

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



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

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2019/229372 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
B01D 11/04 (2006.01) C01B 21/093 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2019/051250

(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 :  
1854766 01 juin 2018 (01.06.2018) FR

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

(72) Inventeurs : **LEDUC, Philippe** ; PIERRE-BENITE  
CRRRA (ARKEMA) - CENTRE DE R&D, Rue Henri  
Moissan, BP 63, 69493 PIERRE-BENITE Cedex (FR).  
**SCHMIDT, Grégory** ; PIERRE-BENITE CRRRA (ARKE-  
MA) - CENTRE DE R&D, Rue Henri Moissan, BP 63,  
69493 PIERRE-BENITE Cedex (FR). **DEUR-BERT, Do-  
minique** ; PIERRE-BENITE (ARKEMA) - USINE, Rue  
Henri Moissan, BP 20, 69491 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,  
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))

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

(54) Titre : PROCEDE DE PURIFICATION D'UN SEL DE LITHIUM DE BIS(FLUOROSULFONYL)IMIDE

(57) Abstract: The invention relates to a process for purifying a lithium bis(fluorosulfonyl)imide salt. The present invention relates to a process for purifying a lithium bis(fluorosulfonyl)imide salt in a solution in at least one solvent S1, said process comprising at least one purification step carried out in: - a piece of silicon carbide-based or fluorinated polymer-based equipment; or - a piece of metal or glass equipment comprising an inner surface, said inner surface, which can come into contact with the lithium bis(fluorosulfonyl)imide salt, being covered with a polymer coating or with a silicon carbide coating.

(57) Abrégé : Procédé de purification d'un sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide La présente invention concerne un procédé de purification d'un sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide en solution dans au moins un solvant S1, ledit procédé comprenant au moins une étape de purification réalisée dans : - un équipement à base de carbure de silicium ou à base d'un polymère fluoré; ou - un équipement en métal ou en verre comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique ou par un revêtement de carbure de silicium.



WO 2019/229372 A1

## Procédé de purification d'un sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide

### DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de purification d'un sel de lithium de  
5 bis(fluorosulfonyl)imide.

### ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Le marché des batteries Li-ion nécessite de développer des batteries de plus forte  
puissance. Cela passe par l'augmentation du voltage nominal des batteries Li-ion. Pour  
10 atteindre les voltages visés, des électrolytes de grande pureté sont nécessaires. 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.

Dans le domaine spécifique des batteries Li-ion, le sel actuellement le plus utilisé est  
15 le  $\text{LiPF}_6$ . 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 fluorosulfonyl  $\text{FSO}_2^-$  ont été étudiés et ont démontré  
de nombreux avantages comme une meilleure conductivité ionique et une résistance à  
l'hydrolyse. L'un de ces sels, le LiFSI a montré des propriétés très intéressantes qui font de lui  
20 un bon candidat pour remplacer le  $\text{LiPF}_6$ .

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  
les réactions électrochimiques, conduisent à des performances et une stabilité globale  
25 moindre des batteries Li-ion. L'application des batteries Li-ion nécessite d'avoir des produits  
de haute pureté (minimum d'impuretés).

Les procédés existants de purification du LiFSI comprennent notamment des étapes  
réalisées dans des équipements en verre, en acier émaillé, en acier carbone... Or, certains  
ions métalliques, tels que par exemple les ions sodium, peuvent éluer des matériaux desdits  
30 équipements et ainsi contaminer le LiFSI. Or, la présence d'ions métalliques dans le LiFSI en  
quantité trop importante peut perturber le fonctionnement de la batterie et ses performances,  
par exemple en raison du dépôt desdits ions métalliques sur les électrodes de la batterie.

Ainsi, il existe un besoin d'un nouveau procédé de purification d'un sel de lithium de  
35 bis(fluorosulfonyl)imide conduisant à un LiFSI de haute pureté présentant une teneur réduite  
en ions métalliques.

## DESCRIPTION DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de purification d'un sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide en solution dans au moins un solvant S1, ledit procédé comprenant au moins une étape de purification réalisée dans :

- 5           - un équipement à base de carbure de silicium ou à base d'un polymère fluoré; ou  
          - un équipement en acier, de préférence en acier carbone, comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique ou par un revêtement de carbure de silicium.

10

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(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> », « lithium de bis(sulfonyl)imide », ou « bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ».

- 15           De préférence, l'étape de purification est une étape où le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide est en contact avec de l'eau.

L'étape de purification peut être une étape d'extraction liquide-liquide, une étape de concentration, une étape de décantation...

- 20           L'équipement peut être un réacteur, un évaporateur, un mélangeur-décanteur, une colonne d'extraction liquide-liquide, un décanteur, un échangeur.

Lorsque l'étape de purification est une extraction liquide-liquide, l'équipement peut être une colonne d'extraction liquide-liquide ou un mélangeur-décanteur.

Lorsque l'étape de purification est une concentration, l'équipement peut être un évaporateur ou un échangeur.

- 25           Lorsque l'étape de purification est une décantation, l'équipement peut être un décanteur.

De préférence, le solvant S1 est un solvant organique.

- 30           Selon un mode de réalisation, le solvant organique S1 est choisi dans le groupe constitué des esters, des nitriles, des éthers, et de leurs mélanges. De préférence, le solvant S1 est choisi parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, le tétrahydrofurane, l'acétronitrile, le diéthyléther, et leurs mélanges, le solvant organique S1 étant préférentiellement l'acétate de butyle.

- 35           Selon un mode de réalisation, le procédé de purification selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- a) extraction liquide-liquide du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide avec de l'eau désionisée, et récupération d'une solution aqueuse dudit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide;
- a') éventuelle concentration de ladite solution aqueuse dudit sel ;
- 5 b) extraction liquide-liquide du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide à partir de ladite solution aqueuse avec au moins un solvant organique S2;
- c) concentration du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide par évaporation dudit solvant organique S2;
- d) éventuellement cristallisation du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ;
- 10 au moins une des étapes a), a'), b), ou c) étant réalisée dans:
- un équipement à base de carbure de silicium ou à base d'un polymère fluoré; ou
  - un équipement en acier, de préférence en acier carbone, comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique ou par un
- 15 revêtement de carbure de silicium.

Dans le cadre de l'invention, on utilise de manière équivalente les termes « eau déminéralisée » et « eau désionisée ».

20 Le revêtement polymérique peut être un revêtement comprenant au moins l'un des polymères suivants : polyoléfines telles que par exemple le polyéthylène, ou les polymères fluorés tels que par exemple le PVDF (polyfluorure de vinylidène), le PTFE (polytétrafluoroéthylène), les PFA (copolymères de  $C_2F_4$  et d'éther vinylique perfluoré), les FEP (copolymères de tétrafluoroéthylène et du perfluoropropène, tel que par exemple

25 copolymère du  $C_2F_4$  et du  $C_3F_6$ ), le ETFE (copolymère du tétrafluoroéthylène et de l'éthylène, et le FKM (copolymère d'hexafluoropropylène et de difluoroéthylène).

