



- (51) Classification internationale des brevets :
C07D 233/90 (2006.01) **H01M 10/0568** (2010.01)
H01G 9/035 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/052489
- (22) Date de dépôt international :
29 octobre 2012 (29.10.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
11 60301 14 novembre 2011 (14.11.2011) FR
- (71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, rue d'Estienne d'Orves, F- 92705 Colombes Cedex (FR).
- (72) Inventeurs : **SCHMIDT, Grégory**; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR). **FLASQUE, Miguel**; 20 D rue de Dortmund, Apt 73, F-80090 Amiens (FR).
- (74) Mandataire : **DANG, Doris**; Arkema France, Département Propriété Industrielle, 420, rue d'Estienne d'Orves, F- 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

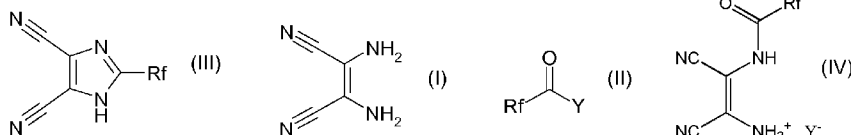
— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

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

(54) Title : METHOD FOR PREPARING PENTACYCLIC ANION SALT

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE SEL D'ANION PENTACYLIQUE



(57) Abstract : The invention relates to a method for preparing an imidazole compound with the following formula: wherein Rf is a fluorinated alkyl group comprising between 1 and 5 carbon atoms, said method comprising: (a) the reaction of the diaminomaleonitrile with the following formula: with the compound with the following formula: wherein Y represents a chlorine atom or the OCORf group to form the salified amide compound with the following formula: at temperature T₁, and (b) the dehydration of the salified amide compound with formula (IVa) and/or the corresponding amino (IVb) to form the imidazole compound with formula (III), at temperature T₂ higher than T₁.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation d'un composé imidazole de formule : dans laquelle Rf est un groupe-ment alkyle fluoré comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, le procédé comprenant : (a) la réaction du diaminomaléonitrile de formule : avec le composé de formule : dans laquelle Y représente un atome de chlore ou le groupement OCORf pour former le composé amide salifié de formule : à une température T₁, et (b) la déshydratation du composé amide salifié de formule (IVa) et/ou l'aminé correspondante (IVb) pour former le composé imidazole de formule (III), à une température T₂ supérieure à T₁.



PROCEDE DE PREPARATION DE SEL D'ANION PENTACYCLIQUE

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention concerne un procédé de préparation de sel d'anion pentacyclique, et notamment de 1-trifluorométhyl-4,5-dicarbonitrile-imidazolate de lithium, ainsi qu'un procédé de préparation de compositions électrolytes contenant un tel sel.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

10 Une batterie lithium-ion comprend au moins une électrode négative, une électrode positive, un séparateur et un électrolyte. L'électrolyte est constitué d'un sel de lithium dissous dans un solvant qui est généralement un mélange de carbonates organiques, afin d'avoir un bon compromis entre la viscosité et la
15 constante diélectrique.

Parmi les sels les plus utilisés figure l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆), qui possède beaucoup des nombreuses qualités requises mais présente le désavantage de se dégrader sous forme de gaz d'acide fluorhydrique. Cela pose des problèmes de sécurité, notamment dans le
20 contexte de l'utilisation prochaine des batteries lithium-ion pour les véhicules particuliers.

D'autres sels ont donc été développés pour fournir des électrolytes de batteries Li-ion, et notamment le LiTDI (1-trifluorométhyl-4,5-dicarbonitrile-imidazolate de lithium) et le LiPDI (1-pentafluoroéthyl-4,5-dicarbonitrile-imidazolate de lithium), ainsi que cela est enseigné dans le document
25 WO 2010/023413. Ces sels présentent l'avantage de posséder moins d'atomes de fluor et de comporter des liaisons fortes carbone-fluor en lieu et place des liaisons plus faibles phosphore-fluor du LiPF₆. En outre, ces sels présentent de très bonnes conductivités de l'ordre de 6 mS/cm, une très bonne dissociation
30 entre l'anion imidazolate et le cation lithium.

