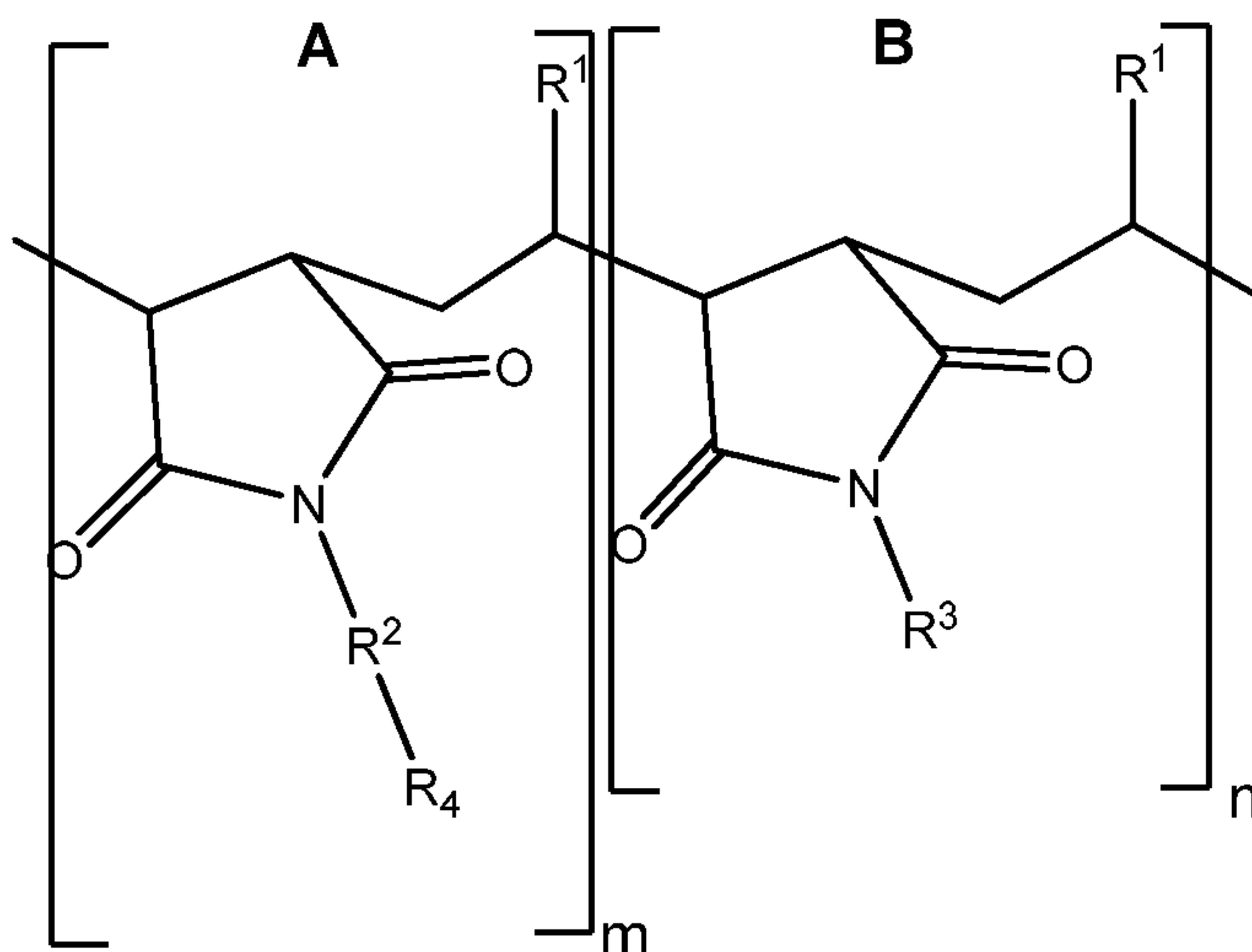




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2015/03/31
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2015/10/08
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2016/09/30
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: CA 2015/050256
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2015/149173
 (30) Priorité/Priority: 2014/04/01 (US61/973,493)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C10M 107/42* (2006.01),
B21B 1/40 (2006.01), *B21B 33/00* (2006.01),
H01M 4/04 (2006.01)
 (71) Demandeur/Applicant:
HYDRO-QUEBEC, CA
 (72) Inventeurs/Inventors:
ZAGHIB, KARIM, CA;
ARMAND, MICHEL, FR;
BOUCHARD, PATRICK, CA;
VERREAULT, SERGE, CA;
HAMEL-PAQUET, JULIE, CA;
GIRARD, GABRIEL, CA
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : POLYMERES ET LEUR UTILISATION COMME AGENTS LUBRIFIANTS DANS LA PRODUCTION DE FILMS DE METAUX ALCALINS
 (54) Title: POLYMERS AND THE USE THEREOF AS LUBRICATING AGENTS IN THE PRODUCTION OF ALKALI METAL FILMS



Formule I

(57) **Abrégé/Abstract:**

La technologie décrite concerne des polymères utilisés comme agents lubrifiants de laminage, des compositions les comprenant, et des films de métaux alcalins comprenant les polymères ou compositions sur leur surface(s). L'utilisation de ces polymères et compositions est aussi décrite pour le laminage de feuillards de métaux alcalins ou d'alliages de ceux-ci pour l'obtention de films minces. Des procédés de fabrication de ces films minces, lesquels conviennent à l'utilisation dans des cellules électrochimiques, sont aussi décrits. La technologie décrite propose un lubrifiant amélioré selon la formule I lequel, par exemple, atteint une conductivité accrue et/ou permet d'obtenir des cellules électrochimiques avec une durée de vie, en cycles, améliorée.

(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
8 octobre 2015 (08.10.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/149173 A1(51) Classification internationale des brevets :
C10M 107/42 (2006.01) B21B 33/00 (2006.01)
B21B 1/40 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)

GIRARD, Gabriel; 1025 Curé-Poirier Est, app. 302, Longueuil, Québec J4J 2J8 (CA).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA2015/050256

(74) Mandataire : ROBIC; Centre CDP Capital, 1001 Square-Victoria, Bloc E - 8e étage, Montréal, Québec H2Z 2B7 (CA).

(22) Date de dépôt international :
31 mars 2015 (31.03.2015)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
61/973,493 1 avril 2014 (01.04.2014) US

(71) Déposant : HYDRO-QUÉBEC [CA/CA]; 75, Boul. René-Lévesque Ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).