De préférence, le revêtement polymérique comprend au moins un polymère fluoré, et en particulier le PFA, le PTFE ou le PVDF.

30 L'équipement à base de carbure de silicium est de préférence un équipement en carbure de silicium massif.

L'équipement à base d'un polymère fluoré est de préférence un équipement en polymère fluoré massif.

Le polymère fluoré est avantageusement choisi parmi le PVDF (polyfluorure de vinylidène), le PTFE (polytétrafluoroéthylène), les PFA (copolymères de  $C_2F_4$  et d'éther vinylique perfluoré), et le ETFE (copolymère du tétrafluoroéthylène et de l'éthylène).

35

Le polymère fluoré de l'équipement est avantageusement choisi parmi le PVDF, les PFA, et le ETFE.

De préférence, le procédé selon l'invention est tel que :

- 5 - l'étape a) est réalisée dans un équipement tel que défini ci-dessus ; et/ou
- l'étape a') est réalisée dans un équipement tel que défini ci-dessus ; et/ou
- l'étape b) est réalisée dans un équipement tel que défini ci-dessus ; et/ou
- l'étape c) est réalisée dans un équipement tel que défini ci-dessus.

10 Selon un mode de réalisation, la teneur massique en LiFSI dans le au moins solvant S1 est comprise entre 5% et 55%, de préférence entre 5% et 65%, préférentiellement entre 10% et 60%, avantageusement entre 10% et 55%, par exemple entre 10% et 50%, en particulier entre 15% et 45%, et préférentiellement entre 25% et 40% en masse, par rapport à la masse totale de la solution.

#### 15 Etape a)

L'étape a) peut être réalisée dans un équipement choisi parmi une colonne d'extraction, un mélangeur-décanteur, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, l'étape a) d'extraction liquide-liquide est réalisée dans :

- 20 - une colonne d'extraction ou un mélangeur-décanteur, à base de carbure de silicium ou à base d'un polymère fluoré de préférence tel que défini précédemment ; ou
- une colonne d'extraction ou un mélangeur-décanteur, en acier de préférence en acier carbone, ladite colonne d'extraction ou ledit mélangeur-décanteur comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique de
- 25 préférence tel que défini précédemment ou par un revêtement de carbure de silicium.

De préférence, l'étape a) d'extraction liquide-liquide est réalisée dans :

- 30 - une colonne d'extraction ou un mélangeur-décanteur à base d'un polymère fluoré, tel que par exemple le PVDF (polyfluorure de vinylidène), ou les PFA (copolymères de  $C_2F_4$  et d'éther vinylique perfluoré) ; ou
- une colonne d'extraction ou un mélangeur-décanteur, en acier de préférence en acier carbone, ladite colonne d'extraction ou ledit mélangeur-décanteur comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique de préférence tel que
- 35 défini précédemment.

Les mélangeurs-décanteurs sont bien connus de l'homme du métier. Il s'agit typiquement d'un appareil unique comprenant une chambre de mélange et une chambre de

décantation, la chambre de mélange comprenant un mobile d'agitation permettant avantageusement le mélange des deux phases liquides. Dans la chambre de décantation, la séparation des phases se fait par gravité.

L'alimentation de la chambre du décanteur à partir de la chambre du mélangeur peut se faire par surverse, par le fond de la chambre de mélange, ou par une paroi perforée entre la chambre du mélangeur et la chambre du décanteur.

La colonne d'extraction peut comprendre :

- au moins un garnissage tel que par exemple un garnissage vrac et/ou un garnissage structuré. Il peut s'agir d'anneaux de Rashig, d'anneaux de Pall, d'anneaux de Saddle, des selles de Berl, des selles Intalox, ou des billes ;  
et/ou
- des plateaux tels que par exemple des plateaux perforés, des plateaux à clapets fixes, des plateaux à clapets mobiles, des plateaux à calottes, ou leurs combinaisons ;  
et/ou
- des dispositifs d'atomisation d'une phase dans une autre, telles que par exemple des buses,

le(s)dit(s) garnissage(s), plateau(x), dispositif(s) d'atomisation étant de préférence fait(s) d'un matériau polymérique, le matériau polymérique pouvant comprendre au moins un polymère choisi parmi les polyoléfines telles que par exemple le polyéthylène, et les polymères fluorés tels que par exemple le PVDF (polyfluorure de vinylidène), le PTFE (polytétrafluoroéthylène), les PFA (copolymères de  $C_2F_4$  et d'éther vinylique perfluoré), les FEP (copolymères de tétrafluoroéthylène et du perfluoropropène, tel que par exemple copolymère du  $C_2F_4$  et du  $C_3F_6$ ), le ETFE (copolymère du tétrafluoroéthylène et de l'éthylène, et le FKM (copolymère d'hexafluoropropylène et de difluoroéthylène).

La colonne d'extraction peut également comprendre des chicanages solidaires des parois latérales de ladite colonne. Les chicanages permettent avantageusement de limiter le phénomène de remélange axial.

Dans le cadre de l'invention, on entend par « garnissage », une structure solide propre à accroître la surface de contact entre les deux liquides mis en contact.

La hauteur et/ou le diamètre de la colonne d'extraction dépende(nt) typiquement de la nature des liquides à séparer.

La colonne d'extraction peut être statique ou agitée. De préférence, la colonne d'extraction est agitée, préférentiellement mécaniquement. Elle comprend par exemple un ou plusieurs mobiles d'agitation fixés sur un arbre rotatif axial. Parmi les mobiles d'agitation, on peut par exemple citer les turbines (par exemple les turbines à pales droites dites de Rushton ou turbines à pales incurvées ou turbines à pales courbes), les hélices (par exemple les hélices

à pales profilées), les disques, et leurs mélanges. L'agitation permet avantageusement la formation de fines gouttelettes pour disperser une phase liquide dans l'autre, et ainsi augmenter l'aire interfaciale d'échange. De préférence, la vitesse d'agitation est choisie de sorte à maximiser l'aire interfaciale d'échange.

5 De préférence, le(s) mobile(s) d'agitation est(sont) fait(s) d'un matériau en acier, de préférence en acier carbone, comprenant une surface extérieure, ladite surface extérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique de préférence tel que défini précédemment, ou par un revêtement de carbure de silicium.

10 Selon l'invention, l'étape a) du procédé peut être répétée au moins une fois, de préférence répétée de 1 à 10 fois, préférentiellement de 1 à 4 fois. Lorsque l'étape a) est répétée, elle peut être réalisée dans plusieurs mélangeurs-décanteurs en série.

L'étape a) peut être réalisée en continu ou en discontinu, de préférence en continu.

15 Selon un mode de réalisation, l'étape a), du procédé de purification selon l'invention, comprend l'addition d'eau désionisée à la solution de LiFSI dans le solvant organique S1 susmentionné, par exemple obtenue lors d'étapes de synthèse antérieures, pour permettre la dissolution dudit sel, et l'extraction dudit sel dans l'eau (phase aqueuse).

