

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/109720 A1

(43) Date de la publication internationale
04 juin 2020 (04.06.2020)

(51) Classification internationale des brevets :

C01B 21/086 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
C07C 311/48 (2006.01) H01M 10/0568 (2010.01)
C07F 1/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/052814

(22) Date de dépôt international :

27 novembre 2019 (27.11.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1871985 28 novembre 2018 (28.11.2018) FR

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

(72) Inventeurs : **SCHMIDT, Grégory** ; PIERRE-BENITE
CRRRA (ARKEMA) - CENTRE DE R&D, Rue Henri
Moissan, BP 63, 69493 PIERRE-BENITE Cedex (FR).

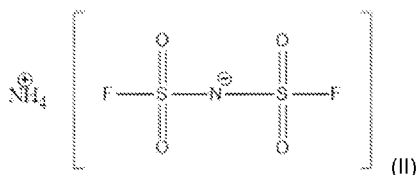
TEISSIER, Rémy ; PIERRE-BENITE CRRRA (ARKEMA)
- CENTRE DE R&D, Rue Henri Moissan, BP 63, 69493
PIERRE-BENITE Cedex (FR). **COUTURIER, Jean-Luc**
; PIERRE-BENITE CRRRA (ARKEMA) - CENTRE DE
R&D, Rue Henri Moissan, BP 63, 69493 PIERRE-BENITE
Cedex (FR).

(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,

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING LITHIUM BIS(FLUOROSULFONYL)IMIDE SALT

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DU SEL DE LITHIUM DE BIS(FLUOROSULFONYL)IMIDE



(57) Abstract: The invention relates to a process for producing lithium bis(fluorosulfonyl)imide salt. The present invention discloses a process for producing lithium bis(fluorosulfonyl)imide salt involving the following steps: a) a step of producing bis(chlorosulfonyl)imide Cl-SO₂NHSO₂-Cl, comprising a step of heating a mixture containing sulfamic acid and chlorosulfonic acid at a temperature T1 higher than 40°C and then adding thionyl chloride, b) a step of reacting the bis(chlorosulfonyl)imide Cl-SO₂NHSO₂-Cl obtained in step a) with a fluorinating agent of formula (I): NH₄F(HF)_n(I), in which n is an integer from 0 to 10, in order to form a compound of formula (II), and c) a step of cation exchange in an organic solvent with a lithiated compound to form the lithium bis(fluorosulfonyl)imide salt.

(57) Abrégé : Procédé de préparation du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide La présente invention concerne un procédé de préparation du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide comprenant les étapes suivantes: a) étape de préparation du bis(chlorosulfonyl)imide Cl-SO₂NHSO₂-Cl comprenant une étape de chauffage d'un mélange contenant l'acide sulfamique et l'acide chlorosulfonique à une température T1 supérieure à 40°C, suivie de l'ajout du chlorure de thionyle, b) étape de réaction du bis(chlorosulfonyl)imide Cl-SO₂NHSO₂-Cl obtenu à l'étape a) avec un agent de fluoration de formule (I) suivante: NH₄F(HF)_n(I) dans laquelle n est un nombre entier allant de 0 à 10, pour former un composé de formule (II) suivante: (II) c) étape d'échange de cation dans un solvant organique avec un composé lithié pour former le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide.

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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

Procédé de préparation du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention concerne un procédé de préparation du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

10 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.

15 Dans le domaine spécifique des batteries Li-ion, le sel actuellement le plus utilisé est le 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 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
20 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 LiPF_6 .

 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
25 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).

 Divers procédés de préparation du LiFSI sont connus. Toutefois, ces procédés peuvent présenter plusieurs inconvénients : nombreuses étapes, faible rendement, complexité du
30 procédé, contamination du LiFSI par des impuretés...

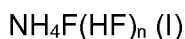
 Certains procédés mettent notamment en œuvre une étape de préparation de l'intermédiaire bis(chlorosulfonyl)imide à partir de l'acide chlorosulfonique et d'isocyanate de chlorosulfonyle. Toutefois, l'isocyanate de chlorosulfonyle est connu pour sa toxicité, ce qui rend difficile son application industrielle.

