $10^{-3}$  mbar abs et 5 mbar abs, et en particulier à entre  $5 \cdot 10^{-1}$  et 2 mbar abs;
- temps de séjour inférieur ou égal à 5 min, de préférence inférieur ou égal à 3 min.

35 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « temps de séjour », le temps qui s'écoule entre l'entrée de la solution de sel de lithium de

bis(fluorosulfonyl)imide (en particulier obtenue à l'issue de l'étape b) susmentionnée) dans l'évaporateur et la sortie de la première goutte de la solution.

Selon un mode de réalisation préféré, la température du condenseur de l'évaporateur à film mince à court trajet est comprise entre -50 °C et 5 °C, de préférence entre -35 °C et 5 °C.

5 En particulier, la température du condenseur est de -5 °C.

Les évaporateurs à film mince à court trajet selon l'invention sont également connus sous la dénomination « Wiped film short path » (WFSP). Ils sont typiquement appelés ainsi car les vapeurs générées lors de l'évaporation effectuent un « court trajet » (courte distance) avant d'être condensées au condenseur.

10 Parmi les évaporateurs à film mince à court chemin (short path), on peut notamment citer les évaporateurs commercialisés par les sociétés Buss SMS Ganzler ex Luwa AG, UIC GmbH ou VTA Process.

15 Typiquement, les évaporateurs à film mince à court trajet peuvent comprendre un condenseur des vapeurs de solvants placé à l'intérieur même de l'appareil (en particulier au centre de l'appareil), à la différence des autres types d'évaporateur à film mince (qui ne sont pas à court trajet) dans lesquels le condenseur se situe à l'extérieur de l'appareil.

20 Dans ce type d'appareil, la formation d'un film mince, de produit à distiller, sur la paroi chaude interne de l'évaporateur peut typiquement être assurée par étalement en continu sur la surface d'évaporation à l'aide de moyens mécaniques précisés ci-après.

25 L'évaporateur peut notamment être muni en son centre, d'un rotor axial sur lequel sont montés les moyens mécaniques qui permettent la formation du film sur la paroi. Il peut s'agir de rotors équipés de pales fixes : rotors lobés à trois ou quatre pales en matériaux souples ou rigides, distribuées sur toute la hauteur du rotor ou bien des rotors équipés de pales mobiles, palettes, balais racleurs, frotteurs guidés. Dans ce cas, le rotor peut être constitué par une 30 succession de palettes articulées sur pivot montées sur un arbre ou axe par l'intermédiaire de supports radiaux. D'autres rotors peuvent être équipés de rouleaux mobiles montés sur des axes secondaires et lesdits rouleaux sont plaqués sur la paroi par centrifugation. La vitesse de rotation du rotor qui dépend de la taille de l'appareil, peut être déterminée aisément par l'homme de métier. Les différents mobiles peuvent être en matériaux divers, métalliques par exemple acier, acier allié (acier inoxydable), aluminium, ou polymériques, par exemple polytétrafluoroéthylène PTFE ou des matériaux verres (émail) ; des matériaux métalliques revêtus de matériaux polymériques.

35 Selon un mode de réalisation, la solution est introduite dans l'évaporateur à film mince à court trajet avec un débit compris entre 700 g/h et 1200 g/h, de préférence entre 900 g/h et 1100 g/h pour une surface d'évaporation de 0,04 m<sup>2</sup>.

Selon un mode de réalisation, le procédé susmentionné comprend en outre une étape c) de cristallisation du sel de lithium du bis(fluorosulfonyl)imide obtenu à l'issue de l'étape b) susmentionnée.

5 L'étape de cristallisation peut être réalisée dans un solvant organique (« solvant de cristallisation ») choisi parmi les solvants chlorés, tel que par exemple le dichlorométhane, et les solvants aromatiques, tel que par exemple le toluène.

De préférence, la composition de LiFSI obtenue à l'issue de l'étape c) est récupérée par filtration.