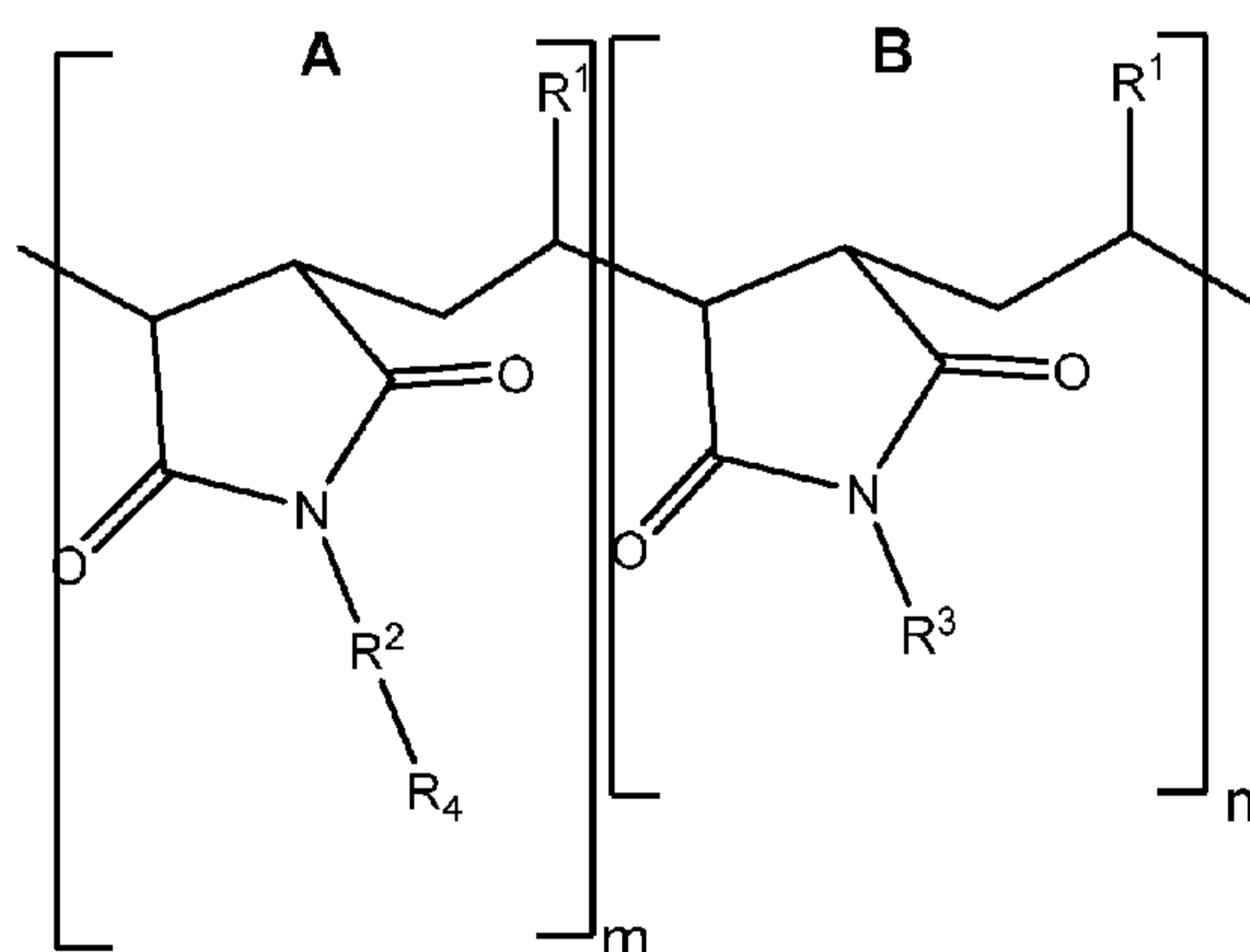
(72) Inventeurs : ZAGHIB, Karim; 2006 Marcelle-Ferron, Longueuil, Québec J4N 1T8 (CA). ARMAND, Michel; 8 rue Daguerre, F-75014 Paris (FR). BOUCHARD, Patrick; 1184, rue des Érables, Shawinigan, Québec G9N 1B2 (CA). VERREAULT, Serge; 130 rue Pierre, St-tite, Québec G0X 3H0 (CA). HAMEL-PÂQUET, Julie; 2866 Blvd. Pierre Bernard, Montréal, Québec H1L 1Y9 (CA).

(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,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : POLYMERS AND THE USE THEREOF AS LUBRICATING AGENTS IN THE PRODUCTION OF ALKALI METAL FILMS

(54) Titre : POLYMÈRES ET LEUR UTILISATION COMME AGENTS LUBRIFIANTS DANS LA PRODUCTION DE FILMS DE MÉTAUX ALCALINS



Formule I

(57) Abstract : The present invention relates to polymers used as rolling lubricating agents, to compositions comprising said polymers, and to alkali metal films including the polymers or compositions on the surface(s) thereof. The use of said polymers and compositions is also described for strip-rolling alkali metals or alloys thereof in order to obtain thin films. Methods for producing said thin films, which are suitable for use in electrochemical cells, are also described. The present invention proposes an improved lubricant according to formula I, which, for example, achieves enhanced conductivity, and/or enables the production of electrochemical cells having an improved life span in cycles.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2015/149173 A1 

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, **Publiée :**
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

La technologie décrite concerne des polymères utilisés comme agents lubrifiants de laminage, des compositions les comprenant, et des films de métaux alcalins comprenant les polymères ou compositions sur leur surface(s). L'utilisation de ces polymères et compositions est aussi décrite pour le laminage de feuillets de métaux alcalins ou d'alliages de ceux-ci pour l'obtention de films minces. Des procédés de fabrication de ces films minces, lesquels conviennent à l'utilisation dans des cellules électrochimiques, sont aussi décrits. La technologie décrite propose un lubrifiant amélioré selon la formule I lequel, par exemple, atteint une conductivité accrue et/ou permet d'obtenir des cellules électrochimiques avec une durée de vie, en cycles, améliorée.

POLYMÈRES ET LEUR UTILISATION COMME AGENTS LUBRIFIANTS DANS LA PRODUCTION DE FILMS DE MÉTAUX ALCALINS

5 DEMANDE PRIORITAIRE

La présente demande revendique la priorité, sous la loi applicable, de la demande provisoire américaine no 61/973,493, laquelle est incorporée ici par référence dans son intégralité et à toutes fins.

DOMAINE TECHNIQUE

10 La technologie se rapporte au domaine des polymères et à leur utilisation comme agents lubrifiants de laminage (entre des rouleaux) et aux compositions les comprenant. La technologie se rapporte aussi aux films de métaux alcalins comprenant l'agent lubrifiant et/ou la composition sur une ou ses deux surface(s). La technologie est aussi reliée aux procédés de production de films minces de
15 métaux alcalins, ou de leurs alliages, comprenant l'utilisation des agents lubrifiants et des compositions, et aux films ainsi produits, qui sont adaptés pour utilisation dans des cellules électrochimiques.

CONTEXTE

La production de films minces de lithium sous forme de larges bandes, et en
20 longueurs de plusieurs dizaines de mètres, au moyen de procédés rapides et fiables, fait face à d'importantes difficultés techniques attribuables aux propriétés physiques et chimiques extrêmes de ce métal : réactivité chimique, malléabilité, auto-soudage rapide par simple contact et forte adhésion sur la plupart des matériaux solides, y compris les métaux usuels.

25 Les méthodes de laminage précédentes telles que décrites dans le brevet américain No 3,721,113, utilisent des rouleaux de plastique dur ou de métal recouvert de plastique, mais des passages successifs du film entre les rouleaux étaient nécessaires afin d'obtenir un film d'environ 30 à 40 µm. Des procédés

basés sur le revêtement de lithium fondu sur un support métallique ou plastique, ont aussi été décrits dans le brevet américain No 4,824,746.

Les difficultés rencontrées lors de la réalisation du laminage de films minces de lithium, par exemple, ayant une épaisseur pouvant aller de 5 à 40 microns, sont
5 principalement dues à la réactivité et à l'adhésion du métal laminé aux matériaux avec lesquels il est en contact (e.g. les rouleaux de laminage, les films plastiques de protection, les additifs de laminage), ainsi qu'aux mauvaises propriétés mécaniques des feuillards minces. Par exemple, un film de lithium de 20 µm d'épaisseur et de 10 cm de largeur se brise sous une tension d'étirement de
10 579.13 kPa ou plus, ce qui ne permet pas de tirer sur le film à la sortie des rouleaux ou de décoller celui-ci des rouleaux de laminage si le film de lithium y adhère un tant soit peu.