20 Dans le cas particulier d'un procédé en discontinu, et lors de la répétition de l'étape a), une quantité d'eau désionisée correspondant à au moins la moitié de la masse de la solution initiale peut être ajoutée dans une première extraction, puis une quantité supérieure ou égale à environ 1/3 de la masse de la solution initiale lors de la seconde extraction, puis une quantité supérieure ou égale à environ 1/4 de la masse de la solution initiale lors de la troisième extraction.

25 Selon un mode de réalisation, l'étape a) est telle que la masse d'eau désionisée est supérieure ou égale à un tiers, de préférence supérieure ou égale à la moitié, de la masse de la solution initiale de LiFSI dans le solvant organique S1 (dans le cas d'une extraction unique, ou pour la première extraction uniquement si l'étape a) est répétée au moins une fois).

30 Le procédé selon l'invention peut comprendre l'ajout d'un volume d'eau désionisée dans l'étape a) supérieur ou égal à un tiers, de préférence supérieur ou égal à la moitié du volume de solvant S1 de la solution initiale.

En cas d'extractions multiples (répétition de l'étape a)), les phases aqueuses extraites sont rassemblées ensemble pour former une unique solution aqueuse.

35 L'étape a) permet avantageusement l'obtention d'une phase aqueuse et d'une phase organique, qui sont séparées. L'étape b) est ainsi avantageusement effectuée sur la solution aqueuse extraite à l'étape a) (phase aqueuse unique ou phases aqueuses rassemblées en cas de répétition de l'étape a)).

De préférence, dans le procédé selon l'invention, la (les) phase(s) organique(s) séparée(s) de la solution aqueuse extraite à l'étape a) (comprenant le solvant organique S1 et LiFSI) n'est (ne sont) pas réintroduite(s) dans les étapes ultérieures b) à d) du procédé, en particulier elle(s) n'est(ne sont) pas combinée(s) ultérieurement avec les phases organiques  
5 extraites lors de l'étape b) (comprenant le solvant organique S2).

A l'issue de l'étape a), on obtient avantageusement une solution aqueuse de LiFSI. De préférence, la teneur massique en LiFSI dans la solution aqueuse est comprise entre 5% et 35%, de préférence entre 10% et 25%, par rapport à la masse totale de la solution.

10

#### Etape a')

Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape de concentration a') entre l'étape a) et l'étape b), de préférence pour obtenir une solution aqueuse de LiFSI comprenant une teneur massique en LiFSI comprise entre 20% et 80%, en particulier entre 25% et 80%,  
15 de préférence entre 25% et 70%, et avantageusement entre 30% et 65% par rapport à la masse totale de la solution.

L'étape de concentration peut être réalisée sous pression réduite, par exemple à une pression inférieure à 50 mbar abs (de préférence inférieure à 30 mbar abs), et/ou à une température comprise entre 25°C et 60°C, de préférence entre 25°C et 50°C,  
20 préférentiellement entre 25°C et 40°C.

L'étape a') peut être réalisée dans au moins un équipement choisi parmi un évaporateur, un échangeur, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, l'étape a') de concentration est réalisée dans :

- 25 - un échangeur ou évaporateur, à base de carbure de silicium ou à base d'un polymère fluoré de préférence tel que défini précédemment ; ou
- un échangeur ou évaporateur, en acier de préférence en acier carbone, ledit échangeur ou évaporateur comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant  
30 recouverte par un revêtement polymérique de préférence tel que défini précédemment ou par un revêtement de carbure de silicium..

De façon préférée, l'étape a') est réalisée dans :

- un échangeur ou évaporateur, à base de carbure de silicium ; ou
- un échangeur ou évaporateur, en acier de préférence en acier carbone, ledit  
35 échangeur ou évaporateur comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement de carbure de silicium.

De préférence, le procédé de purification selon l'invention comprend l'étape a'). Après concentration a') de la solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape a), on obtient une solution aqueuse de LiFSI concentrée.

5 Etape b)

L'étape b) peut être réalisé sur la solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape a) ou de l'étape de concentration a') ou d'une éventuelle autre étape intermédiaire.

L'étape b) peut être réalisée dans un équipement choisi parmi une colonne d'extraction, un mélangeur-décanteur, et leurs mélanges.

10 Selon un mode de réalisation, l'étape b) d'extraction liquide-liquide est réalisée dans :

- une colonne d'extraction ou un mélangeur-décanteur, à base de carbure de silicium ou à base d'un polymère fluoré de préférence tel que défini précédemment ; ou
- une colonne d'extraction ou un mélangeur-décanteur, acier de préférence en acier

15 surface carbone, ladite colonne d'extraction ou ledit mélangeur-décanteur comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique de préférence tel que défini précédemment ou par un revêtement de carbure de silicium.

De préférence, l'étape b) d'extraction liquide-liquide est réalisée dans :

20 - une colonne d'extraction ou un mélangeur-décanteur à base d'un polymère fluoré tel que par exemple le PVDF (polyfluorure de vinylidène), ou les PFA (copolymères de  $C_2F_4$  et d'éther vinylique perfluoré) ; ou

25 - une colonne d'extraction ou un mélangeur-décanteur, en acier de préférence en acier carbone, ladite colonne d'extraction ou ledit mélangeur-décanteur comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique de préférence tel que défini précédemment.

La colonne d'extraction peut comprendre :

30 - au moins un garnissage tel que par exemple un garnissage vrac et/ou un garnissage structuré. Il peut s'agir d'anneaux de Rashig, d'anneaux de Pall, d'anneaux de Saddle, des selles de Berl, des selles Intalox, ou des billes ;  
et/ou

35 - des plateaux tels que par exemple des plateaux perforés, des plateaux à clapets fixes, des plateaux à clapets mobiles, des plateaux à calottes, ou leurs combinaisons ;  
et/ou

- des dispositifs d'atomisation d'une phase dans une autre, telles que par exemple des buses,

le(s)dit(s) garnissage(s), plateau(x), dispositif(s) d'atomisation étant de préférence fait(s) d'un matériau polymérique, le matériau polymérique pouvant comprendre au moins un polymère  
5 choisi parmi les polyoléfines telles que par exemple le polyéthylène, et les polymères fluorés tels que par exemple le PVDF (polyfluorure de vinylidène), le PTFE (polytétrafluoroéthylène), les PFA (copolymères de  $C_2F_4$  et d'éther vinylique perfluoré), les FEP (copolymères de tétrafluoroéthylène et du perfluoropropène, tel que par exemple copolymère du  $C_2F_4$  et du  $C_3F_6$ ), le ETFE (copolymère du tétrafluoroéthylène et de l'éthylène, et le FKM (copolymère  
10 d'hexafluoropropylène et de difluoroéthylène).

La colonne d'extraction peut également comprendre des chicanages solidaires des parois latérales de ladite colonne. Les chicanages permettent avantageusement de limiter le phénomène de remélange axial.

La hauteur et/ou le diamètre de la colonne d'extraction dépende(nt) typiquement de la  
15 nature des liquides à séparer.