Le document WO 2010/023413 propose plusieurs voies de synthèse pour la fabrication de ces anions pentacycliques, dont l'une consiste en la condensation du diaminomaléonitrile (DAMN) sur un dérivé d'acide tel qu'un anhydride d'acide fluoré, suivie d'un échange proton/lithium. La condensation
35 est réalisée en une seule étape.

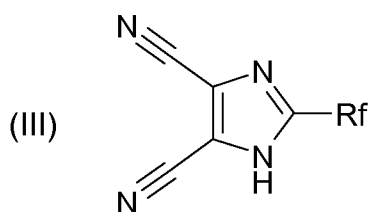
Le rendement maximal de sel de lithium obtenu avec les voies de synthèse connues est d'environ 70 %. Les impuretés présentes nécessitent de

lourdes étapes de purification en aval, ce qui représente un frein à une possible industrialisation de ce type de sel de lithium pour une utilisation en tant que sel d'électrolyte de batteries Li-ion.

Par conséquent, il existe un réel besoin de mettre au point un procédé permettant d'obtenir des sels de lithium tels que le LiTDI ou le LiPDI avec un meilleur rendement.

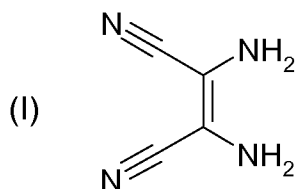
RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne en premier lieu un procédé de préparation d'un composé imidazole de formule :

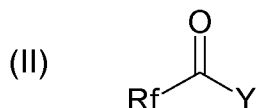


dans laquelle Rf est un groupement alkyle ou alkoxy fluoré comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, le procédé comprenant :

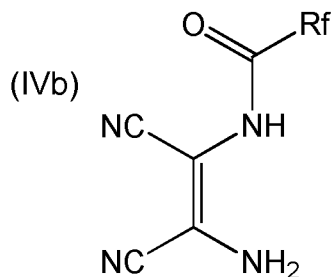
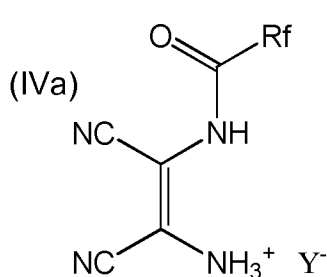
(a) la réaction du diaminomaléonitrile de formule :



avec le composé de formule :



dans laquelle Y représente un atome de chlore ou le groupement OCORf, pour former le composé amide salifié de formule (IVa) et/ou l'amine correspondante (IVb), à une température T₁.



(b) la déshydratation du composé amide salifié de formule (IVa) et/ou l'amine correspondante de formule (IVb) pour former le composé imidazole de formule (III), à une température T_2 supérieure à T_1 .

Selon un mode de réalisation, R_f représente CF_3 , CHF_2 , CH_2F , C_2HF_4 , $C_2H_2F_3$, $C_2H_3F_2$, C_2F_5 , C_3F_7 , $C_3H_2F_5$, $C_3H_4F_3$, C_4F_9 , $C_4H_2F_7$, $C_4H_4F_5$, C_5F_{11} , $C_3F_6OCF_3$, $C_2F_4OCF_3$, $C_2H_2F_2OCF_3$ ou CF_2OCF_3 de préférence CF_3 , C_2F_5 , $C_2F_4OCF_3$, $C_2H_2F_2OCF_3$ ou CF_2OCF_3 .

Selon un mode de réalisation, T_1 vaut de 0 à 80°C, de préférence de 10 à 50°C, plus préférentiellement de 20 à 30°C.

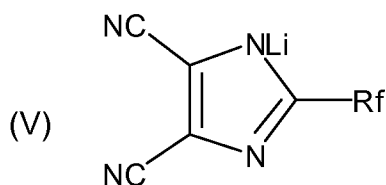
Selon un mode de réalisation, T_2 vaut de 30 à 180°C, de préférence de 60 à 150°C, plus préférentiellement de 75 à 140°C.