Une approche normalement utilisée pour le laminage ou le calandrage de métaux durs, tels que le fer et le nickel, est basée sur l'emploi d'additifs de
15 laminage liquides tels que des solvants organiques et pouvant contenir des graisses ou des agents lubrifiants. Des exemples incluent les acides gras ou leurs dérivés comme les acides laurique ou stéarique, et les alcools, par exemple EPAL 1012™ d'Ethyl Corporation U.S.A., un mélange d'alcools primaires linéaires en C₁₀-C₁₂. Pour le lithium et particulièrement pour le lithium destiné à
20 l'utilisation dans des cellules électrochimiques, l'emploi de tels additifs implique des inconvénients majeurs résultant de la réactivité du lithium et/ou de la nature non-conductrice de ces additifs.

Selon un exemple, la réactivité chimique de la surface du lithium en contact avec des solvants ou agents lubrifiants comprenant des fonctions organiques réactives
25 (par exemple, des acides organiques et des alcools) créera une couche de passivation isolante électroniquement à la surface du métal, limitant ainsi le bon fonctionnement des cellules électrochimiques, en particulier dans des piles rechargeables.

Dans un deuxième exemple, le retrait des agents lubrifiants ou graisses restés en contact avec le lithium après laminage est très difficile. Ces agents lubrifiants sont des isolants électriques et ne sont pas solubles dans l'électrolyte. Lorsque ceux-ci sont laissés sur les films produits, ils nuisent ainsi au bon fonctionnement
5 des électrodes de lithium qui en sont constituées. Le lavage de ces agents sur la surface du film de lithium conduit généralement à une contamination de la surface, c'est-à-dire à des films de lithium de moindre qualité.

Les méthodes de laminage employant des agents lubrifiants pour la préparation de façon plus fiable de films minces de lithium ont été décrits dans les brevets
10 américains nos 5,837,401 et 6,019,801. Les agents lubrifiants utilisés dans ces deux brevets comprennent des polymères incluant des chaînes polymériques solvatantes. Les agents préférés qui y sont décrits sont basés sur des diesters d'acides gras, tels que les distéarates de polyoxyéthylène de formule :
$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$$
, où n varie entre 3 et 100, les
15 polymères ayant des segments polyoxyéthylène de masse moléculaire égale à 200, 400 et 600 étant préférés. Les méthodes décrites dans ceux-ci permettent la production, par exemple, de films de lithium de 300 mètres de long avec une épaisseur de $25 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$ à une vitesse d'environ 20 m/min. Il est généralement décrit que ces méthodes peuvent atteindre une vitesse de
20 production allant jusqu'à 50 m/min.

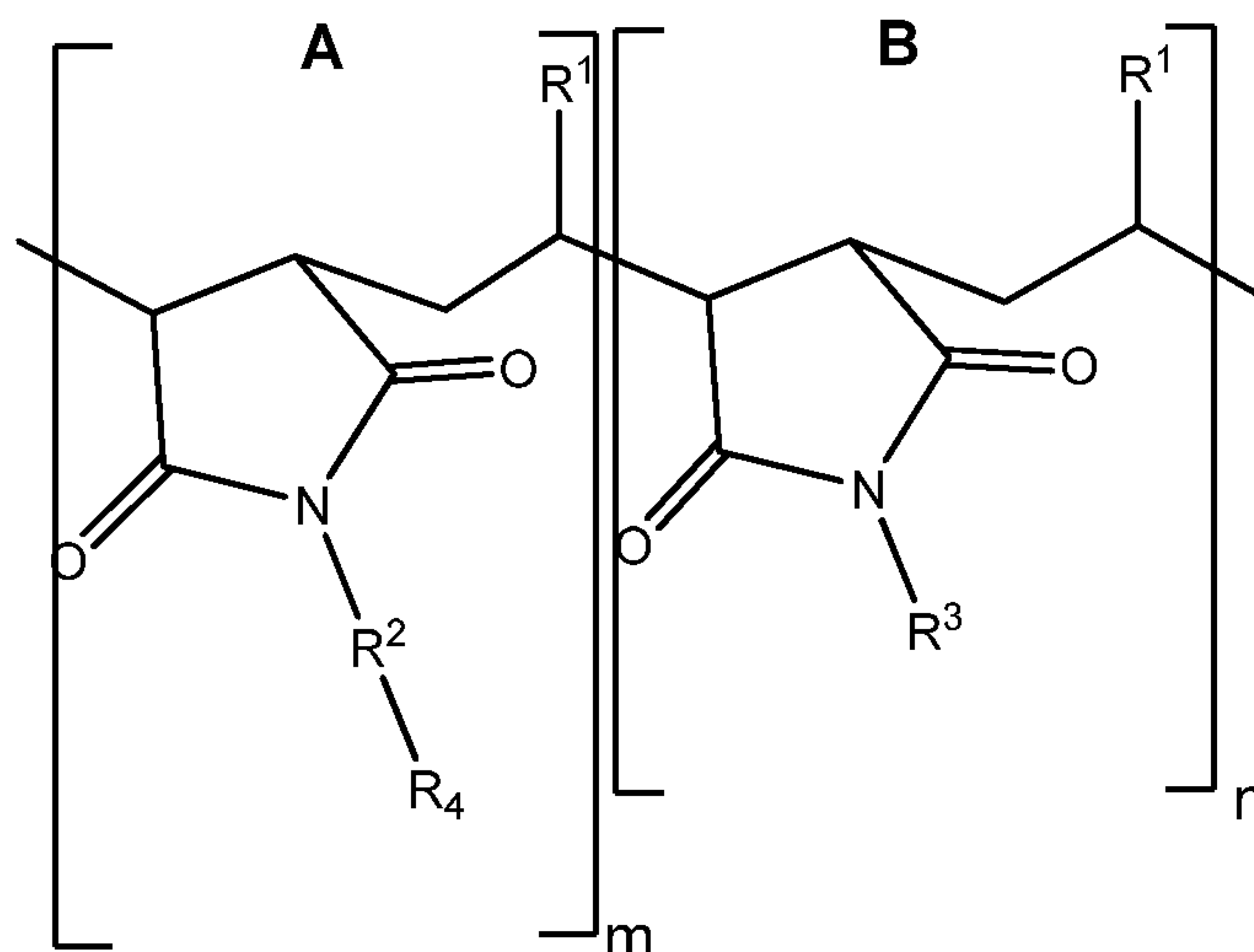
Tandis que cette méthode était une amélioration par rapport à la technologie disponible à l'époque, il existe toujours un besoin pour le développement de nouveaux agents lubrifiants améliorés, par exemple, atteignant une conductivité accrue et/ou permettant d'obtenir des cellules électrochimiques avec une durée
25 de vie, en cycles, améliorée.

Des polymères modifiés à base de films de poly(octadécène-*alt*-anhydride maléique) sur des plaques de verre ont été décrits dans Schmidt *et al*, 2003, *J. Appl. Polym. Sc.*, 87, 1255-1266. Ce document, en fait, réfère à l'incorporation d'amines fonctionnalisées dans le polymère et l'utilisation des plaques de verre

obtenues dans des études d'immobilisation covalente de protéines, une utilisation très différente de celle d'agents lubrifiants dans le laminage de métaux alcalin.