10 De préférence, la cristallisation est effectuée à une température inférieure ou égale à 25 °C, préférentiellement inférieure ou égale à 15 °C

15 Les solvants de type ester utilisés pour préparer le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide peuvent s'hydrolyser (en présence d'eau) en produits de décomposition : acide et alcool. L'acétate de butyle peut notamment s'hydrolyser en acide acétique et en butanol. Les inventeurs ont découvert qu'une teneur élevée en acide acétique peut nuire aux performances de la batterie. Ainsi, le procédé selon l'invention permet avantageusement de réduire, voire d'éviter, la décomposition partielle des solvants organiques utilisés tels que par exemple l'acétate de butyle en acide acétique et/ou en butanol.

20 La composition selon l'invention conduit avantageusement à des performances améliorées dans les batteries. En particulier, la composition selon l'invention présente au moins l'un des avantages suivants :

25

- la corrosion du collecteur de courant en aluminium est avantageusement réduite et/ou nulle ;
- durée de vie de la batterie améliorée ;
- performances de la batterie améliorée.

La présente invention concerne également l'utilisation de la composition selon l'invention dans des batteries, notamment dans des batteries Li-ion.

30 En particulier, la composition selon l'invention peut être utilisée dans des batteries Li-ion d'appareils nomades (par exemple les téléphones portables, les appareils photos, les tablettes ou les ordinateurs portables), ou de véhicules électriques, ou de stockage d'énergie renouvelable (tel que le photovoltaïque ou l'éolien).

35 Dans le cadre de l'invention, par « compris entre x et y », ou « allant de x à y », on entend un intervalle dans lequel les bornes x et y sont incluses. Par exemple, la température «comprise entre 30 et 100 °C » inclus notamment les valeurs 30 °C et 100 °C.

Tous les modes de réalisation décrits ci-dessus peuvent être combinés les uns avec les autres.

La présente invention est illustrée par l'exemple suivant, auquel elle n'est cependant pas limitée.

5

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### 10 Teneur en solvants résiduels : Méthode « head space » ou espace de tête

Equipement : Agilent 6890

Head-space chromatographique système : Agilent 6890

Colonne HP-5 longueur : 30m, diamètre interne 0,32mm, épaisseur phase active : 0,25µm

Conditions chromatographiques : four 60 °C pendant 2 minute puis rampe de 30 °C/mn jusqu'à 15 300 °C puis maintien à 300 °C pendant 2 minutes.

Injecteur : 250 °C

Détecteur FID à 300 °C

Head-space conditions 80 °C pendant 30minutes

20 Echantillonnage : 0,05g de LiFSI dissous dans 200ml d'une solution aqueuse de diméthylsulfoxyde, DMSO : DMSO/eau ultra pure : 20/80 en volume. On ajoute ensuite 2ml d'une solution aqueuse de NaCl (20% masse). La solution obtenue est ensuite transférée dans un vial qui est scellé.

Quantification :

Un étalonnage a été réalisé à partir des produits purs. Les limites de détection ont été 25 évaluées :

Acétate de butyle = 0,01% poids

Butanol-1 = 0,01% poids

Dichlorométhane = 0,01% poids

Toluène = 0,05% poids

30 Acide acétique = 5% poids

La limite de détection de l'acide acétique est particulièrement haute.

#### Teneur en solvants résiduels : Méthode RMN

Les conditions d'analyse RMN H1, sont les suivantes :

35 Equipement : Les spectres et quantifications RMN ont été effectués sur un spectromètre Bruker AV 400, à t 376,47 MHz pour <sup>19</sup>F, sur une sonde de 5 mm de type BBFO<sup>+</sup>.

Echantillonnage :

Les échantillon de LiFSI sont dissous dans DMSO-d6 (environ 30 mg dans 0,6 ml).

Quantification :

La quantification absolue en RMN  $^{19}\text{F}$  et RMN du proton est faite par ajout dosé d' $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluène (TFT), Aldrich dans le tube contenant l'échantillon. On intègre les signaux des espèces fluorées à doser en comparaison de celle des  $\text{CF}_3$  de cet étalon interne, selon

5 méthode bien connue de l'homme de l'art. En RMN du proton la quantification est faite de façon similaire par rapport au signal des protons aromatiques du trifluorotoluène. La limite de quantification d'une espèce est de l'ordre d'une cinquantaine de ppm.