Il existe donc un besoin d'un procédé de préparation du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide permettant de remédier, au moins en partie, à au moins l'un des inconvénients susmentionnés.

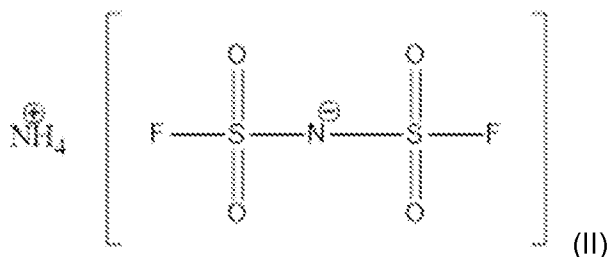
5 DESCRIPTION DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de préparation du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide comprenant les étapes suivantes :

- a) étape de préparation du bis(chlorosulfonyl)imide $\text{Cl-SO}_2\text{NHSO}_2\text{-Cl}$ comprenant une étape de chauffage d'un mélange contenant l'acide sulfamique et l'acide chlorosulfonique à une température T_1 supérieure à 40°C , suivie de l'ajout du chlorure de thionyle,
- b) étape de réaction du bis(chlorosulfonyl)imide $\text{Cl-SO}_2\text{NHSO}_2\text{-Cl}$ obtenu à l'étape a) avec un agent de fluoration de formule (I) suivante :



dans laquelle n est un nombre entier allant de 0 à 10, pour former un composé de formule (II) suivante :



- c) étape d'échange de cation dans un solvant organique avec un composé lithié pour former le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide.

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 », « $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ », « lithium de bis(sulfonyl)imide », ou « bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ».

25 Etape a)

La température T_1 peut aller de 50°C à 150°C , de préférence de 60°C à 90°C , et en particulier de 60°C à 80°C .

Selon l'invention, le ratio molaire chlorure de thionyle/acide sulfamique peut aller de 2/1 à 4/1, de préférence de 2/1 à 3/1.

Le ratio molaire acide sulfamique/acide chlorosulfonique peut aller de 0,8 à 1,3, de préférence de 0,90 à 1,1, et avantageusement de 0,95 à 1,05.

L'étape a) peut être réalisée en présence d'un catalyseur, tel que par exemple choisi parmi une amine tertiaire (telle que la triméthylamine, triéthylamine, tripropylamine, tributylamine ou la diéthylméthylamine) ; la pyridine ; et la 2,6-lutidine.

Le catalyseur peut être ajouté avant, pendant ou après l'ajout du chlorure de thionyle. De préférence, le catalyseur est ajouté avant le chlorure de thionyle.

Le chlorure de thionyle peut être ajouté en une unique addition, ou de manière continue, ou en multiples additions à intervalles réguliers ou non.

L'étape a) peut en outre comprendre une étape de chauffage du mélange réactionnel à une température allant de 50°C à 150°C, notamment après ajout du chlorure de thionyle. Le mélange réactionnel peut être chauffé de 1h à 48h, de préférence de 1h à 24h.

De préférence, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape de distillation entre l'étape a) et l'étape b).

Etape b)

Dans le composé de formule (I), n est de préférence un nombre entier allant de 0 à 5, préférentiellement de 0 à 4, par exemple n vaut 0, 1, 2, 3 ou 4, et en particulier n vaut 0 ou 1.

Parmi les composés de formule (I), on peut par exemple citer NH_4F , $\text{NH}_4\text{F HF}$, $\text{NH}_4\text{F 2HF}$, $\text{NH}_4\text{F 3HF}$, et $\text{NH}_4\text{F 4HF}$.

Les composés de formule (I) peuvent être obtenus par passage d'ammoniac à travers HF anhydre dans des proportions adéquates.