DESCRIPTION SOMMAIRE

- 5 Selon un premier aspect, la présente demande décrit un agent lubrifiant défini comme un polymère de Formule I:



Formule I

10

dans lequel,

- m est un nombre entier positif et désigne le nombre d'unités répétitive A dans le polymère; n est zéro ou un nombre entier positif et désigne le nombre d'unités répétitive B dans le polymère, l'unité répétitive B étant absente lorsque n est zéro; où m et n sont choisis tel que la masse moléculaire du polymère de Formule I située dans l'intervalle de 1000 à 10⁶;

- R¹ est, indépendamment à chaque occurrence, choisi parmi les radicaux hydrocarbonés monovalents linéaires ou ramifiés;

- R² est, indépendamment à chaque occurrence, choisi parmi –CH₂CH₂O– et –CH₂CH₂CH₂O–, où R² est lié à N par un atome de carbone, ou R² est absent et N est lié de façon covalente à R⁴;

R^3 est, indépendamment à chaque occurrence, choisi parmi les radicaux hydrocarbonés monovalents linéaires ou ramifiés;

R^4 est, indépendamment à chaque occurrence, un résidu polyéther de formule $-[CH(R^5)CH_2O]_sCH_3$, où $5 \leq s \leq 100$; et

5 R^5 est, indépendamment à chaque occurrence, H ou CH_3 .

Selon un mode de réalisation, m et n sont choisis de sorte que la masse moléculaire de l'agent lubrifiant de Formule I se situe dans l'intervalle de 2000 à 250 000, ou de 2000 à 50 000, ou encore de 50 000 à 200 000. Selon un autre mode de réalisation, le ratio des unités répétitives A:B en pourcentage molaire
10 dans le polymère se situe dans l'intervalle de 100:0 à 10:90.

Selon un autre mode de réalisation, R^1 est, indépendamment à chaque occurrence, un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié de formule C_rH_{2r+1} , où $4 \leq r \leq 24$, ou dans lequel $8 \leq r \leq 18$ et tous les autres groupes sont tels que définis précédemment. Dans un autre mode de réalisation, R^3 est,
15 indépendamment à chaque occurrence, un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié de formule C_tH_{2t+1} , où $4 \leq t \leq 24$, ou dans lequel $8 \leq t \leq 18$, et tous les autres groupes sont tels que définis précédemment. Dans un autre mode de réalisation, s est choisi parmi les nombres entiers allant de 8 à 50, et tous les autres groupes sont tels que définis précédemment.

20 Selon un autre mode de réalisation, R^2 est, à chaque occurrence, un radical divalent de formule $-CH_2CH_2O-$, ou R^2 est, à chaque occurrence, un radical divalent de formule $-CH_2CH_2CH_2O-$, ou encore R^2 est absent, et tous les autres groupes sont tels que définis précédemment.

Selon un mode de réalisation, R^4 est un résidu polyéther de formule $-$
25 $[CH(R^5)CH_2O]_sCH_3$, dans lequel R^5 est CH_3 à chaque occurrence, et tous les autres groupes sont tels que définis précédemment. Dans un autre mode de réalisation, R^5 est un atome d'hydrogène à chaque occurrence, et tous les autres groupes sont tels que définis précédemment. Selon un autre mode, R^5 est, indépendamment à chaque occurrence, CH_3 ou hydrogène, tel que R^4 est un

résidu polyéther comprenant des unités répétitives d'oxyde de propylène (PO) et d'oxyde d'éthylène (EO), par exemple dans un ratio molaire en PO:EO situé entre environ 20:1 et environ 1:30, ou entre environ 10:1 et environ 1:10. Selon un exemple, le résidu polyéther R⁴ a une masse moléculaire se situant dans
5 l'intervalle allant d'environ 300 g/mole à environ 5000 g/mole, ou allant d'environ 500 g/mole à environ 2500 g/mole.

Selon un autre mode de réalisation, l'agent lubrifiant est choisi parmi les Polymères 1 à 5 tels que définis au Tableau 1.

Selon un autre aspect, la présente demande décrit une composition comprenant
10 un agent lubrifiant tel qu'ici défini, conjointement avec un solvant inerte aux métaux alcalins. Par exemple, le solvant est choisi parmi les solvants hydrocarbonés, les solvants aromatiques, et leurs combinaisons, c'est-à-dire des systèmes de solvants comprenant un solvant aromatique et un solvant hydrocarboné. Le solvant hydrocarboné peut être choisi parmi l'hexane et
15 l'heptane et le solvant aromatique peut être le toluène. Selon un mode de réalisation, la composition comprend l'agent lubrifiant à une concentration d'environ 0.001% à environ 10% (poids/volume), ou environ 0.01% à environ 5% (poids/v), du volume total de la composition.

Selon un autre aspect, la présente demande décrit aussi un film de métal alcalin
20 ayant une première et une deuxième surface, et comprenant sur au moins l'une des première et deuxième surfaces, une mince couche de l'agent lubrifiant ou de la composition. Par exemple, le film de métal alcalin a une épaisseur si situant dans l'intervalle d'environ 5 µm à environ 50 µm. Selon un mode de réalisation, le métal alcalin est choisi parmi le lithium, les alliages de lithium, le sodium, et les
25 alliages de sodium, ou du lithium ayant une pureté d'au moins 99% en poids, ou un alliage de lithium comprenant moins de 3000 ppm d'impuretés en poids.

Dans un autre mode de réalisation, le film de métal alcalin tel qu'ici défini comprend une couche de passivation sur au moins une de ses première et deuxième surfaces, éventuellement, sur ses deux surfaces. Par exemple, la

couche de passivation peut être d'une épaisseur de 500 Å ou moins, de 100 Å ou moins, ou encore de 50 Å ou moins. Par exemple, le métal alcalin est du lithium ou un alliage de lithium et la couche de passivation comprend du Li_2O , du Li_2CO_3 , du LiOH , ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

5 Selon encore un autre aspect, la présente demande décrit un procédé pour la production d'un film de métal alcalin et le film de métal alcalin ainsi produit, le procédé comprenant les étapes :

- 10 a) d'application d'une composition comprenant un agent lubrifiant tel qu'ici défini sur au moins l'une des première et deuxième surface d'un feuillard de métal alcalin afin d'obtenir un feuillard de métal alcalin lubrifié; et
- b) de laminage du feuillard de métal alcalin lubrifié obtenu à l'étape (a) entre au moins deux rouleaux pour produire un film de métal alcalin.

15 Dans une mode réalisation, au moins les étapes (a) et (b) sont accomplies sous atmosphère d'air essentiellement sec, par exemple, dans une chambre anhydre ou à humidité contrôlée avec un point de rosée situé entre -45 et -55°C, pour 0.7 to 2.2% d'humidité relative, préférablement un point de rosée d'environ -50°C et une humidité relative d'environ 1.3%.

20 Selon un autre mode de réalisation, le procédé comprend, en outre, une étape d'obtention du feuillard de métal alcalin, par exemple, par extrusion d'un lingot ou d'une tige de métal alcalin.

Selon un autre aspect, l'étape (a) s'effectue par l'application de la composition sur le feuillard à l'entrée des rouleaux et peut aussi s'effectuer par enduction préalable des rouleaux de laminage avec ou sans ajout additionnel de composition directement sur le feuillard avant l'étape (b).

25 Les films de métaux alcalins tels que définis ici peuvent être utilisés, entre autre, pour la production d'électrodes et de cellules électrochimiques les comprenant en combinaison avec un électrolyte et une contre-électrode, préférablement tous deux sous forme de films. L'électrolyte peut être un électrolyte liquide non-

aqueux comprenant un solvant organique compatible, un électrolyte liquide constitué d'un sel fondu, un électrolyte polymère gel ou un électrolyte polymère solide. La contre-électrode comprend un matériau actif de contre-électrode tel qu'ici défini ou tel que généralement utilisé dans le domaine.