Exemple 1 :

10 Soit une solution de 134g de LiFSI dans 823g d'acétate de butyle (qui peut par exemple être obtenue selon le procédé décrit dans WO2015158979). La concentration en LiFSI est de 10% poids environ et la teneur en eau de cette solution est de 3 % poids. La teneur en eau de cette solution est supérieure à la solubilité de l'eau dans l'acétate de butyle du fait de l'association du sel de lithium avec l'eau. Une première concentration par évaporation du solvant est

15 réalisée avec un évaporateur rotatif à 40°C sous pression réduite ( $P < 30\text{mbars}$ ). On obtient une solution dont l'extrait sec est de 42% et la teneur en eau mesuré par titration est 430 ppm. La dernière concentration est réalisée sur un appareil d'évaporation à film WFSP (Wiped Film Short Path) à la température de 80°C sous un vide de 0,5 mbar. Ce concentrat est repris par du dichlorométhane. Le LiFSI cristallise rapidement. Après une heure de temps

20 de contact, on obtient du LiFSI solide que l'on récupère par filtration, et que l'on sèche sous vide pendant 24h au moins. La masse de LiFSI solide est de 110g soit un rendement de 82%.

L'analyse des solvants résiduels dans le LiFSI obtenu est la suivante :

% poids	Méthode « head-space »	Méthode RMN
Acétate de butyle	0,12	0,15
Dichlorométhane	0,07	0,07
Acide acétique	Non détecté	Non détecté
Butanol	Non détecté	Non détecté

Exemple 2 (comparatif) :

Soit une solution contenant 53 g de LiFSI dans 640 g d'acétate de butyle (par exemple obtenue selon le procédé décrit dans WO2015158979). La teneur en eau est de 3,2% poids. On évapore sous vide à 70°C. On obtient une solution dont l'extrait sec est de 40% et la teneur

30 en eau est 1 050 ppm poids. La dernière concentration est réalisée sur un appareil d'évaporation à film WFSP (Wiped Film Short Path) à la température de 80°C sous un vide de 0,5 mbar.

Le concentrat est repris par du dichlorométhane. Le LiFSI cristallise rapidement. Après une heure de temps de contact, on obtient 44g LiFSI que l'on récupère par filtration, et que l'on sèche sous vide pendant 24 h au moins.

5 L'analyse en solvant résiduels est donnée ci-dessous::

% poids	head-space	RMN
Acétate de butyle	0,15	0,16
Dichlorométhane	0,07	0,07
Acide acétique	Non détecté	0,055
Butanol	Non détecté	Non détecté

La méthode de mesure « head-space » par chromatographie en phase gazeuse introduit un biais dans la quantification des espèces organiques car la mesure est directement liée aux équilibres liquide/vapeur du système (résultats sous-estimés). La méthode de dosage par

10 RMN est plus fiable car il s'agit d'une mesure directe de la composition, et elle présente une limite de détection plus faible que la méthode « head-space ».

Exemple 3 : tests de chronoampérométrie et voltamétrie cyclique

Les solutions d'électrolyte n°1 et n°2 sont réalisées par dissolution des LiFSI préparés selon 15 les exemples 1 et 2 précédents dans un mélange d'éthylène carbonate/éthylméthylcarbonate 3/7 en volume. La concentration en LiFSI est 0.8 mole/l. De plus, 2% poids de fluroéthylène carbonate est ajouté à chaque électrolyte.

Essai de voltamétrie cyclique : Les tests de volatmétrie cyclique sont réalisés sur des piles 20 boutons avec une anode en lithium métal et une cathode en aluminium avec l'électrolyte préparé. On fait varier le voltage entre 0 et 6V avec une vitesse de balayage de 1mV/s sur 3 cycles. On note le courant obtenu au troisième cycle donc après formation de l'éventuelle couche de passivation.