Selon un mode de réalisation, l'étape (a) dure de 1 à 12 heures, de préférence de 1 à 3 heures, et / ou l'étape (b) dure de 1 à 12 heures, de préférence de 1 à 3 heures.

Selon un mode de réalisation, le diaminomaléonitrile et le composé de formule (II) sont dissous dans un solvant préalablement à l'étape (a), le solvant étant de préférence le 1,4-dioxane.

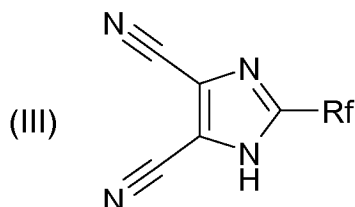
Selon un mode de réalisation, la température T_2 correspond à la température d'ébullition du solvant.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un composé imidazolate de lithium de formule :



dans laquelle R_f est un groupement alkyle ou alkoxy fluoré comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, le procédé comprenant :

(a) la préparation du composé imidazole de formule :



selon le procédé décrit ci-dessus ; et

(b) la réaction du composé imidazole de formule (III) avec une base lithiée.

Selon un mode de réalisation, la base lithiée est choisie parmi l'hydru de lithium, le carbonate de lithium, l'hydroxyde de lithium et les combinaisons de ceux-ci.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une composition électrolyte, comprenant la préparation d'imidazolate de lithium de formule (V) selon le procédé décrit ci-dessus, et la dissolution de celui-ci dans un solvant.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une batterie ou d'une cellule de batterie, comprenant la fabrication d'une composition électrolyte selon le procédé décrit ci-dessus et l'insertion de cette composition électrolyte entre une anode et une cathode.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement un procédé permettant d'obtenir des sels de lithium tels que le LiTDI ou le LiPDI avec un meilleur rendement.

Ceci est accompli grâce à la mise au point d'un procédé de préparation de 4,5-dicarbonitrile-imidazole fluoré par réaction du DAMN avec un dérivé d'acide fluoré en deux étapes qui sont effectuées à des températures différentes, la température de la deuxième étape étant supérieure à la température de la première étape.

Ainsi, on produit de manière stable un composé amide salifié et/ou amine correspondante qui est un intermédiaire de réaction (le composé de formule (IVa) et (IVb)), à la première étape, ce composé amide salifié et/ou amine correspondante étant ensuite déshydraté pour former l'imidazole, lors de la deuxième étape.

Sans vouloir être lié par une théorie, on estime que le faible rendement de production d'imidazole observé dans l'état de la technique est dû à la polymérisation du DAMN par chauffage, particulièrement en milieu acide.

Or, des analyses thermiques ont permis de mettre en évidence que le composé amide salifié et/ou l'amine correspondante intermédiaire est plus stable thermiquement que le DAMN. Le DAMN subit une forte dégradation à partir de 188°C, alors que l'amide salifié intermédiaire et/ou l'amine correspondante subit ou subissent d'abord une déshydratation, puis une dégradation qu'à partir de 210°C.

Etant donné d'une part la plus grande stabilité thermique du composé amide salifié intermédiaire et/ou l'amine correspondante par rapport au DAMN, et d'autre part le fait que la fonction C=O du composé amide a tendance à désactiver la double-liaison C=C et que dans le cas de l'amide salifié l'amine