5 DESCRIPTION DÉTAILLÉE

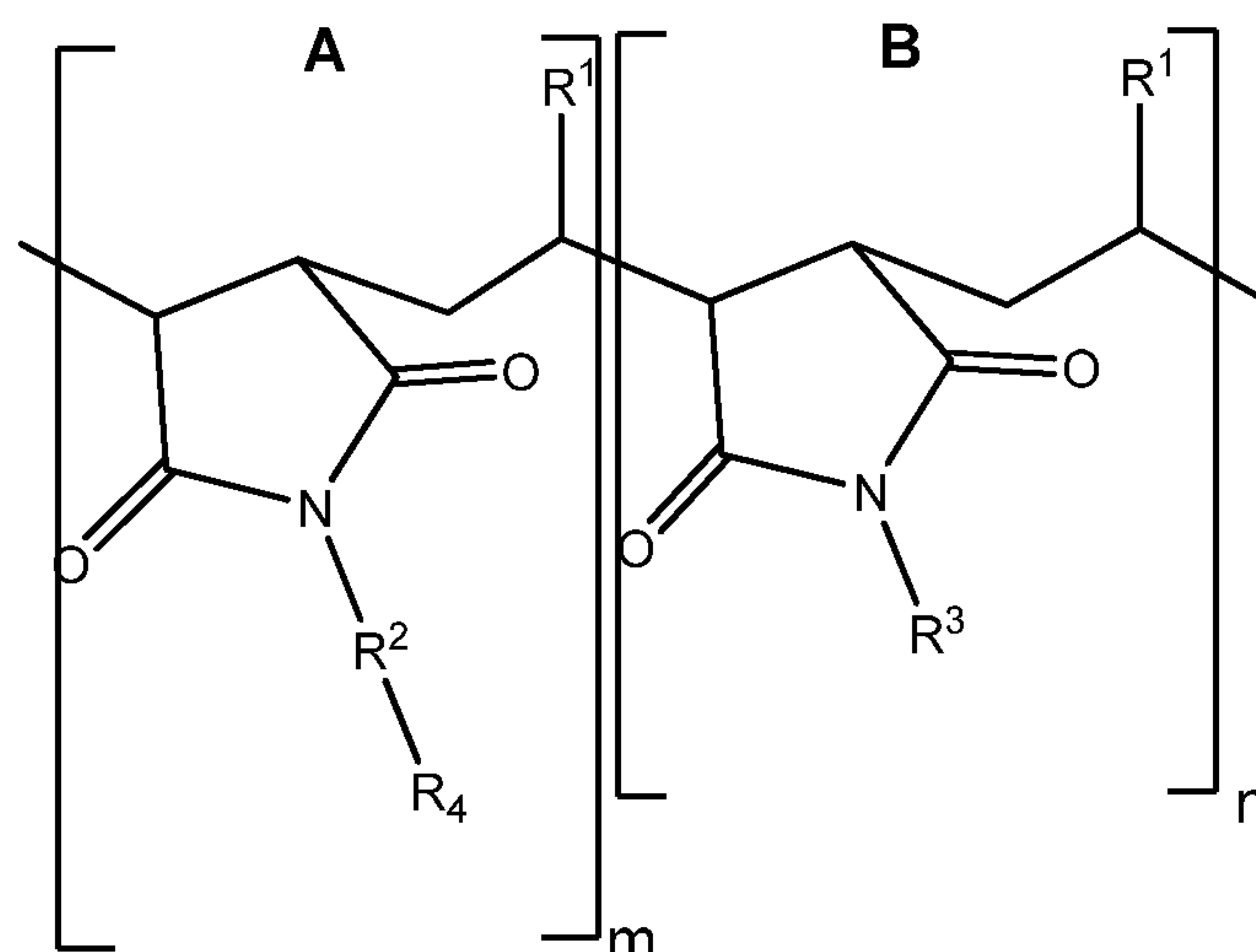
La description détaillée et les exemples qui suivent sont à titre d'illustration et ne doivent pas être interprétés comme limitant davantage la portée de l'invention.

Le terme « environ » tel qu'utilisé dans le présent document signifie approximativement, dans la région de, et autour de. Lorsque le terme « environ »
10 est utilisé en lien avec une valeur numérique, il la modifie au-dessus et en dessous par une variation de 10% par rapport à la valeur nominale. Ce terme peut aussi tenir compte, par exemple, de l'erreur expérimentale d'un appareil de mesure.

Lorsqu'un intervalle de valeurs est mentionné dans la présente demande, les
15 bornes inférieures et supérieures de l'intervalle sont, à moins d'indication contraire, toujours incluses dans la définition.

I. Agents lubrifiants et leurs compositions:

Les polymères décrits ici sont utiles comme agents lubrifiants utilisés dans le laminage de films de métaux alcalins. Ces agents sont des copolymères
20 polyéther d'alkyl-succinimide de Formule I:



Formule I

5 dans lequel,

m et n désignent respectivement le nombre d'unités répétitives A et B dans le polymère, m étant un nombre entier positif et n étant un nombre entier positif ou zéro quand l'unité répétitive B est absente, et où m et n sont choisis tel que la masse moléculaire du polymère de Formule I se situe dans l'intervalle de 1000 à 10^6 , de 2000 à 250 000, de 2000 à 100 000, de 2000 à 50 000, ou encore de 50 000 à 200 000, bornes incluses;

R^1 est, indépendamment à chaque occurrence, choisi parmi les radicaux hydrocarbonés monovalents linéaires ou ramifiés, de préférence parmi les radicaux hydrocarbonés monovalents linéaires ou ramifiés de formule C_rH_{2r+1} , où $4 \leq r \leq 24$, de préférence où $8 \leq r \leq 18$;

R^2 est, indépendamment à chaque occurrence, choisi parmi $-CH_2CH_2O-$ et $-CH_2CH_2CH_2O-$, où R^2 est lié à N par un atome de carbone, ou R^2 est absent et N est lié à R^4 de façon covalente;

R^3 est, indépendamment à chaque occurrence, choisi parmi les radicaux hydrocarbonés monovalents linéaires ou ramifiés, de préférence parmi les radicaux hydrocarbonés monovalents linéaires ou ramifiés de formule C_tH_{2t+1} , où $4 \leq t \leq 24$, de préférence où $8 \leq t \leq 18$;

R^4 est, indépendamment à chaque occurrence, un résidu polyéther de formule $-[CH(R^5)CH_2O]_sCH_3$, où $5 \leq s \leq 100$, de préférence où $8 \leq s \leq 50$; et

R^5 est, indépendamment à chaque occurrence, un atome d'hydrogène ou un groupe CH_3 .

Selon un mode de réalisation, le ratio des unités répétitives A:B en pourcentage molaire dans l'agent lubrifiant se situe entre 100:0 et 10:90, de préférence entre 5 100:0 et 20:80, bornes incluses. Selon un autre mode de réalisation, le ratio des unités répétitives A:B en pourcentage molaire dans l'agent lubrifiant se situe entre 60:40 et 10:90.