La colonne d'extraction peut être statique ou agitée. De préférence, la colonne d'extraction est agitée, préférentiellement mécaniquement. Elle comprend par exemple un ou plusieurs mobiles d'agitation fixés sur un arbre rotatif axial. Parmi les mobiles d'agitation, on peut par exemple citer les turbines (par exemple les turbines à pales droites dites de Rushton  
20 ou turbines à pales incurvées ou turbines à pales courbes), les hélices (par exemple les hélices à pales profilées), les disques, et leurs mélanges. L'agitation permet avantageusement la formation de fines gouttelettes pour disperser une phase liquide dans l'autre, et ainsi augmenter l'aire interfaciale d'échange. De préférence, la vitesse d'agitation est choisie de sorte à maximiser l'aire interfaciale d'échange.

De préférence, le(s) mobile(s) d'agitation est(sont) fait(s) d'un matériau en acier, de préférence en acier carbone, comprenant une surface extérieure, ladite surface extérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte  
25 par un revêtement polymérique de préférence tel que défini précédemment, ou par un revêtement de carbure de silicium.

30

L'étape b) du procédé selon l'invention permet avantageusement de récupérer une phase organique, saturée en eau, contenant le LiFSI (il s'agit d'une solution de LiFSI dans le au moins solvant organique S2, ladite solution étant saturée en eau).

Le solvant d'extraction S2 du sel LiFSI dissous dans l'eau désionisée est  
35 avantageusement :

- un bon solvant du sel de LiFSI, c'est-à-dire que le LiFSI peut avoir une solubilité supérieure ou égale à 10% poids par rapport au poids total de la somme LiFSI et solvant ; et/ou

- peu soluble dans l'eau, c'est-à-dire qu'il a une solubilité inférieure ou égale à 1% poids par rapport au poids total de la somme solvant et eau.

Selon un mode de réalisation, le solvant organique S2 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 S2 est choisi parmi les éthers, les esters, et leurs mélanges. Par exemple on peut citer le diéthylcarbonate, le diméthylcarbonate, l'éthylméthyl carbonate, le méthyl-t-butyl éther, le cyclopentylméthyl éther, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de butyle, le propionate de méthyle, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane, le diéthyléther, et leurs mélanges. De préférence, le solvant S2 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, ledit solvant organique S2 étant avantageusement l'acétate de butyle.

Selon l'invention, l'étape b) du procédé peut être répétée au moins une fois, de préférence répétée de 1 à 10 fois, préférentiellement de 1 à 4 fois. Lorsque l'étape b) est répétée, elle peut être réalisée dans plusieurs mélangeurs-décanteurs en série. En cas d'extractions multiples (répétition de l'étape b)), les phases organiques extraites sont rassemblées ensemble pour former une unique solution organique.

L'étape b) peut être réalisée en continu ou en discontinu, de préférence en continu.

Selon un mode de réalisation, l'étape b), du procédé de purification selon l'invention, comprend l'addition du au moins solvant organique S2 à la solution aqueuse de LiFSI, pour permettre la dissolution dudit sel, et l'extraction dudit sel dans la phase organique.

Dans le cas particulier d'un procédé en discontinu, et lors de la répétition de l'étape b), la quantité massique de solvant(s) organique(s) S2 utilisée peut varier entre 1/6 et 1 fois la masse de la phase aqueuse. De préférence, le rapport massique solvant(s) organique(s) S2/eau, lors d'une extraction de l'étape b), varie de 1/6 à 1/1, le nombre d'extractions variant en particulier de 2 à 10.

Selon un mode de réalisation, la teneur massique en LiFSI en solution dans la phase organique obtenue à l'issue de l'étape b) est comprise entre 5% et 35%, de préférence entre 10% et 25% en masse par rapport à la masse totale de la solution.

35

Etape c)

L'étape c) peut comprendre :

- une étape c-1) de pré-concentration de la solution obtenue à l'étape précédente ;  
et
- 5 - une étape c-2) de concentration de la solution obtenue à l'étape c-1).

Etape c-1)

L'étape c-1) permet avantageusement d'obtenir une solution de LiFSI dans le au moins solvant organique S2 comprenant une teneur massique en LiFSI comprise entre 20% et 60%,  
10 et de préférence entre 30% et 50% en masse par rapport à la masse totale de la solution.

L'étape de pré-concentration c-1) peut être réalisée :

- à une température allant de 25°C à 60°C, de préférence de 25°C à 50°C,  
et/ou
- sous pression réduite, par exemple à une pression inférieure à 50 mbar abs, en  
15 particulier à une pression inférieure à 30 mbar abs.

L'étape c-1) peut être réalisée dans un équipement choisi parmi un évaporateur ou un échangeur.

Selon un mode de réalisation, l'étape c-1) de pré-concentration est réalisée dans :

- 20 - un échangeur ou un évaporateur, à base de carbure de silicium ou à base d'un polymère fluoré de préférence tel que défini précédemment ; ou
- un échangeur ou un évaporateur, en acier de préférence en acier carbone, ledit échangeur ou évaporateur comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant  
25 recouverte par un revêtement polymérique de préférence tel que défini précédemment ou par un revêtement de carbure de silicium..

De façon préférée, l'étape c-1) est réalisée dans :

- un échangeur ou évaporateur, à base de carbure de silicium ; ou
- un échangeur ou évaporateur, en acier de préférence en acier carbone, ledit  
30 échangeur ou évaporateur comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement de carbure de silicium.

L'étape c-1) permet avantageusement d'obtenir une solution de LiFSI dans le solvant  
35 organique S2 comprenant une teneur massique en eau inférieure ou égale à 20 000 ppm.

Étape c-2)

L'étape c-2) peut être réalisée dans un équipement choisi parmi un évaporateur, tel que par exemple un évaporateur à film mince (et préférentiellement un évaporateur à film mince à court trajet), ou un échangeur.

5 De préférence, l'étape c-2) est réalisée dans un évaporateur à film mince à court trajet.

L'étape c-2) peut être réalisée dans :

- un échangeur ou évaporateur, à base de carbure de silicium ou à base d'un polymère fluoré de préférence tel que défini précédemment ; ou
- 10 - un échangeur ou évaporateur, en acier de préférence en acier carbone, ledit échangeur ou évaporateur comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique de préférence tel que défini précédemment ou par un revêtement de carbure de silicium.

15

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé de purification selon l'invention comprend une étape c-2) de concentration du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide par évaporation dudit au moins solvant organique S2, dans un évaporateur à film mince à court trajet, de préférence dans les conditions suivantes :

- 20 - température comprise entre 30°C et 100°C;
- pression comprise entre  $10^{-3}$  mbar abs et 5 mbar abs ;
- temps de séjour inférieur ou égal à 15 min.

25 Selon un mode de réalisation, l'étape c-2) de concentration est réalisée à une pression comprise entre  $10^{-2}$  mbar abs et 5 mbar abs, de préférence entre  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar abs et 2 mbar abs, préférentiellement entre  $5 \cdot 10^{-1}$  et 2 mbar abs, encore plus préférentiellement entre 0,1 et 1 mbar abs, et en particulier entre 0,1 et 0,6 mbar abs.