25 Le tableau ci-dessous présente les résultats :

Tension de mesure	Electrolyte n°1 (avec le LiFSI obtenu à l'exemple 1)	Electrolyte n°2 (avec le LiFSI obtenu à l'exemple 2)
4,2V	29 µA	154µA
4,5V	1034µA	1948µA
5V	543µA	933µA

On observe que l'électrolyte n°2 conduit à un courant ayant une intensité plus haute que celui obtenu avec l'électrolyte n°1. Le courant avec une intensité plus haute (électrolyte n°2) indique une corrosion de l'aluminium plus importante.

5

Chronoampérométrie :

Ce test consiste à imposer une tension constante sur une batterie du même type que celle décrite pour l'essai de voltamétrie cyclique et de suivre l'intensité de courant à travers la cellule. L'objectif est de mesurer le courant de fuite, courant résiduel d'intensité constante, qui 10 rend compte de la polarisation de la batterie donc de sa durée de vie. Plus le courant de fuite est grand, plus courte sera la durée de vie de la batterie. Le test a été réalisé à 4V.

Pour la cellule réalisée avec le LiFSI de l'exemple 1, le courant de fuite est de 3,1 µA. Le courant de fuite pour la cellule fabriquée avec le LiFSI de l'exemple 2 est de 15 µA.

15

Ces deux tests montrent que l'électrolyte n°2 préparé avec un LiFSI contenant 550 ppm d'acide acétique présente des performances dégradées par rapport à l'électrolyte n°1 préparé avec le LiFSI de l'exemple 1.

20

25

30

## REVENDICATIONS

1. Composition comprenant :

5    - au moins 99,75% en poids de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ; et  
- de l'acide acétique en une teneur massique strictement supérieure à 0 et inférieure ou égale à 400 ppm.

10    2. Composition selon la revendication 1, comprenant moins 99,78%, préférentiellement au moins 99,80%, avantageusement au moins 99,85%, encore plus avantageusement au moins 99,90% en poids de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide, par rapport au poids total de ladite composition.

15    3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, comprenant au moins 99,95%, préférentiellement au moins 99,97%, avantageusement au moins 99,98%, encore plus avantageusement au moins 99,99% en poids de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide par rapport au poids total de ladite composition.

20    4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la teneur massique en acide acétique est inférieure ou égale à 350 ppm, préférentiellement inférieure ou égale à 300 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 250 ppm, encore plus avantageusement inférieure ou égale à 200 ppm, par exemple inférieure ou égale à 150 ppm par rapport au poids total de la composition.

25    5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la teneur massique en acide acétique va de 0,1 ppm à 300 ppm, de préférence de 0,1 ppm à 200 ppm, avantageusement de 0,1 ppm à 150 ppm, encore plus avantageusement de 0,1 ppm à 100 ppm par rapport au poids total de la composition.

30    6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant :

35    - des ions Cl<sup>-</sup> en une teneur allant de 0 à 20 ppm en poids, de préférence de 0 à 15 ppm, de 0 à 10 ppm par rapport au poids total de ladite composition ; et/ou  
- une teneur en F<sup>-</sup> allant de 0 à 200 ppm, de préférence allant de 0 à 50 ppm, avantageusement allant de 0 à 30 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition ; et/ou

- une teneur en  $\text{H}_2\text{O}$  allant de 0 à 200 ppm, de préférence allant de 0 à 100 ppm, avantageusement allant de 0 à 50 ppm, encore plus avantageusement allant de 0 à 30 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition ; et/ou
- 5 - une teneur en  $\text{SO}_4^{2-}$  allant de 0 à 300 ppm, de préférence allant de 0 à 200 ppm, avantageusement allant de 0 à 100 ppm, encore plus avantageusement allant de 0 à 50 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition ; et/ou
- une teneur en  $\text{Na}^+$  allant de 0 à 200 ppm, de préférence allant de 0 à 100 ppm, avantageusement allant de 0 à 50 ppm, encore plus avantageusement allant de 0 à 20 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition ; et/ou
- 10 - une teneur en  $\text{FSO}_3\text{Li}$  allant de 0 à 500 ppm, de préférence allant de 0 à 300 ppm, avantageusement allant de 0 à 200 ppm, encore plus avantageusement allant de 0 à 100 ppm, et en particulier allant de 0 à 20 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition ; et/ou
- une teneur en  $\text{FSO}_2\text{NH}_2$  allant de 0 à 200 ppm, de préférence allant de 0 à 100 ppm, avantageusement allant de 0 à 50 ppm, encore plus avantageusement allant de 0 à 20 ppm, et en particulier allant de 0 à 10 ppm en poids par rapport au poids totale de ladite composition.