Selon un mode de réalisation, R^4 est un résidu polyéther de formule –
[CH(R^5)CH₂O]_sCH₃, dans lequel $5 \leq s \leq 100$, et R^5 est CH_3 à chaque occurrence,
10 de préférence où $8 \leq s \leq 50$. Dans un autre mode de réalisation, R^4 est un résidu polyéther de formule –[CH(R^5)CH₂O]_sCH₃, dans lequel $5 \leq s \leq 100$, et R^5 est un atome d'hydrogène à chaque occurrence, de préférence où $8 \leq s \leq 50$. Selon un autre mode différent, R^4 est un résidu polyéther de formule –[CH(R^5)CH₂O]_sCH₃ dans lequel $5 \leq s \leq 100$ et R^5 est indépendamment à chaque occurrence CH_3 ou
15 hydrogène, de préférence où $8 \leq s \leq 50$, R^4 étant ainsi une chaîne polyéther possédant des unités répétitives d'oxyde de propylène (PO) et d'oxyde d'éthylène (EO) (aussi référé ici comme une chaîne polyéther PO/EO).

Selon un mode de réalisation, R^4 est une chaîne polyéther PO/EO liée de façon covalente à N (l'atome d'azote d'un groupe succinimide). Des exemples de ces
20 chaînes polyéthers PO/EO comprennent, sans limitation, les polyéthers possédant un ratio molaire PO/EO variant d'environ 20:1 à environ 1:30, ou d'environ 10:1 à environ 1:10, de préférence ayant une masse moléculaire se situant entre environ 300 et environ 5000, de préférence environ 500 et environ 2500. Des exemples de R^4 comprennent aussi les chaînes polyéther PO/EO
25 d'amines polyéthers, le groupement amine faisant partie du succinimide de l'unité A, comme les monoamines Jeffamine[®] de la série "M", par exemple les M-600, M-1000, M-2005 et M-2070 (Huntsman Corporation, Texas, U.S.A), ayant un contenu molaire respectif en PO:EO de 9:1, 3:19, 29:6 et 10:31.

Selon un aspect, la teneur en unité répétitive B dans le polymère de Formule I est ajusté afin d'obtenir un polymère soluble dans un solvant ou un système de solvant non-polaire, par exemple, un tel solvant ou système de solvants comprend des solvants hydrocarbonés (par exemple, hexane, heptane),
5 aromatiques (par exemple, le toluène), ou leurs mélanges.

Des exemples non-limitatifs de polymères agents lubrifiants de Formule I sont tels que détaillés au Tableau 1.

Tableau 1

Polymère	R ¹	R ²	R ³	R ⁴ (PO:EO)	Ratio A:B (%molaire approx.)	Masse Moléculaire (approx.)
1	C ₁₆ H ₃₃	Absent	Absent	3:19	100:0	5000
2	C ₁₆ H ₃₃	Absent	Absent	10:31	100:0	5000
3	C ₁₆ H ₃₃	Absent	C ₁₈ H ₃₇	3:19	33:67	145,000 - 175,000
4	C ₁₆ H ₃₃	Absent	C ₁₈ H ₃₇	10:31	20:80	165,000- 195,000
5	C ₁₆ H ₃₃	Absent	Absent	29:6	100:0	7000

10 Par exemple, les agents lubrifiants de Formule I peuvent être préparés par: (a) l'obtention d'un copolymère alterné (*alt*) d'alkylène R₁CHCH₂ et d'anhydride maléique, R₁ étant tel que défini précédemment. Ce copolymère est ensuite réagi avec une amine de formule R₄-R₂-NH₂, éventuellement en même temps,
15 préalablement ou postérieurement avec une amine de formule R₃-NH₂, dans laquelle R₂, R₃, et R₄ sont tel que définis précédemment. Des exemples de méthodes de production d'agents lubrifiants sont ici illustrés plus en détail dans les Exemples de Synthèse 1 à 4.

Les compositions décrites ici comprennent au moins un agent lubrifiant de Formule I. Ces compositions peuvent aussi comprendre des composantes
20 additionnelles comme des solvants inertes aux métaux alcalins. Des exemples de solvants incluent, sans limitation, les solvants hydrocarbonés (par exemple, l'hexane, l'heptane, etc.), les solvants aromatiques (par exemple, le toluène, etc.), ou leurs mélanges.

II. Films de métaux alcalins

Les films de métaux alcalins consistent en, par exemple, du lithium ou un alliage de lithium, du sodium ou un alliage de sodium, de préférence du lithium ou un alliage dans lequel le lithium est la composante majeure, préférablement du
5 lithium ayant une pureté d'au moins 99% par poids, ou un alliage de lithium comprenant moins de 3000 ppm d'impuretés par poids.

Selon un mode de réalisation, le film de métal alcalin tel que produit ici comprend sur l'une de ses deux surfaces ou sur ces deux surfaces, une mince couche d'un agent lubrifiant de Formule I ou d'une composition le comprenant. Par exemple,
10 les films de lithium comprenant sur une(des) surface(s) au moins un agent lubrifiant ou une composition de l'invention peuvent généralement présenter une impédance plus faible lorsque comparés à des films de lithium produits avec l'utilisation d'autres additifs lubrifiants. D'autres propriétés améliorées de ces films peuvent aussi inclure une couche de passivation plus stable et plus
15 uniforme, et des propriétés de cyclage améliorées.

Lorsque la méthode de production du film mince de lithium est accomplie sous atmosphère d'air essentiellement anhydre, la couche de passivation sur le film de lithium comprend du carbonate de lithium, de l'oxyde de lithium et/ou de l'hydroxyde de lithium.

III. Procédé pour la production de films de métaux alcalins:

Les films de métaux alcalins tels décrits ici sont produits par laminage ou calandrage entre des rouleaux en utilisant les agents lubrifiants de Formule I et les compositions les comprenant. Des procédés de préparation de films de lithium par laminage de métal sont illustrés, par exemple, dans les brevet
25 américains nos 5,837,401 et 6,019,801 (tous deux émis au nom de Gauthier *et al.*). Les procédés décrits dans Gauthier *et al.* peuvent être réalisés en utilisant les agents lubrifiants et compositions tels que décrits ici (par exemple, voir la Section I ci-dessus).

Par exemple, un feuillard de lithium d'environ 250 μm d'épaisseur est utilisé dans le procédé de laminage pour produire un film de lithium. Les feuillards de lithium peuvent être obtenus, par exemple, par extrusion de lingots ou tiges de lithium disponibles commercialement.

5 De manière générale, un feuillard de lithium, préalablement monté sur un dérouleur, est passé entre deux rouleaux de travail. Un lubrifiant est ajouté (par exemple, à l'aide d'un bec verseur sur le feuillard et/ou par enduction préalable des rouleaux de travail) au point d'insertion du feuillard de lithium entre les deux rouleaux, c'est-à-dire juste avant l'étape de laminage. Selon un mode de
10 réalisation, le film de lithium sortant des rouleaux de travail peut être enroulé sur un enrouleur pour utilisation ultérieure. Dans ce mode particulier, le lubrifiant agit, du moins en partie, afin de prévenir l'adhésion du film de lithium sur lui-même. Selon un autre mode de réalisation, le film de lithium lubrifié produit est utilisé directement pour d'autres étapes de laminage (par exemple, par laminage en
15 continu ou en série) avec une couche d'électrolyte polymère solide, une couche protectrice, et/ou un collecteur de courant (par exemple, dans une configuration collecteur de courant/film de lithium/électrolyte ou une configuration collecteur de courant/film de lithium/couche protectrice/électrolyte). Dans chaque cas, les enrouleurs ou laminoirs disposés en série fournissent une tension suffisante au
20 film de lithium afin de réduire l'adhésion du film de lithium aux rouleaux de travail mais sans tension excessive afin d'éviter le déchirement du film de lithium.