Le ratio molaire bis(chlorosulfonyl)imide/composé de formule (I) peut aller de 1/1 à 1/30, de préférence de 1/1 à 1/15, avantageusement de 1/1 à 1/5.

L'étape b) peut être réalisée dans un solvant organique, par exemple choisi parmi l'éthylène carbonate, le propylène carbonate, le diméthoxyéthane, le γ -butyrolactone, le tétrahydrofurane, le 1,3-dioxane, le formate de méthyle, l'acétate de méthyle, le propionate de méthyle, le diméthyle carbonate, l'éthyle méthyle carbonate, le diéthyle carbonate, le diméthylsulfoxyde, l'acétonitrile, le valéronitrile, le benzonitrile, l'acétate d'éthyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de butyle, le toluène, et leurs mélanges. De préférence, le solvant est choisi parmi l'acétate de butyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétonitrile, le valéronitrile, et leurs mélanges.

Le solvant peut avoir une teneur en eau inférieure ou égale à 1 000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 500 ppm, préférentiellement inférieure ou égale à 200 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 50 ppm.

L'étape b) peut être réalisée à une température allant de 10°C à 110°C, de préférence de 20°C à 100°C, préférentiellement de 50°C à 100°C.

Etape c)

Selon un mode de réalisation, le composé lithié est un sel de formule LiX, X représentant un fluorure, un chlorure, un carbonate, un tétrafluoroborate, un hydroxyde, un sulfate, un chlorate, un perchlorate, un nitrile ou un nitrate.

Le composé lithié est de préférence choisi parmi LiOH, Li₂CO₃, LiHCO₃, LiCl, LiBr, LiF, LiH, EtOLi, et MeOLi.

Le ratio molaire composé lithié/composé de formule (II) peut aller de 1/1 à 10/1, de préférence de 1/1 à 5/1.

L'étape c) peut être réalisée à une température allant de 0°C à 150°C, de préférence de 10°C à 100°C.

L'étape c) peut être réalisée sous pression réduite, ce qui permet avantageusement d'éliminer l'ammoniac formé comme produit secondaire, facilitant ainsi la formation du produit désiré.

L'étape d'échange de cation peut être réalisée dans tout réacteur, et de préférence dans un réacteur dont la surface interne est recouverte au moins partiellement d'une résine fluorée.

Etape(s) supplémentaire(s)

Le procédé selon l'invention peut comprendre au moins une étape de purification du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide obtenu à l'issue de l'étape c).

Ledit sel peut être purifié par tout moyen connu de l'homme du métier, et éventuellement par une combinaison de méthodes de purification. On peut par exemple citer la recristallisation, la filtration, l'extraction liquide-liquide, le lavage avec de l'eau...

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend une étape de lavage d) avec de l'eau de la solution obtenue à l'étape c), suivie d'une étape de décantation d'une phase aqueuse et d'une phase organique.

Le procédé selon l'invention peut également comprendre une étape e) de filtration de la solution organique de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide à travers un filtre ayant une taille de rétention de particules allant de 0,1 à 10 µm pour obtenir un filtrat. Cette étape peut être réalisée sur la solution organique obtenue à l'étape c), éventuellement concentrée, ou sur la solution organique obtenue à l'issue de l'étape d) susmentionnée, éventuellement concentrée.

Le filtre peut être un filtre à capsule, un filtre à membrane, ou un filtre à cartouche. De préférence, le filtre est un filtre à membrane.

La membrane peut être choisie parmi les membranes de polyéthylène, polypropylène, le nylon, les résines fluorées, la cellulose, les fibres de silice, les fibres de verre, le polycarbonate, le coton, le polyéther sulfone, ou l'acétate de cellulose.

Le filtre peut également comprendre un matériau d'échange d'ions, tel qu'une résine échangeuse de cations.

Le filtre susmentionné a de préférence une taille de rétention de particules allant de 0,1 à 5 μm .

Cette étape de filtration e) permet avantageusement d'éliminer et/ou réduire la teneur en impuretés fines, telles que par exemple les ions sulfates, fluorures et/ou chlorures.