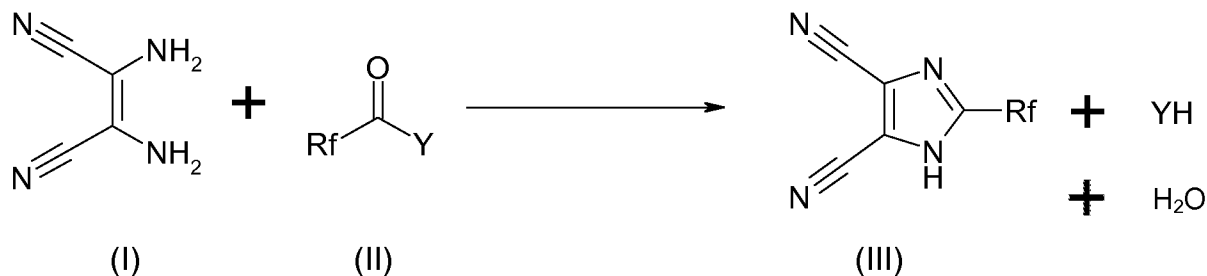
salifiée est un moins bon nucléophile ; cela permet ainsi de défavoriser la polymérisation. Le procédé selon l'invention permet : dans un premier temps, de former le composé amide salifié intermédiaire et/ou l'amine correspondante de manière stable, à une température relativement faible à laquelle la polymérisation du DAMN est essentiellement évitée ; et dans un deuxième temps, de déshydrater le composé amide salifié et/ou l'amine correspondante à une température plus élevée, en évitant encore la polymérisation du DAMN (celui-ci ayant été déjà consommé) tout comme la polymérisation du composé amide (pour les raisons exposées ci-dessus).

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

Préparation du composé imidazole

L'invention prévoit la préparation du composé imidazole de formule (III) à partir de DAMN de formule (I) et d'un dérivé d'acide fluoré de formule (II), selon le schéma général suivant :



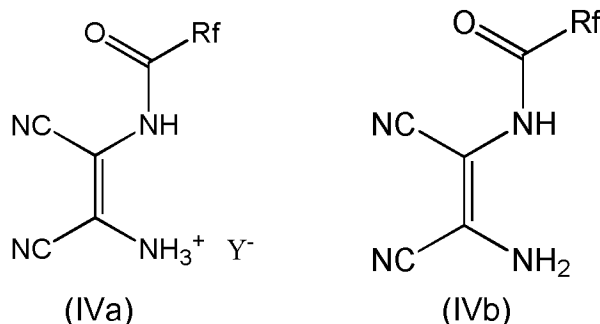
Dans ce schéma, Rf est un groupement alkyle ou alkoxy fluoré (c'est à dire un groupement alkyle ou alkoxy comprenant un ou plusieurs substituants fluor), comprenant de 1 à 5 atomes de carbone tels que CF₃, CHF₂, CH₂F, C₂HF₄, C₂H₂F₃, C₂H₃F₂, C₂F₅, C₃F₇, C₃H₂F₅, C₃H₄F₃, C₄F₉, C₄H₂F₇, C₄H₄F₅, C₅F₁₁, C₃F₆OCF₃, C₂F₄OCF₃, C₂H₂F₂OCF₃ ou CF₂OCF₃ de préférence CF₃, C₂F₅, C₂F₄OCF₃, C₂H₂F₂OCF₃ ou CF₂OCF₃.

Par ailleurs, Y représente un atome de chlore (auquel cas le composé de formule (II) est un chlorure d'acyle) ou le groupement OCORf (auquel cas le composé de formule (II) est un anhydride).

Cette réaction est effectuée en deux étapes.

La première étape est effectuée à une température T₁ qui est de 0 à 80°C, de préférence de 10 à 50°C, plus préférentiellement de 20 à 30°C, par

exemple environ 25°C. Cette première étape permet de produire le composé amide salifié de formule (IVa) et/ou l'amine correspondante de formule (IVb) :



La durée de cette première étape est de préférence de 1 à 12 heures, plus particulièrement de 1 à 3 heures, par exemple d'environ 2 heures.

La réaction est de préférence effectuée en dissolvant les réactifs dans un solvant, par exemple le dioxane, le toluène ou le diméthylformamide et notamment le 1,4-dioxane. Avantageusement, les deux étapes sont mises en œuvre dans le même solvant.