- 25 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant une teneur en acétate de butyle inférieure ou égale à 2 000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 1 500 ppm, préférentiellement inférieure ou égale à 1 000 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 500 ppm, encore plus avantageusement inférieure ou égale à 250 ppm, par exemple inférieure ou égale à 150 ppm.
- 30 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la somme des teneurs totales en acide acétique et en acétate de butyle est inférieure ou égale à 2 200 ppm, de préférence inférieure ou égale à 1 700 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 1 200 ppm par rapport au poids total de la composition.
- 35 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant une teneur en butanol inférieure ou égale à 500 ppm, de préférence inférieure ou égale à 300 ppm, préférentiellement inférieure ou égale à 200 ppm, avantageusement inférieure ou égale

à 100 ppm, en particulier inférieure ou égale à 50 ppm en poids par rapport au poids total de la composition.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant une teneur 5 en solvant de cristallisation, de préférence choisi parmi les solvants chlorés et les solvants aromatiques, inférieure ou égale à 1000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 800 ppm, préférentiellement inférieure ou égale à 500 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 200 ppm, en particulier inférieure ou égale à 100 ppm par rapport au poids total de la composition.

10 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la somme des teneurs totales en acide acétique et en eau est inférieure ou égale à 400 ppm, de préférence inférieure ou égale à 300 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 250 ppm par rapport au poids total de la composition.

15 12. Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant les étapes suivantes :

- a) étape de pré-concentration d'une composition C1 comprenant un solvant organique SO1, de l'eau et du sel de bis(fluorosulfonyl)imide, pour conduire à une composition C2 20 comprenant :

- o le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide en une teneur allant de 35% à 50%, de préférence de 40% à 45% en poids par rapport au poids total de la composition C2 ;
- o de l'eau à une teneur massique inférieure ou égale à 500 ppm, de préférence inférieure ou égale à 300 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 100 ppm par rapport à la masse totale de la composition C2;

25 ladite étape de pré-concentration étant réalisée à une température inférieure ou égale à 50 °C ;

- b) une étape de concentration de la composition C2 ;
- c) une éventuelle étape de cristallisation de la composition obtenue à l'étape b).

30 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la composition C1 comprend :

- une teneur massique en eau allant de 0,1% à 10%, préférentiellement de 1% à 10%, avantageusement de 1,5 % à 10% en poids par rapport au poids total de ladite composition C1 ; et/ou
- une teneur massique en sel de bis(fluorosulfonyl)imide allant de 5% à 30%, de préférence de 5% à 20% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce que le solvant organique SO1 est choisi dans le groupe constitué des esters, des nitriles, des éthers, des solvants chlorés, des solvants aromatiques, et de leurs mélanges, de préférence étant choisi parmi le méthyl-t-butyl éther, le cyclopentylméthyl éther, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle, et leurs mélanges, le solvant organique SO2 étant préférentiellement l'acétate de butyle.

5

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, dans lequel l'étape de pré-concentration a) est réalisée sous pression réduite, par exemple à une pression inférieure ou égale à 50 mbar abs, en particulier à une pression inférieure ou égale à 10 30 mbar abs.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans lequel l'étape b) est réalisée dans un évaporateur à film mince à court trajet, dans les conditions suivantes :

15

- température comprise entre 30 °C et 95 °C, de préférence entre 30 °C et 90 °C, préférentiellement entre 40 °C et 85 °C, en particulier entre 60 °C et 80 °C,
- pression comprise entre  $10^{-3}$  mbar abs et 5 mbar abs, et en particulier à entre 5.  $10^{-1}$  et 2 mbar abs;
- temps de séjour inférieur ou égal à 5 min, de préférence inférieur ou égal à 3 min.