30 Selon un mode de réalisation, l'étape c-2) est réalisée à une température comprise entre 30°C et 95°C, de préférence entre 40°C et 90°C, préférentiellement entre 40°C et 85°C, et en particulier entre 50°C et 80°C.

Selon un mode de réalisation, l'étape c-2) est réalisée avec un temps de séjour inférieur ou égal à 10 mn, préférentiellement inférieur ou égal à 5 mn, et de façon préférée inférieur ou égal à 3 minutes.

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 -55°C et 10°C, de préférence entre -50°C et 5°C, plus préférentiellement entre -45°C et -10°C et avantageusement entre -40°C et -15°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.

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.

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.

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.

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 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.

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

Selon l'invention, à l'issue de l'étape c) susmentionnée, le LiFSI peut être obtenu sous forme solide, et en particulier sous forme cristallisée, ou sous forme d'une solution concentrée, la solution concentrée comprenant moins de 35% en poids de solvant résiduel, de préférence moins de 30% en poids.

Etape d)

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

5 De préférence, lors de l'étape d), le LiFSI est cristallisé à froid, notamment à une température inférieure ou égale à 25°C.

De préférence, l'étape de cristallisation d) du LiFSI est réalisée dans un solvant organique S3 (« solvant de cristallisation ») choisi parmi les solvants chlorés, tel que par exemple le dichlorométhane, parmi les alcanes tels que par exemple le pentane, l'hexane, le  
10 cyclohexane, ou l'heptane, et parmi les solvants aromatiques, tel que par exemple le toluène, en particulier à une température inférieure ou égale à 25°C. De préférence, le LiFSI cristallisé à l'issue de l'étape d) est récupéré par filtration.

Préparation du LiFSI

15 La solution initiale de sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide dans au moins un solvant S1 peut provenir d'une synthèse quelconque du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide, comprenant en particulier les étapes suivantes :

- i) synthèse du bis(chlorosulfonyl)imide ;
- ii) fluoration du bis(chlorosulfonyl)imide en bis(fluorosulfonyl)imide ;
- 20 iii) préparation d'un sel alcalin ou alcalino-terreux du bis(fluorosulfonyl)imide par neutralisation du bis(fluorosulfonyl)imide ;
- iv) éventuel échange de cation pour obtenir le sel de lithium du bis(fluorosulfonyl)imide.

A l'issue de ces étapes, on obtient de préférence le sel de lithium du  
25 bis(fluorosulfonyl)imide en solution dans un solvant organique (correspondant en particulier au solvant S1), à une concentration massique comprise entre 5% et 50% en masse par rapport à la masse totale de la solution.

Un tel procédé est par exemple décrit dans le document WO 2015/158979.

Etape iv)

L'étape iv) correspond à une réaction d'échange de cations, ultérieure à l'étape (iii), comprenant la réaction entre le sel alcalino-terreux du bis(fluorosulfonyl)imide et un sel de lithium, pour obtenir le sel de lithium du bis(fluorosulfonyl)imide.

35 L'étape iv) est en particulier une réaction d'échange de cations permettant de convertir un composé de formule (I) susmentionnée  $F-(SO_2)-NM-(SO_2)-F$  (I), M représentant un cation monovalent de métal alcalin ou alcalino-terreux, en sel de lithium du bis(fluorosulfonyl)imide.

De préférence, le sel de lithium est choisi parmi LiF, LiCl, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiOH, LiNO<sub>3</sub>, LiBF<sub>4</sub> et leurs mélanges.

Le sel de lithium peut être dissout dans un solvant organique polaire choisi parmi les familles suivantes : les alcools, les nitriles et les carbonates. A titre d'exemple on peut notamment citer le méthanol, l'éthanol, l'acétonitrile, le diméthylcarbonate, l'éthylméthylcarbonate, et leurs mélanges.

Le rapport molaire du composé de formule (I) par rapport au sel de lithium peut varier : il peut être au moins égal à 1 et inférieur à 5. De préférence le rapport molaire composé de formule (I)/ sel de lithium est compris entre 1,2 et 2.

Le milieu réactionnel peut être laissé sous agitation entre 1 à 24 heures, et/ou à une température comprise par exemple entre 0°C et 50°C.

A la fin de la réaction, le milieu réactionnel peut être filtré, puis éventuellement être concentré. L'étape de concentration peut éventuellement être effectuée par un évaporateur à couche mince, par un atomiseur, par un évaporateur, ou par tout autre appareil permettant l'évaporation de solvant.

La filtration peut être effectuée à l'aide d'un filtre ou essoreuse.

L'étape iv) peut être réalisée dans un réacteur à base de carbure de silicium ou à base d'un polymère fluoré de préférence tel que défini précédemment ; ou dans un réacteur en acier comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique ou par un revêtement de carbure de silicium.

Le revêtement polymérique peut être un revêtement comprenant au moins l'un des polymères suivants : polyoléfines telles que par exemple le polyéthylène, ou les polymères fluorés tels que par exemple le PVDF (polyfluorure de vinylidène), le PTFE (polytétrafluoroéthylène), les PFA (copolymères de C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> et d'éther vinylique perfluoré), les FEP (copolymères de tétrafluoroéthylène et du perfluoropropène, tel que par exemple copolymère du C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> et du C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>), le ETFE (copolymère du tétrafluoroéthylène et de l'éthylène, et le FKM (copolymère d'hexafluoropropylène et de difluoroéthylène). De préférence, le revêtement polymérique comprend au moins un polymère fluoré, et en particulier le PFA, le PTFE ou le PVDF.

Selon un mode de réalisation, le réacteur de l'étape iv) est un réacteur agité muni de mobile(s) d'agitation.

Parmi les mobiles d'agitation, on peut par exemple citer les turbines (par exemple les turbines à pales droites dites de Rushton ou turbines à pales incurvées ou turbines à pales

courbes), les rubans hélicoïdaux, les hélices (par exemple les hélices à pales profilées), les ancres, et leurs combinaisons.

Le(s) mobile(s) d'agitation peut(vent) être fixé(s) sur un arbre d'agitation central, et peuvent être de nature identique ou différente. L'arbre d'agitation peut être entraîné par un moteur, se trouvant avantageusement à l'extérieur du réacteur.

Le design et la taille des mobiles d'agitation peuvent être choisis par l'homme du métier en fonction du type de mélange à réaliser (mélange de liquides, mélange de liquide et solide, mélange de liquide et gaz, mélange de liquide, gaz et solide) et des performances de mélange désirées. En particulier, le mobile d'agitation est choisi parmi les mobiles d'agitation les mieux adaptés pour assurer une bonne homogénéité du milieu réactionnel.

De préférence, le(s) mobile(s) d'agitation est(sont) fait(s) d'un matériau en acier, de préférence en acier carbone, comprenant une surface extérieure, ladite surface extérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique de préférence tel que défini précédemment, ou par un revêtement de carbure de silicium.