La concentration du DAMN dans le milieu réactionnel est de préférence de 0,001 à 2 mol/L, plus préférentiellement de 0,1 mol/L à 1 mol/L. Le rapport molaire du composé (I) sur le composé (II) est de préférence de 0,25 à 1,5, plus préférentiellement de 0,5 à 1,25.

La deuxième étape est effectuée à une température T_2 qui est supérieure à T_1 . De préférence, T_2 est supérieure à T_1 d'au moins 10°C, ou d'au moins 20°C, ou d'au moins 30°C, ou d'au moins 40°C, ou d'au moins 50°C, ou d'au moins 60°C, ou d'au moins 70°C.

Selon un mode de réalisation particulier, la température T_2 correspond à la température d'ébullition du solvant utilisé.

De préférence, T_2 est de 30 à 180°C, plus particulièrement de 60 à 150°C, plus préférentiellement de 75 à 140°C, par exemple d'environ 100 ou 101°C (ce qui correspond à la température d'ébullition du 1,4-dioxane).

La concentration du composé (IVa) et/ou (IVb) dans le milieu réactionnel lors de la deuxième étape est de préférence de 0,001 à 2 mol/L, plus préférentiellement de 0,05 mol/L à 0,75 mol/L.

De préférence, la deuxième étape est effectuée immédiatement à la suite de la première étape sans purification intermédiaire et avantagement sans aucune étape de séparation, simplement en modifiant la température du mélange réactionnel, par chauffage.

Dans le cas où $Y = Cl$, l'amide est salifié par ajout d'un acide carboxylique qui permet également d'améliorer le rendement de la deuxième étape par catalyse acide. Les acides utilisés sont par exemple de l'acide trifluoroacétique, de l'acide acétique ou de l'acide benzoïque et de préférence de l'acide trifluoroacétique.

Le rapport molaire du composé (IVa) et/ou (IVb) sur le catalyseur est de préférence de 0,5 à 20, plus préférentiellement de 1 à 10.

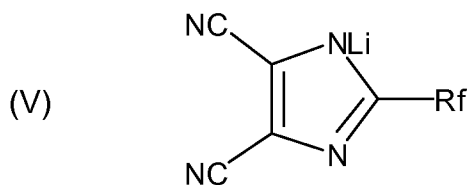
La température de la réaction T_1 peut être constante tout au long de la première étape, et la température de la réaction T_2 peut être constante tout au long de la deuxième étape, mais ce n'est pas nécessairement le cas. On peut par exemple prévoir une température croissante tout au long de la réaction, ou tout au long de la première étape seulement. Dans de tels cas, la condition selon laquelle T_2 est supérieure à T_1 signifie que la température sur l'ensemble de la deuxième étape est supérieure à la température sur l'ensemble de la première étape, c'est-à-dire encore que la température minimale atteinte lors de la deuxième étape est supérieure à la température maximale atteinte lors de la première étape.

Une période de transition est nécessaire pour passer de la première étape à la deuxième étape et pour opérer le changement de température requis. Cette période de transition présente de préférence une durée inférieure à 1 heure, par exemple inférieure à 30 minutes, par exemple inférieure à 20 minutes, par exemple inférieure à 10 minutes, par exemple inférieure à 5 minutes.

A l'issue de cette réaction, le composé imidazole de formule (III) est de préférence isolé et purifié, par exemple en évaporant le solvant, en ajoutant de l'eau, en extrayant la phase aqueuse obtenue (par exemple avec de l'acétate d'éthyle) et en récupérant les phases organiques.

Préparation de l'imidazolate de lithium

L'imidazolate de lithium de formule :



est préparé à partir du composé imidazole de formule (III), en faisant réagir celui-ci avec une base lithiée, de préférence choisie parmi l'hydrure de

lithium, le carbonate de lithium, l'hydroxyde de lithium et les combinaisons de ceux-ci.

Par exemple, lorsque le composé imidazole a été isolé et purifié comme décrit ci-dessus à l'issue de la réaction, il est possible d'extraire les phases organiques obtenues avec une solution aqueuse de la base lithiée. La phase aqueuse peut ensuite être évaporée (après un traitement optionnel au charbon actif).