Le filtrat obtenu à l'issue de l'étape e) susmentionnée peut être soumis à une étape de concentration à une température allant de 0°C à 70°C, de préférence de 0°C à 50°C, de préférence sous pression réduite.

Le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide peut être obtenu par précipitation à partir du filtrat obtenu à l'étape précédente.

Le procédé selon l'invention permet avantageusement de préparer un LiFSI avec un rendement élevé et ayant une teneur réduite en impuretés, et notamment une teneur réduite en FSO_3H , FSO_2NH_2 et Cl^- .

Le procédé selon l'invention peut avantageusement conduire à un LiFSI ayant une teneur en $\text{FSO}_3\text{H} < 20$ ppm, $\text{FSO}_2\text{NH}_2 < 10$ ppm et $\text{Cl}^- < 20$ ppm.

Le procédé selon l'invention est avantageusement simple et applicable d'un point de vue industriel.

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. En particulier, chaque mode de réalisation d'une étape quelconque du procédé de l'invention peut être combiné avec un autre mode de réalisation particulier.

PARTIE EXPERIMENTALE

Etape 1 : chloration

Dans un réacteur en verre de 3L, on charge 400 g d'acide sulfamique (4,12 mol) et 504 g d'acide chlorosulfonique (4,33 mol). On chauffe à 75°C, et, sous vive agitation, on ajoute 980,5 g de chlorure de thionyle (8,24 mol) sur une période de 2h. On laisse réagir 4 heures à 75°C puis on chauffe à 85°C et on ajoute, sur une période de 1h, 294 g de chlorure de thionyle (2,47 mol). La température est alors montée progressivement à 110°C sur période de 2h. La température est finalement portée à 130°C et le mélange réactionnel est laissé 2 heures à cette température. On obtient 899 g de bis-chlorosulfonyl-amine brut sous la forme d'un liquide jaune qui est utilisé tel que pour l'étape de fluoration.

Etape 2 : fluoration

Dans un réacteur inox de 1L muni d'un bol Teflon, on charge 200 g de bis-chlorosulfonyl-amine obtenu à l'étape 1 et 120 g d'acétate de butyle. On ajoute 213 g de $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ (3,74 mol) et on chauffe à 70°C pendant 6 heures. Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est filtré. La conversion déterminée par RMN est de 99,6%. La sélectivité en bis-fluorosulfonyl-imidure d'ammonium est de 98%.

Etape 3 : lithiation

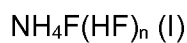
La solution de bis-fluorosulfonyl-imidure de lithium dans l'acétate de butyle obtenue à l'étape 2 est mise en contact avec 385 g d'une solution aqueuse d'hydroxide de lithium à 12,8% (2,05 mol). Sous agitation, on chauffe à 40°C sous 100 mbar pendant 1 heure. Après retour à température ambiante et pression atmosphérique, le mélange réactionnel est décanté. La phase aqueuse est extraite 3 fois avec 100 g d'acétate de butyle. Le rendement en LiFSI dans les phases acétate de butyle rassemblées déterminé par RMN est de 95%.

REVENDEICATIONS

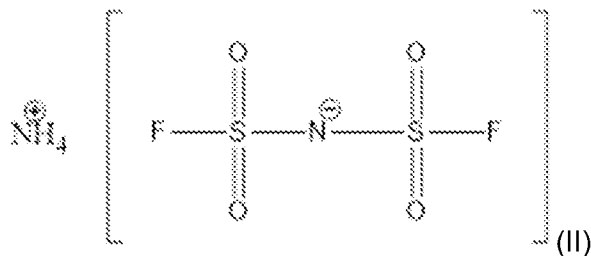
1. Procédé de préparation du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide comprenant les étapes suivantes :

- a) étape de préparation du bis(chlorosulfonyl)imide $\text{Cl-SO}_2\text{NHSO}_2\text{-Cl}$ comprenant une étape de chauffage d'un mélange contenant l'acide sulfamique et l'acide chlorosulfonique à une température T_1 supérieure à 40°C , suivie de l'ajout du chlorure de thionyle,