### **Procédé de purification**

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé de purification selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- a) extraction liquide-liquide du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide avec de l'eau désionisée, et récupération d'une solution aqueuse dudit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide;
  - a') concentration de ladite solution aqueuse dudit sel ;
  - b) extraction liquide-liquide du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide à partir de ladite solution aqueuse avec au moins un solvant organique S2;
  - c) concentration du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide par évaporation dudit solvant organique S2, ladite étape c) comprenant :
    - une étape c-1) de pré-concentration de la solution obtenue à l'étape précédente ; et
    - une étape c-2) de concentration de la solution obtenue à l'étape c-1) ;
  - d) éventuellement cristallisation du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ;
- au moins une des étapes a), a'), b), ou c-1), de préférence toutes les étapes a), a'), b) et c-1), étant réalisée(s) dans:
- un équipement à base de carbure de silicium ou à base d'un polymère fluoré; ou
  - un équipement en acier de préférence en acier carbone, comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique,

de préférence tel que défini précédemment, ou par un revêtement de carbure de silicium.

Le procédé de purification selon l'invention conduit avantageusement à un LiFSI, ayant  
5 une pureté élevée, et préférentiellement à un LiFSI ayant une pureté élevée et une teneur  
réduite, voire nulle, en ions métalliques. Par ions métalliques, on entend en particulier les ions  
dérivés des métaux de transition (tel que par exemple Cr, Mn, Fe, Ni, Cu), les ions dérivés des  
métaux pauvres (tels que par exemple Al, Zn et Pb), les ions dérivés des métaux alcalins (tel  
que par exemple Na), les ions dérivés des métaux alcalino-terreux (tels que par exemple Mg  
10 et Ca), et les ions dérivés du silicium.

Ainsi, le procédé selon l'invention conduit avantageusement à un LiFSI ayant une  
teneur réduite, voire nulle, en ions dérivant des métaux suivants : Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Al, Zn,  
Mo, Co, Pb, Na, Si, Mg, Ca.

En particulier, le procédé selon l'invention conduit avantageusement à une composition  
15 comprenant au moins à 99,9 % en poids de LiFSI, de préférence au moins 99,95% en poids,  
préférentiellement au moins 99,99% en poids de LiFSI, et ledit LiFSI comprenant  
éventuellement au moins l'une des impuretés suivantes dans les teneurs indiquées :  $0 \leq \text{H}_2\text{O} \leq$   
 $100 \text{ ppm}$ ,  $0 \leq \text{Cl} \leq 100 \text{ ppm}$ ,  $0 \leq \text{SO}_4^{2-} \leq 100 \text{ ppm}$ ,  $0 \leq \text{F} \leq 200 \text{ ppm}$ ,  $0 \leq \text{FSO}_3\text{Li} \leq 20 \text{ ppm}$ ,  $0 \leq$   
 $\text{FSO}_2\text{NH}_2 \leq 20 \text{ ppm}$ ,  $0 \leq \text{K} \leq 100 \text{ ppm}$ ,  $0 \leq \text{Na} \leq 10 \text{ ppm}$ ,  $0 \leq \text{Si} \leq 40 \text{ ppm}$ ,  $0 \leq \text{Mg} \leq 10 \text{ ppm}$ ,  $0 \leq$   
20  $\text{Fe} \leq 10 \text{ ppm}$ ,  $0 \leq \text{Ca} \leq 10 \text{ ppm}$ ,  $0 \leq \text{Pb} \leq 10 \text{ ppm}$ ,  $0 \leq \text{Cu} \leq 10 \text{ ppm}$ ,  $0 \leq \text{Cr} \leq 10 \text{ ppm}$ ,  $0 \leq \text{Ni} \leq 10$   
 $\text{ppm}$ ,  $0 \leq \text{Al} \leq 10 \text{ ppm}$ ,  $0 \leq \text{Zn} \leq 10 \text{ ppm}$ ,  $0 \leq \text{Mn} \leq 10 \text{ ppm}$ , et/ou  $0 \leq \text{Co} \leq 10 \text{ ppm}$ .

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

25 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.

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  
30 « comprise entre 30 et 100 °C » inclus notamment les valeurs 30 °C et 100 °C.

Les exemples suivants permettent d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

35

**Echantillonnage pour la quantification de Li et Na:**

L'échantillon du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide est dissous dans de l'eau ultra-pure. Deux dilutions ont été utilisées : 1g/l pour la détermination du Na et K et 0,1g/l pour l'analyse du Lithium.

5

**Analyse qualitative panoramique :**

Les conditions ICP-AES (spectrométrie à plasma à couplage inductif) appliquées pour l'analyse semi-quantitative dite panoramique des éléments à l'état de trace sont :

- Puissance de sortie de la source Plasma : 1150 W ;
- 10 - Débit du gaz de nébulisation : 0,7 L/min ;
- Débit de refroidissement = 16 L/min ;
- Hauteur de torche : 12 mm ;
- Vitesse de pompe : 50 trm ;
- Bande passante spectrale : 7 pm à 200 nm, 3.5 nm par pixel ;
- 15 - Plage de longueurs d'onde : 167 nm à 847 nm.

La méthode ICP-AES de quantification pour mesurer Li, Na, K a utilisé 5 points de calibration. Les données ICP-AES sont obtenues sur un spectromètre ICAP 6500 (Thermo Electronics). Pour l'analyse des éléments à l'état de trace Ag, Al, As, Ba, Si, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Zn, la méthode semi-quantitative repose sur deux points de calibration.

20

Pour les deux méthodes, l'étalonnage est réalisé par addition d'étalons dans l'échantillon lui-même de manière à minimiser les effets de matrice.

L'ICP-AES est préférée à la chromatographie cationique en solution aqueuse pour la mesure des éléments Li, Na, K.

25

Les conditions d'**analyse des anions en chromatographie ionique (CI)** sont les suivantes :

- Appareil Thermo ICS 5000 DUAL ;
- Colonne AS16-HC ;
- 30 - Débit 1 ml/min ;
- Eluant KOH isocratique à 20 mmole/l ;
- Détection conductimétrique ;
- Suppresseur ASRS 4 mm avec 50 mA de courant imposé ;
- Injection de 25 µl de solutions de LiFSI à 5g/l et 10g/l selon la sensibilité requise par espèce anionique présente ;
- 35 - Etalonnage de chaque espèce anionique avec cinq solutions synthétiques allant de 0,1 mg/l jusqu'à 25 mg/l.