La phase organique contient donc le composé (III) ainsi que le résidu YH et le catalyseur acide en solution dans le solvant de réaction. Le composé (III) est alors à une concentration qui est de préférence de 0,01 à 5 mol/L, plus préférentiellement de 0,1 à 3 mol/L. La concentration en base lithiée dans la phase aqueuse est de préférence de 0,01 à 10 mol/L, plus préférentiellement de 0,1 à 5 mol/L.

Le sel de lithium obtenu est par exemple le LiTDI lorsque Rf représente un groupement trifluorométhyle, et le LiPDI lorsque Rf représente un groupement pentafluoroéthyle.

Préparation d'un électrolyte

Les composés de formule (V) préparés comme décrit ci-dessus, et notamment le LiTDI et le LiPDI, peuvent être utilisés pour la préparation d'un électrolyte, en les dissolvant dans un solvant approprié.

Les composés de formule (V) sont par exemple dissous dans un mélange composés de 1 à 5 constituants choisis parmi les carbonates suivants : l'éthylène carbonate, le diméthylcarbonate, l'éthylméthylcarbonate, le diéthylcarbonate, le propylène carbonate ; et parmi les glymes suivants : l'éthylène glycol diméthyléther, le diéthylène glycol diméthyléther, le dipropylène glycol diméthyléther, le diéthylène glycol diéthyléther, le triéthylène glycol diméthyléther, le diéthylène glycol dibutyléther, le tétraéthylène glycol diméthyléther et le diéthylène glycol t-buthylméthyléther. Les proportions en masse de chacun des constituants sont de préférence comprises entre 1 et 10 par rapport au constituant en plus faible quantité, plus préférentiellement entre 1 et 8.

La concentration en composé de formule (V) dans l'électrolyte est de préférence de 0,1 mol/L à 5 mol/L, plus préférentiellement de 0,2 mol/L à 2,5 mol/L.

Cet électrolyte peut ensuite être utilisé pour la fabrication de batteries ou de cellules de batterie, en le disposant entre une cathode et une anode, de manière connue en soi.

5 EXEMPLE

L'exemple suivant illustre l'invention sans la limiter.

Synthèse de LiTDI

10 Dans un ballon de 200 mL, 1,25 g de diaminomaléonitrile sont dissous dans 45 mL de 1,4-dioxane. De l'anhydride d'acide trifluoroacétique (1,6 mL) est ensuite ajouté à cette solution. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à 25°C pendant deux heures ce qui correspond à la première étape du schéma réactionnel ci-dessus. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé au reflux du dioxane pendant deux heures pour permettre la déshydratation du
15 composé amide formé lors de la première étape, qui est catalysée par l'acide trifluoroacétique résiduel obtenu lors de la première étape.

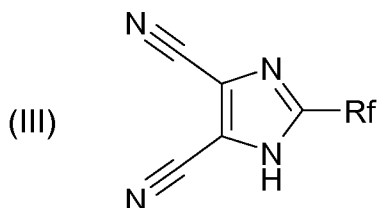
Le milieu réactionnel est alors évaporé. De l'eau (60 mL) est ensuite ajoutée et la phase aqueuse obtenue est extraite avec 2 x 50 mL d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont alors rassemblées et extraites avec une
20 solution aqueuse de carbonate de lithium (0,5 g de Li_2CO_3 dans 60 mL d'eau).

La phase aqueuse obtenue étant colorée, elle est décolorée à l'aide d'un traitement au charbon actif. Après traitement, cette phase aqueuse est évaporée et donne 2,01 g de sel de lithium ce qui correspond à un rendement de 90,5 %.