- b) étape de réaction du bis(chlorosulfonyl)imide $\text{Cl-SO}_2\text{NHSO}_2\text{-Cl}$ obtenu à l'étape a) avec un agent de fluoration de formule (I) suivante :



dans laquelle n est un nombre entier allant de 0 à 10, pour former un composé de formule (II) suivante :



- c) étape d'échange de cation dans un solvant organique avec un composé lithié pour former le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la température T_1 va de 50°C à 150°C , de préférence de 60°C à 90°C , et en particulier de 60°C à 80°C .

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel le ratio molaire chlorure de thionyle/acide sulfamique va de 2/1 à 4/1, de préférence de 2/1 à 3/1.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le ratio molaire acide sulfamique/acide chlorosulfonique va de 0,8 à 1,3, de préférence de 0,90 à 1,1, et avantageusement de 0,95 à 1,05.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le chlorure de thionyle est ajouté en une unique addition, ou de manière continue, ou en multiples additions à intervalles réguliers ou non.
- 5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'étape a) comprend en outre une étape de chauffage du mélange réactionnel à une température allant de 50°C à 150°C, notamment après ajout du chlorure de thionyle.
- 10 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il ne comprend pas d'étape de distillation entre l'étape a) et l'étape b).
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le composé de formule (I) est tel que n est un nombre entier allant de 0 à 5, préférentiellement de 0 à 4, par exemple n vaut 0, 1, 2, 3 ou 4, et en particulier n vaut 0 ou 1.
- 15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'étape b) est réalisée dans un solvant organique, par exemple choisi parmi l'éthylène carbonate, le propylène carbonate, le diméthoxyéthane, le γ -butyrolactone, le tétrahydrofurane, le 1,3-dioxane, le formate de méthyle, l'acétate de méthyle, le propionate de méthyle, le diméthyle carbonate, l'éthyle méthyle carbonate, le diéthyle carbonate, le diméthylsulfoxyde, l'acétonitrile, le valéronitrile, le benzonitrile, l'acétate d'éthyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de butyle, le toluène, et leurs mélanges.
- 20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'étape b) est réalisée à une température allant de 10°C à 110°C, de préférence de 20°C à 100°C, préférentiellement de 50°C à 100°C.
- 25 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le composé lithié est un sel de formule LiX, X représentant un fluorure, un chlorure, un carbonate, un tétrafluoroborate, un hydroxyde, un sulfate, un chlorate, un perchlorate, un nitrile ou un nitrate.
- 30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'étape c) est réalisée à une température allant de 0°C à 150°C, de préférence de 10°C à 100°C.
- 35 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel l'étape c) est réalisée sous pression réduite.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins une étape de purification du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide obtenu à l'issue de l'étape c).

5

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de lavage d) avec de l'eau de la solution obtenue à l'étape c), suivie d'une étape de décantation d'une phase aqueuse et d'une phase organique.

10

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend une étape e) de filtration de la solution organique de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide à travers un filtre ayant une taille de rétention de particules allant de 0,1 à 10 μm pour obtenir un filtrat.

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/052814**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C01B 21/086**(2006.01)i; **C07C 311/48**(2006.01)i; **C07F 1/02**(2006.01)i; **H01M 10/0525**(2010.01)i; **H01M 10/0568**(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; C07C; C07F; 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.
Y	EP 3170789 A1 (NIPPON SODA CO [JP]) 24 May 2017 (2017-05-24) claim 1 paragraphs [0020] - [0074], [0076] - [0078], [0080]	1-16
Y	WO 2018104674 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 14 June 2018 (2018-06-14) page 13, line 21 - page 14, line 20	1-16
Y	EP 2881365 A1 (NIPPON SODA CO [JP]) 10 June 2015 (2015-06-10) paragraphs [0030] - [0037]	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