Les espèces suivantes sont détectées selon les méthodes d'analyse indiquées ci-après :

Espèce	Méthode d'analyse
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl
Cl <sup>-</sup>	Cl
Na <sup>+</sup>	ICP
K <sup>+</sup>	ICP

5

**Exemple 1 (comparatif): Purification d'une solution de LiFSI dans l'acétate de butyle avec un extrait sec de 42,8% contenant 670 ppm de chlorure, 23 ppm de sulfate, 300 ppm de potassium et pas de sodium détecté**

3153 g de la solution ci-dessus sont soumis à une extraction dans une ampoule à décanter en verre quatre fois avec successivement 1570 g, 1045 g, 792 g et 792 g d'eau. Les phases aqueuses sont toutes rassemblées et concentrées sous vide dans un réacteur en verre jusqu'à un extrait sec de 41,5%. Cette solution aqueuse est ensuite soumise à une extraction à quatre reprises dans une ampoule à décanter en verre avec successivement 1342 g, 1342 g, 672 g et 672 g d'acétate de butyle. Les phases organiques sont ensuite rassemblées et concentrées sous vide dans un réacteur en verre jusqu'à un extrait sec de 41%. Cette solution est de nouveau concentrée à l'aide d'un évaporateur court trajet en verre à une pression réduite de 0,6 mBar absolus avec une température de chauffe de 60 °C et un condenseur réglé à -41 °C. Le LiFSI précipite et est alors récupéré sous atmosphère anhydre par filtration. Le solide est séché sous vide à température ambiante. L'analyse par chromatographie ionique du LiFSI obtenu montre 8 ppm de chlorures, une absence de détection de sulfate, 12 ppm de potassium et 55 ppm de sodium.

**Exemple 2 (selon l'invention): Purification d'une solution de LiFSI dans l'acétate de butyle avec un extrait sec de 41,8% contenant 690 ppm de chlorure, 25 ppm de sulfate, 315 ppm de potassium et pas de sodium détecté**

3255 g de la solution ci-dessus sont soumis à une extraction dans une ampoule à décanter en PTFE quatre fois avec successivement 1620 g, 1079 g, 818 g et 818 g d'eau. Les phases aqueuses sont toutes rassemblées et concentrées sous vide dans un réacteur inox revêtu PFA jusqu'à un extrait sec de 41%. Cette solution aqueuse est ensuite soumise à une extraction à quatre reprises dans une ampoule à décanter en PTFE avec successivement 1385 g, 1385 g,

694 g et 694 g d'acétate de butyle. Les phases organiques sont ensuite rassemblées et concentrées sous vide dans un réacteur inox revêtu PFA jusqu'à un extrait sec de 42%. Cette solution est de nouveau concentrée à l'aide d'un évaporateur court trajet en carbure de silicium à une pression réduite de 0,6 mBar absolus avec une température de chauffe de 60°C et un  
5 condensateur réglé à -40°C. Le LiFSI précipite et est alors récupéré sous atmosphère anhydre par filtration. Le solide est séché sous vide à température ambiante. L'analyse par chromatographie ionique du LiFSI obtenu montre 10 ppm de chlorures, une absence de détection de sulfate, 10 ppm de potassium et une absence de détection de sodium.

10

15

20

25

30

35

## REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de purification d'un sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide en solution dans au moins un solvant S1, ledit procédé comprenant au moins une étape de purification réalisée dans :
- un équipement à base de carbure de silicium ou d'un polymère fluoré ; ou
  - un équipement en acier, de préférence en acier carbone, comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium
- 10 de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique ou par un revêtement de carbure de silicium.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le solvant S1 est un solvant organique, de préférence choisi dans le groupe constitué des esters, des nitriles, des éthers, et de leurs mélanges, ledit solvant S1 étant avantageusement choisi parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, le tétrahydrofurane, l'acétronitrile, le diéthyléther, et leurs mélanges, ledit solvant S1 étant préférentiellement l'acétate de butyle.
- 20 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel l'étape de purification est une étape où le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide est en contact avec de l'eau.
- 25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant les étapes suivantes :
- a) extraction liquide-liquide du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide avec de l'eau désionisée, et récupération d'une solution aqueuse dudit sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide;
  - a') éventuelle concentration de ladite solution aqueuse dudit sel ;
  - b) extraction liquide-liquide du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide à partir de
- 30 ladite solution aqueuse avec au moins un solvant organique S2;
- c) concentration du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide par évaporation dudit solvant organique S2;
  - d) éventuellement cristallisation du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide ;
- au moins une des étapes a), a'), b), ou c) étant réalisée dans:
- 35 - un équipement à base de carbure de silicium ou à base d'un polymère fluoré ;  
ou

- un équipement en acier comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique ou par un revêtement de carbure de silicium.

5

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le revêtement polymérique comprend au moins l'un des polymères suivants : polyoléfines telles que par exemple le polyéthylène, ou les polymères fluorés tels que par exemple le PVDF (polyfluorure de vinylidène), le PTFE (polytétrafluoroéthylène), les PFA (copolymères de  $C_2F_4$  et d'éther vinylique perfluoré), les FEP (copolymères de tétrafluoroéthylène et du perfluoropropène, tel que par exemple copolymère du  $C_2F_4$  et du  $C_3F_6$ ), le ETFE (copolymère du tétrafluoroéthylène et de l'éthylène, et le FKM (copolymère d'hexafluoropropylène et de difluoroéthylène), le revêtement polymérique comprenant en particulier au moins un polymère fluoré, et préférentiellement le PFA, le PTFE ou le PVDF.

15

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 5, dans lequel le polymère fluoré est choisi parmi le PVDF (polyfluorure de vinylidène), le PTFE (polytétrafluoroéthylène), les PFA (copolymères de  $C_2F_4$  et d'éther vinylique perfluoré), et le ETFE (copolymère du tétrafluoroéthylène et de l'éthylène).

20

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans lequel l'étape a) d'extraction liquide-liquide est réalisée dans :

25

- une colonne d'extraction ou un mélangeur-décanteur, à base de carbure de silicium ou à base d'un polymère fluoré de préférence tel que défini dans la revendication 6; ou
- une colonne d'extraction ou un mélangeur-décanteur, en acier de préférence en acier carbone, ladite colonne d'extraction ou ledit mélangeur-décanteur comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique de préférence tel que défini dans la revendication 5 ou par un revêtement de carbure de silicium.

30

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, dans lequel l'étape a) est répétée au moins une fois, de préférence répétée de 1 à 10 fois, préférentiellement de 1 à 4 fois.