25

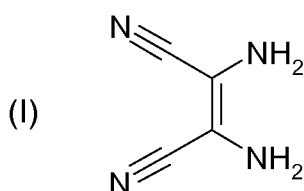
REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un composé imidazole de formule :

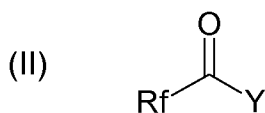


dans laquelle Rf est un groupement alkyle ou alkoxy fluoré comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, le procédé comprenant :

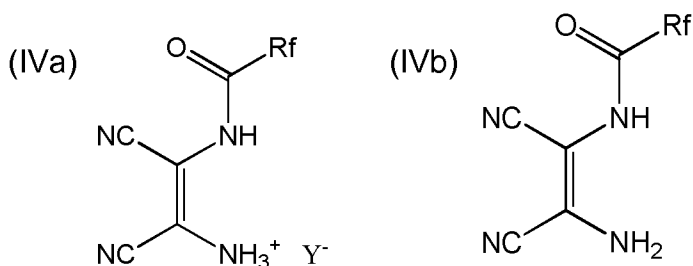
- (a) la réaction du diaminomaléonitrile de formule :



avec le composé de formule :



dans laquelle Y représente un atome de chlore ou le groupement OCORf, en présence d'un solvant, pour former le composé amide salifié de formule (IVa) et /ou l'amine correspondante de formule (IVb) :



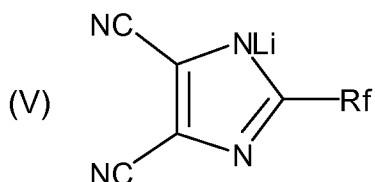
à une température T₁, et

- (b) la déshydratation du composé amide salifié de formule (IVa) et/ou l'amine correspondante (IVb) pour former le composé imidazole de formule (III), à une température T₂ supérieure à T₁.

- 5 **2.** Procédé selon la revendication 1, dans lequel Rf représente CF₃, CHF₂, CH₂F, C₂HF₄, C₂H₂F₃, C₂H₃F₂, C₂F₅, C₃F₇, C₃H₂F₅, C₃H₄F₃, C₄F₉, C₄H₂F₇, C₄H₄F₅, C₅F₁₁, C₃F₆OCF₃, C₂F₄OCF₃, C₂H₂F₂OCF₃ ou CF₂OCF₃ de préférence CF₃, C₂F₅, C₂F₄OCF₃, C₂H₂F₂OCF₃ ou CF₂OCF₃.
- 10 **3.** Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel T₁ vaut de 0 à 80°C, de préférence de 10 à 50°C, plus préférentiellement de 20 à 30°C.
- 4.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel T₂ est de 30 à 180°C, de préférence de 60 à 150°C, plus préférentiellement de 75 à 140°C.
- 15 **5.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel l'étape (a) dure de 1 à 12 heures, de préférence de 1 à 3 heures, et / ou l'étape (b) dure de 1 à 12 heures, de préférence de 1 à 3 heures.
- 20 **6.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel les étapes (a) et (b) sont mises en œuvre dans le même solvant.
- 7.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le diaminomaléonitrile et le composé de formule (II) sont dissous dans un solvant préalablement à l'étape (a), le solvant étant de préférence le 1,4-dioxane.
- 25 **8.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel la température T₂ correspond à la température d'ébullition du solvant.
- 30 **9.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la deuxième étape est effectuée immédiatement à la suite de la première étape.
- 35 **10.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le produit formé à l'étape (a) est le composé de formule (IVa).

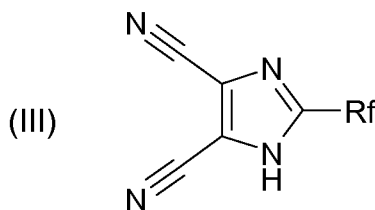
- 11.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que le produit formé à l'étape (a) est le composé de formule (IVb).

- 12.** Procédé de préparation d'un composé imidazolate de lithium de formule :



dans laquelle Rf est un groupement alkyle fluoré comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, le procédé comprenant :

- (a) la préparation du composé imidazole de formule :



selon le procédé de l'une des revendications 1 à 11 ; et

- (b) la réaction du composé imidazole de formule (III) avec une base lithiée.