20

25

30

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/051244

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C01B 21/086*(2006.01)i; *C01B 21/093*(2006.01)i; *C01B 21/092*(2006.01)i; *C01D 15/00*(2006.01)i; *H01M 10/056*(2010.01)i

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)

C01B; 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.
X	WO 2017090877 A1 (LIM KWANG MIN [KR]) 01 June 2017 (2017-06-01) claims 1-23 examples 6,7	1-16
X,P	WO 2018104675 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 14 June 2018 (2018-06-14) claims 1-18	1-16
A	EP 2578533 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 10 April 2013 (2013-04-10) the whole document	1-16

 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  <b>25 July 2019</b>	Date of mailing of the international search report  <b>02 August 2019</b>
--	---

Name and mailing address of the ISA/EP  <b>European Patent Office</b> <b>p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk</b> <b>Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016	Authorized officer  <b>Gerwann, Jochen</b>  Telephone No.
---	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/FR2019/051244**

				Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
Patent document cited in search report		Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
WO	2017090877	A1	01 June 2017	CN	108368132	A	03 August 2018
				EP	3381923	A1	03 October 2018
				JP	2019501858	A	24 January 2019
				KR	101718292	B1	21 March 2017
				US	2018370799	A1	27 December 2018
				WO	2017090877	A1	01 June 2017
WO	2018104675	A1	14 June 2018	CN	109982966	A	05 July 2019
				EP	3494086	A1	12 June 2019
				FR	3059994	A1	15 June 2018
				KR	20190040348	A	17 April 2019
				WO	2018104675	A1	14 June 2018
EP	2578533	A1	10 April 2013	CN	102917979	A	06 February 2013
				EP	2578533	A1	10 April 2013
				EP	3461789	A1	03 April 2019
				JP	5074636	B2	14 November 2012
				JP	2013018702	A	31 January 2013
				JP	WO2011149095	A1	25 July 2013
				KR	20130028950	A	20 March 2013
				US	2013068991	A1	21 March 2013
				US	2015086466	A1	26 March 2015
				US	2017133715	A1	11 May 2017
				WO	2011149095	A1	01 December 2011

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/051244

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
 INV. C01B21/086 C01B21/093 C01B21/092 C01D15/00 H01M10/056  
 ADD.

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)  
 C01B 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
X	WO 2017/090877 A1 (LIM KWANG MIN [KR]) 1 juin 2017 (2017-06-01) revendications 1-23 exemples 6,7 -----	1-16
X, P	WO 2018/104675 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 14 juin 2018 (2018-06-14) revendications 1-18 -----	1-16
A	EP 2 578 533 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 10 avril 2013 (2013-04-10) Le document en entier -----	1-16



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



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

25 juillet 2019

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/08/2019

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

Gerwann, Jochen

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/051244

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
WO 2017090877	A1 01-06-2017	CN 108368132 A EP 3381923 A1 JP 2019501858 A KR 101718292 B1 US 2018370799 A1 WO 2017090877 A1			03-08-2018 03-10-2018 24-01-2019 21-03-2017 27-12-2018 01-06-2017
WO 2018104675	A1 14-06-2018	CN 109982966 A EP 3494086 A1 FR 3059994 A1 KR 20190040348 A WO 2018104675 A1			05-07-2019 12-06-2019 15-06-2018 17-04-2019 14-06-2018
EP 2578533	A1 10-04-2013	CN 102917979 A EP 2578533 A1 EP 3461789 A1 JP 5074636 B2 JP 2013018702 A JP WO2011149095 A1 KR 20130028950 A US 2013068991 A1 US 2015086466 A1 US 2017133715 A1 WO 2011149095 A1			06-02-2013 10-04-2013 03-04-2019 14-11-2012 31-01-2013 25-07-2013 20-03-2013 21-03-2013 26-03-2015 11-05-2017 01-12-2011