Par exemple, l'étape de laminage entre rouleaux peut produire un film de métal alcalin à une vitesse dans la plage d'environ 10 m/min à environ 50 m/min de film de métal alcalin.

25 Il est évident que les rouleaux de travail doivent être composés et/ou recouverts d'un matériau inerte envers le métal alcalin (comme le lithium métallique) en présence de l'agent lubrifiant et/ou de la composition de l'invention. Par exemple, les rouleaux peuvent être composés de polymères durs tels que les plastiques,

les rouleaux métalliques recouverts de matière plastique, les rouleaux en acier inoxydable, etc.

Le procédé de l'invention peut être effectué sous atmosphère anhydre, de préférence sous atmosphère d'air essentiellement sec, par exemple, dans une
5 chambre anhydre ou à humidité contrôlée, par exemple ayant un point de rosée entre -45 et -55°C, pour de 0.7 à 2.2% d'humidité relative, de préférence un point de rosée d'environ -50°C pour 1.3% d'humidité relative.

IV. Cellules électrochimiques:

Les films de métaux alcalin tels que produits ici sont utiles pour la fabrication de
10 cellules électrochimiques. Par exemple, les cellules électrochimiques comprennent au moins une électrode ayant un film de matériau alcalin, comme le lithium, en tant que matériau actif d'électrode, une contre-électrode et un électrolyte entre l'électrode et la contre-électrode. Une option concerne les cellules électrochimiques comprenant une pluralité d'agencements (par exemple,
15 une pluralité d'agencements électrode/électrolyte/contre-électrode ou contre-électrode/électrolyte/électrode/électrolyte/contre-électrode). Par exemple, la cellule peut être un matériau multicouche qui peut être plié ou roulé en cylindre.

Des cellules électrochimiques dans lesquelles les films de lithium ici décrits pourraient aussi être utilisés incluent aussi les cellules électrochimiques lithium-
20 air comme celles décrites dans la demande PCT publiée sous le numéro WO2012/071668 (Zaghib *et al.*).

Selon un aspect, le polymère de Formule I ou sa composition peut être présente à la surface entre le film de lithium et sa couche adjacente (par exemple, le collecteur de courant, l'électrolyte, etc.), ou peut être en partie ou complètement
25 diffuse, dispersée ou dissoute dans l'électrolyte. Selon un autre aspect, l'agent lubrifiant (ou sa composition) est présent entre l'électrode et l'électrolyte et est conducteur d'ion, par exemple de par sa dissolution des sels de lithium présents dans l'électrolyte.

Selon un mode de réalisation préféré, la cellule électrochimique, comprenant un film de lithium tel qu'ici décrit, est scellée ou comprise à l'intérieur d'un compartiment étanche.

a. Électrode:

- 5 Une électrode comprend au moins un film de métal alcalin tel que décrit à la Section II ou tel que préparé par le procédé de la Section III. De préférence, le film de métal alcalin de l'électrode est un film de lithium vif ou un alliage dans lequel le lithium est la composante majoritaire, de préférence du lithium ayant une pureté d'au moins 99% par poids, ou un alliage de lithium comprenant moins
10 de 3000 ppm d'impuretés par poids.

Selon un mode de réalisation, l'électrode comprend, en outre, un collecteur de courant fait d'une couche métallique telle que, par exemple, une couche de nickel ou de cuivre adhérant à la surface du film de métal alcalin opposée de la surface faisant face ou qui fera face à la couche d'électrolyte.

- 15 De façon optionnelle, une couche protectrice conductrice d'ions peut être présente entre le film de métal alcalin (par exemple, de Li, Na, ou un alliage de l'un ou l'autre) et l'électrolyte, par exemple, afin de protéger le film de lithium de la dégradation et/ou de prévenir la formation de dendrites. Une couche protectrice conductrice d'ion comprenant, par exemple, un polymère conducteur
20 d'ions, une céramique (par exemple, un oxynitride de lithium et de phosphore (LIPON) etc.), du verre, ou une combinaison de deux ou plus de ceux-ci, peut être appliquée à la surface du film de lithium ou de la couche d'électrolyte (par exemple, d'un électrolyte polymère solide) avant l'assemblage. Les couches protectrices vitreuses ou de céramique sont appliquées par des procédés
25 standards comme la pulvérisation cathodique, ou l'ablation par laser ou plasma. Des exemples de couches protectrices sont décrits dans la demande PCT publiée sous le numéro WO2008/009107 (Zaghib *et al.*).

b. Électrolyte:

Les électrolytes utilisés dans ces cellules électrochimiques incluent tout électrolyte compatible avec l'utilisation d'électrodes de film de lithium vif ou d'un autre métal alcalin. Des exemples de tels électrolytes incluent, sans limitations, les électrolytes liquides non-aqueux, les électrolytes de polymère gel, et les électrolytes de polymère solide. Les électrolytes qui suivent sont à titre d'exemples illustratifs et ne doivent pas être interprétés comme limitatifs.

Par exemple, les électrolytes liquides compatibles incluent les électrolytes liquides organiques comprenant un solvant polaire aprotique tel que le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de méthyle et d'éthyle (EMC), la γ -butyrolactone (γ -BL), le carbonate de vinyle (VC), et leurs mélanges, et des sels de lithium comme LiTFSI, LiPF₆, etc. D'autres exemples d'électrolytes liquides compatibles incluent les électrolytes de sels fondus comprenant des sels de lithium comme le chlorure de lithium, le bromure de lithium, le fluorure de lithium, et les compositions les comprenant, or des sels organiques. Des exemples non limitatifs d'électrolytes liquides de sels fondus peuvent être trouvés dans US2002/0110739 (McEwen *et al.*). L'électrolyte liquide peut imprégner un séparateur comme un séparateur en polymère (par exemple, de polypropylène, de polyéthylène, ou d'un copolymère de ceux-ci).

Les électrolytes polymère gel compatible peuvent comprendre, par exemple, des précurseurs de polymère et des sels de lithium (tels que LiTFSI, LiPF₆, etc.), un solvant polaire aprotique tel que défini ci-dessus, un initiateur de polymérisation/réticulation lorsque requis. Des exemples de tels électrolytes gels incluent, sans limitations, les électrolytes gels décrits dans les demandes PCT publiées sous les numéros WO2009/111860 (Zaghib *et al.*) et WO2004/068610 (Zaghib *et al.*). Un électrolyte gel peut aussi imprégner un séparateur tel que défini ci-dessus.

Les électrolytes polymère solides (EPS) peuvent généralement comprendre un ou des polymères solides polaires réticulés ou non et des sels, par exemple, des sels de lithium tels que LiTFSI, LiPF₆, LiDCTA, LiBETI, LiFSI, LiBF₄, LiBOB, etc. Des polymères de type polyéther tels que les polymères basés sur le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) peuvent être utilisés, mais plusieurs autres polymères compatibles avec le lithium sont aussi connus pour la production de EPS. Des exemples de tels polymères incluent les polymères multi-branché en forme d'étoile ou de peigne comme ceux décrits dans la demande PCT publiée sous le no WO2003/063287 (Zaghib *et al.*).

10 c. Contre-électrode:

Les contre-électrodes comprennent au moins un matériau électrochimiquement actif (MEA) compatible avec l'utilisation d'électrodes de métal alcalin, et particulièrement de lithium métallique. Tout MEA de contre-électrode connu du domaine peut être utilisé dans ces cellules électrochimiques. Par exemple, le MEA de contre-électrode peut opérer à un voltage à l'intérieur de la plage d'environ 1V à environ 5V. Des exemples de MEA de contre-électrode se retrouvent, par exemple, dans Whittingham M.S. (2004), *Chem. Rev.*, 104, 4271-4301, ici incorporée par référence dans son intégralité et à toutes fins.