- 13.** Procédé selon la revendication 12, dans lequel la base lithiée est choisie parmi l'hydruure de lithium, le carbonate de lithium, l'hydroxyde de lithium et les combinaisons de ceux-ci.

- 14.** Procédé de fabrication d'une composition électrolyte, comprenant la préparation d'imidazolate de lithium de formule (V) selon le procédé de la revendication 12 ou 13, et la dissolution de celui-ci dans un solvant.

- 15.** Procédé de fabrication d'une batterie ou d'une cellule de batterie, comprenant la fabrication d'une composition électrolyte selon le procédé de la revendication 14 et l'insertion de cette composition électrolyte entre une anode et une cathode.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/052489

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07D233/90 H01G9/035 H01M10/0568 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D H01G 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, BIOSIS, CHEM ABS Data, EMBASE, 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	BUKOWSKA M ET AL: "Synthesis of 4,5-dicyanoimidazoles", POLISH JOURNAL OF CHEMISTRY, POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE, PL vol. 78, no. 3 1 January 2004 (2004-01-01), pages 417-422, XP008104420, ISSN: 0137-5083 Retrieved from the Internet: URL: http://ichf.edu.pl/pjch/pj-2004/pj-2004-03a.pdf	1-13
Y	Le document entier et en particulier la préparation du composé 3a et de son sel de lithium. ----- -/--	14,15
☒ 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 21 January 2013		Date of mailing of the international search report 28/01/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lécaillon, Jennifer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/052489

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/023413 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV PICARDIE [FR]; UNIV TECHNOLOGIE DE V) 4 March 2010 (2010-03-04) cited in the application page 10 - page 12 examples 1-3	1-15
Y	----- NIEDZICKI L ET AL: "New type of imidazole based salts designed specifically for lithium ion batteries", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 55, no. 4, 25 January 2010 (2010-01-25), pages 1450-1454, XP026867410, ISSN: 0013-4686 [retrieved on 2009-05-13] Le document entier; en particulier pages 1451-1452 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/052489

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010023413 A1	04-03-2010	CN 102264926 A	30-11-2011
		EP 2334831 A1	22-06-2011
		FR 2935382 A1	05-03-2010
		JP 2012500833 A	12-01-2012
		US 2011311884 A1	22-12-2011
		WO 2010023413 A1	04-03-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052489

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07D233/90 H01G9/035 H01M10/0568
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)
C07D H01G 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, BIOSIS, CHEM ABS Data, EMBASE, 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	BUKOWSKA M ET AL: "Synthesis of 4,5-dicyanoimidazoles", POLISH JOURNAL OF CHEMISTRY, POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE, PL vol. 78, no. 3 1 janvier 2004 (2004-01-01), pages 417-422, XP008104420, ISSN: 0137-5083 Extrait de l'Internet: URL:http://ichf.edu.pl/pjch/pj-2004/pj-2004-03a.pdf	1-13
Y	Le document entier et en particulier la préparation du composé 3a et de son sel de lithium. ----- -/--	14,15



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

21 janvier 2013

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/01/2013

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

Lécaillon, Jennifer

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052489

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2010/023413 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV PICARDIE [FR]; UNIV TECHNOLOGIE DE V) 4 mars 2010 (2010-03-04) cité dans la demande page 10 - page 12 exemples 1-3	1-15
Y	----- NIEDZICKI L ET AL: "New type of imidazole based salts designed specifically for lithium ion batteries", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 55, no. 4, 25 janvier 2010 (2010-01-25), pages 1450-1454, XP026867410, ISSN: 0013-4686 [extrait le 2009-05-13] Le document entier; en particulier pages 1451-1452 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052489

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2010023413 A1	04-03-2010	CN 102264926 A	30-11-2011
		EP 2334831 A1	22-06-2011
		FR 2935382 A1	05-03-2010
		JP 2012500833 A	12-01-2012
		US 2011311884 A1	22-12-2011
		WO 2010023413 A1	04-03-2010