12 May 2020

Date of mailing of the international search report

20 May 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Gerwann, Jochen

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/052814

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
EP	3170789	A1	24 May 2017	CA	2826547	A1	07 September 2012
				CN	103391896	A	13 November 2013
				EP	2660196	A1	06 November 2013
				EP	3170789	A1	24 May 2017
				ES	2634678	T3	28 September 2017
				ES	2670053	T3	29 May 2018
				JP	5740466	B2	24 June 2015
				JP	5886998	B2	16 March 2016
				JP	2015157758	A	03 September 2015
				JP	WO2012117961	A1	07 July 2014
				KR	20130114738	A	17 October 2013
				KR	20150061024	A	03 June 2015
				SG	192219	A1	30 September 2013
				TW	201240954	A	16 October 2012
				US	2013331609	A1	12 December 2013
				WO	2012117961	A1	07 September 2012
WO	2018104674	A1	14 June 2018	CN	109923063	A	21 June 2019
				EP	3494085	A1	12 June 2019
				FR	3059993	A1	15 June 2018
				JP	2020500133	A	09 January 2020
				KR	20190042089	A	23 April 2019
				US	2019379088	A1	12 December 2019
				WO	2018104674	A1	14 June 2018
EP	2881365	A1	10 June 2015	CA	2880723	A1	13 February 2014
				CN	104507855	A	08 April 2015
				EP	2881365	A1	10 June 2015
				ES	2707633	T3	04 April 2019
				JP	6497419	B2	10 April 2019
				JP	2017226597	A	28 December 2017
				JP	WO2014024682	A1	25 July 2016
				KR	20150031307	A	23 March 2015
				SG	11201500611R	A	30 March 2015
				US	2015175422	A1	25 June 2015
				WO	2014024682	A1	13 February 2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052814

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B21/086 C07C311/48 C07F1/02 H01M10/0525 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) C01B C07C C07F 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
Y	EP 3 170 789 A1 (NIPPON SODA CO [JP]) 24 mai 2017 (2017-05-24) revendication 1 alinéas [0020] - [0074], [0076] - [0078], [0080]	1-16
Y	WO 2018/104674 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 14 juin 2018 (2018-06-14) page 13, ligne 21 - page 14, ligne 20	1-16
Y	EP 2 881 365 A1 (NIPPON SODA CO [JP]) 10 juin 2015 (2015-06-10) alinéas [0030] - [0037]	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 12 mai 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20/05/2020
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/FR2019/052814

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 3170789	A1	24-05-2017	CA	2826547 A1	07-09-2012
			CN	103391896 A	13-11-2013
			EP	2660196 A1	06-11-2013
			EP	3170789 A1	24-05-2017
			ES	2634678 T3	28-09-2017
			ES	2670053 T3	29-05-2018
			JP	5740466 B2	24-06-2015
			JP	5886998 B2	16-03-2016
			JP	2015157758 A	03-09-2015
			JP	W02012117961 A1	07-07-2014
			KR	20130114738 A	17-10-2013
			KR	20150061024 A	03-06-2015
			SG	192219 A1	30-09-2013
			TW	201240954 A	16-10-2012
			US	2013331609 A1	12-12-2013
			WO	2012117961 A1	07-09-2012

WO 2018104674	A1	14-06-2018	CN	109923063 A	21-06-2019
			EP	3494085 A1	12-06-2019
			FR	3059993 A1	15-06-2018
			JP	2020500133 A	09-01-2020
			KR	20190042089 A	23-04-2019
			US	2019379088 A1	12-12-2019
WO	2018104674 A1	14-06-2018			

EP 2881365	A1	10-06-2015	CA	2880723 A1	13-02-2014
			CN	104507855 A	08-04-2015
			EP	2881365 A1	10-06-2015
			ES	2707633 T3	04-04-2019
			JP	6497419 B2	10-04-2019
			JP	2017226597 A	28-12-2017
			JP	W02014024682 A1	25-07-2016
			KR	20150031307 A	23-03-2015
			SG	11201500611R A	30-03-2015
US	2015175422 A1	25-06-2015			
WO	2014024682 A1	13-02-2014			