35

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, comprenant une étape a') de concentration, étant de préférence réalisée :
- sous pression réduite, par exemple à une pression inférieure à 50 mbar abs (de préférence inférieure à 30 mbar abs), et/ou
  - à une température comprise entre 25°C et 60°C, de préférence entre 25°C et 50°C, préférentiellement entre 25°C et 40°C.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, dans lequel l'étape a') de concentration est réalisée dans :
- un échangeur ou évaporateur, à base de carbure de silicium ou à base d'un polymère fluoré de préférence tel que défini dans la revendication 6 ; ou
  - un échangeur ou évaporateur, en acier de préférence en acier carbone, ledit échangeur ou évaporateur comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique de préférence tel que défini dans la revendication 5, ou par un revêtement en carbure de silicium;
- l'étape a') étant réalisée préférentiellement dans un échangeur ou évaporateur, en carbure de silicium massif.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 10, dans lequel l'étape b) d'extraction liquide-liquide est réalisée dans :
- une colonne d'extraction ou un mélangeur-décanteur, à base de carbure de silicium ou à base d'un polymère fluoré de préférence tel que défini dans la revendication 6 ; ou
  - une colonne d'extraction ou un mélangeur-décanteur, en acier de préférence en acier carbone, ladite colonne d'extraction ou ledit mélangeur-décanteur comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique de préférence tel que défini dans la revendication 5 ou par un revêtement de carbure de silicium.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 11, dans lequel le solvant organique S2 est choisi dans le groupe constitué des esters, des nitriles, des éthers, des solvants chlorés, des solvants aromatiques, et de leurs mélanges, ledit solvant S2 étant de préférence choisi parmi le diéthylcarbonate, le diméthylcarbonate, l'éthylméthyl carbonate, le méthyl-t-butyl éther, le cyclopentylméthyl éther, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de butyle, le propionate

de méthyle, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane, l'acétronitrile, le diéthyléther, et leurs mélanges, ledit solvant organique S2 étant avantageusement l'acétate de butyle.

- 5 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 12, dans lequel l'étape c) comprend :
- une étape c-1) de pré-concentration de la solution obtenue à l'étape précédente ;  
et
  - une étape c-2) de concentration de la solution obtenue à l'étape c-1).
- 10 14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel l'étape de pré-concentration c-1) est réalisée :
- à une température allant de 25°C à 60°C, de préférence de 25°C à 50°C,  
et/ou
  - sous pression réduite, par exemple à une pression inférieure à 50 mbar abs, en  
15 particulier à une pression inférieure à 30 mbar abs.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, dans lequel l'étape c-1) de pré-concentration est réalisée dans :
- un échangeur ou un évaporateur, à base de carbure de silicium ou à base d'un  
20 polymère fluoré de préférence tel que défini dans la revendication 6 ; ou
  - un échangeur ou un évaporateur, en acier de préférence en acier carbone, ledit échangeur ou évaporateur comprenant une surface intérieure, ladite surface intérieure susceptible d'être en contact avec le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide étant recouverte par un revêtement polymérique de préférence tel que défini dans la  
25 revendication 5 ou par un revêtement de carbure de silicium,  
l'étape c-1) étant de préférence réalisée dans un échangeur ou évaporateur en carbure de silicium massif.
- 30 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, dans lequel l'étape c-2) de concentration du sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide par évaporation dudit au moins solvant organique S2, est réalisée dans un évaporateur à film mince à court trajet dans les conditions suivantes :
- température comprise entre 30°C et 100°C;
  - pression comprise entre  $10^{-3}$  mbar abs et 5 mbar abs ;
  - 35 - temps de séjour inférieur ou égal à 15 min.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 15, comprenant l'étape d) de cristallisation de préférence à une température inférieure ou égale à 25°C, et en particulier réalisée dans un solvant organique S3 choisi parmi les solvants chlorés, tel que par exemple le dichlorométhane, parmi les alcanes tels que par exemple le pentane, l'hexane, le cyclohexane, ou l'heptane, et parmi les solvants aromatiques, tel que par exemple le toluène.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel le sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide provient d'une synthèse comprenant les étapes suivantes :

- i) synthèse du bis(chlorosulfonyl)imide ;
- ii) fluoration du bis(chlorosulfonyl)imide en bis(fluorosulfonyl)imide ;
- iii) préparation d'un sel alcalin ou alcalino-terreux du bis(fluorosulfonyl)imide par neutralisation du bis(fluorosulfonyl)imide ;
- iv) éventuel échange de cation pour obtenir le sel de lithium du bis(fluorosulfonyl)imide.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/FR2019/051250**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>B01D 11/04</i> (2006.01)i; <i>C01B 21/093</i> (2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01D; C01B  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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013323155 A1 (TSUBOKURA SHIRO [JP] ET AL) 05 December 2013 (2013-12-05) example 2	1-18
X	EP 2660196 A1 (NIPPON SODA CO [JP]) 06 November 2013 (2013-11-06) example 4	1-3,6,18
A	US 2018141901 A1 (SCHNIDER CHRISTIAN [CH] ET AL) 24 May 2018 (2018-05-24) paragraph [0133]	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>18 September 2019</b>		Date of mailing of the international search report <b>09 October 2019</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>García Alonso, Nuria</b>  Telephone No.

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

International application No.

**PCT/FR2019/051250**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2013323155	A1	05 December 2013	CA	2826375	A1	07 September 2012
				CN	103384641	A	06 November 2013
				EP	2662332	A1	13 November 2013
				ES	2668217	T3	17 May 2018
				JP	5723439	B2	27 May 2015
				JP	WO2012118063	A1	07 July 2014
				KR	20130116939	A	24 October 2013
				KR	20150058557	A	28 May 2015
				SG	192235	A1	30 September 2013
				TW	201240912	A	16 October 2012
				US	2013323155	A1	05 December 2013
				WO	2012118063	A1	07 September 2012
				EP	2660196	A1	06 November 2013
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				
US	2018141901	A1	24 May 2018	CA	2984854	A1	10 November 2016
				CN	107635916	A	26 January 2018
				EP	3268350	A1	17 January 2018
				JP	2018514577	A	07 June 2018
				KR	20180005202	A	15 January 2018
				US	2018141901	A1	24 May 2018
				WO	2016177765	A1	10 November 2016

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/FR2019/051250

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. B01D11/04 C01B21/093 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01D C01B		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2013/323155 A1 (TSUBOKURA SHIRO [JP] ET AL) 5 décembre 2013 (2013-12-05) exemple 2 -----	1-18
X	EP 2 660 196 A1 (NIPPON SODA CO [JP]) 6 novembre 2013 (2013-11-06) exemple 4 -----	1-3,6,18
A	US 2018/141901 A1 (SCHNIDER CHRISTIAN [CH] ET AL) 24 mai 2018 (2018-05-24) alinéa [0133] -----	1-18
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span>		
* 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  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">18 septembre 2019</p>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">09/10/2019</p>	
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  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">García Alonso, Nuria</p>	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/051250

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2013323155	A1	05-12-2013	CA 2826375	A1 07-09-2012
			CN 103384641	A 06-11-2013
			EP 2662332	A1 13-11-2013
			ES 2668217	T3 17-05-2018
			JP 5723439	B2 27-05-2015
			JP W02012118063	A1 07-07-2014
			KR 20130116939	A 24-10-2013
			KR 20150058557	A 28-05-2015
			SG 192235	A1 30-09-2013
			TW 201240912	A 16-10-2012
			US 2013323155	A1 05-12-2013
			WO 2012118063	A1 07-09-2012
			-----	
EP 2660196	A1	06-11-2013	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			
-----				
US 2018141901	A1	24-05-2018	CA 2984854	A1 10-11-2016
			CN 107635916	A 26-01-2018
			EP 3268350	A1 17-01-2018
			JP 2018514577	A 07-06-2018
			KR 20180005202	A 15-01-2018
			US 2018141901	A1 24-05-2018
			WO 2016177765	A1 10-11-2016
-----				