Pour une électrode comprenant un film de lithium, des exemples non-limitatifs de MEA de contre-électrode incluent les titanates de lithium (ex: Li₄Ti₅O₁₂), le soufre ou des matériaux comprenant du soufre, les phosphates de lithium et de métal (ex : LiM'PO₄ où M' est Fe, Ni, Mn, Co, ou leurs combinaisons), les oxydes de vanadium (ex : LiV₃O₈, V₂O₅, etc.), et les oxydes de lithium et de métal, tels que LiMn₂O₄, LiM''O₂ (M'' étant Mn, Co, Ni ou leurs combinaisons), Li(NiM''')O₂ (M''' étant Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr, etc., ou leurs combinaisons).

De façon similaire, le MEA de la contre-électrode lorsque l'électrode comprend un film de sodium sont connus de la personne du métier. Par exemple, ceux-ci incluent le soufre ou un matériau comprenant du soufre, des phosphates de sodium et d'un ou des métaux (ex : Na₂FePO₄F, Na₂FeP₂O₇F, NaVPO₄F, NaV₁₋

$x\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$, où $x < 1$, par exemple $0 < x < 0.1$) ou des sulfates de sodium et d'un métal (ex : $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) Le MEA de contre-électrode peut aussi être de l'oxygène dans une cellule lithium-air ou sodium-air selon le métal alcalin de l'électrode.

La contre-électrode peut aussi comprendre un matériau conducteur électronique
 5 comme une source de carbone, incluant, par exemple, du carbone Ketjen[®], du carbone Shawinigan, du graphite, des fibres de carbone, des fibres de carbone formée en phase gazeuse (VGCF), du carbone non-poudreux obtenu par carbonisation d'un précurseur organique, et une combinaison de deux ou plus de ceux-ci. Le carbone utilisé peut être d'origine naturelle ou synthétique.

10 La contre-électrode peut être une contre-électrode composite qui comprend en outre, un liant polymère, et éventuellement un sel de métal alcalin tel que les sels de lithium (ex. : LiTFSI, LiDCTA, LiBETI, LiFSI, LiPF₆, LiBF₄, LiBOB, etc.) ou les sels de sodium (ex. : NaClO₄, NaPF₆, etc.).

Les exemples qui suivent illustrent l'invention et ne doivent pas être interprétées
 15 comme limitant la portée de l'invention telle que décrite.

EXEMPLES

Afin d'évaluer l'effet du lubrifiant sur la surface d'un film de lithium et les propriétés résultantes, des films de lithium d'une épaisseur de 27 µm, produits selon la procédure décrite dans le brevet américain no 6,019,801, ont été
 20 immergés dans les lubrifiants testés. Les films lubrifiés ont ensuite été insérés dans des cellules électrochimiques et leurs propriétés mesurées.

Les composants utilisés dans les Exemples qui suivent sont définis comme suit:

PEO(200) distéarate: PEO-200 distéarate tel que décrit dans le brevet américain no 6,019,801.

25 EPS: "Électrolyte Polymère Solide" basée sur un polymère polyéther tel que décrite dans les brevets américains no 6,903,174 et no 6,855,788 comprenant du LiTFSI comme sel de lithium dans un ratio de 30/1 (oxygène v. Li).

Polymère 1 : est un polymère de Formule I ayant une masse moléculaire d'environ 5000, dans lequel l'unité B est absente, R^1 est $C_{16}H_{33}$, R^2 est absent, et R^4 est lié à N de façon covalente et représente le résidu de Jeffamine[®] M-1000, un polyétheramine possédant un ratio PO/EO de 3/19.

- 5 Polymère 2 : est un polymère de Formule I ayant une masse moléculaire d'environ 5000, dans lequel l'unité B est absente, R^1 est $C_{16}H_{33}$, R^2 est absent, et R^4 est lié à N de façon covalente et représente le résidu de Jeffamine[®] M-2070, un polyétheramine possédant un ratio PO/EO de 10/31.

C-LiFePO₄: LiFePO₄ enrobé de carbone

10 **Exemple 1 (Comparatif)**

Un lubrifiant a été préparé par l'addition de 1 % par poids de PEO(200) distéarate a une mélange de toluène et d'hexane (80:20 (vol:vol), tous deux anhydres). Un film de lithium de 27 μm d'épaisseur a ensuite été immergé dans ce lubrifiant pendant 5 minutes.

15 *a. Cellule symétrique:*

Une cellule de 4 cm^2 a été assemblée en laboratoire selon la configuration Li/EPS/Li. L'impédance initiale de la cellule Li/EPS/Li à 80°C était de 15 ohms. Après six semaines, l'impédance a atteint 111 ohms, montrant une augmentation de 640% de l'impédance.

20 *b. Cellule asymétrique:*

Une cellule de 4 cm^2 a été assemblée en laboratoire selon la configuration C-LiFePO₄/EPS/Li. La cellule a ensuite été déchargée à un taux de C/4 et chargée à un taux de C/4 à un voltage de 2.5 V à 3.8 V à 80°C. La capacité initiale de la cellule était de 158 mAh/g. Après 350 cycles, la capacité a atteint 80 % de la
25 capacité initiale.

Exemple 2

Le lubrifiant a été préparé par l'addition de 1 % en poids du Polymère 1 à un mélange de toluène et d'hexane (80:20 (vol:vol), tous deux anhydres). Un film de lithium de 27 μm d'épaisseur a ensuite été immergé dans ce lubrifiant pendant environ 5 minutes.

a. Cellule symétrique:

Une cellule de 4 cm^2 a été assemblée en laboratoire selon la configuration Li/EPS/Li. L'impédance initiale de la cellule de configuration Li/EPS/Li à 80° C était de 22 ohms. Après six semaines, l'impédance a atteint 48 ohms, montrant une augmentation de 120% de l'impédance.

b. Cellule asymétrique:

Une cellule de 4 cm^2 a été assemblée en laboratoire selon la configuration C-LiFePO₄/EPS/Li comme à l'Exemple 1(b). La cellule a ensuite été déchargée à un taux de C/4 et chargée à un taux de C/4 à un voltage de 2.5 V à 3.8 V à 80°C. La capacité initiale de la cellule était de 160 mAh/g. Après 1100 cycles, la capacité a atteint 80 % de la capacité initiale.

c. Conclusions:

L'augmentation de l'impédance est plus basse dans cette cellule que dans celle de l'Exemple 1, où un lubrifiant à base de PEO(200) distéarate a été utilisé. L'utilisation d'un lubrifiant à base du Polymère 1 résulte en une couche de passivation stable et plus uniforme sur la surface du lithium. La cellule incorporant le film de lithium comprenant une mince couche de Polymère 1 a obtenu une durée de vie en cycles améliorée lorsque comparée à la cellule décrite à l'Exemple 1.

Exemple 3

Le lubrifiant a été préparé par l'addition de 1% par poids du Polymère 2 à un mélange de toluène et d'hexane (80:20 (vol:vol), tous deux anhydres). Un film de lithium de 27 μm d'épaisseur a ensuite été immergé dans ce lubrifiant pendant environ 5 minutes.

a. Cellule symétrique:

Une cellule de 4 cm^2 a été assemblée en laboratoire selon la configuration Li/EPS/Li. L'impédance initiale de la cellule de configuration Li/EPS/Li à 80° C était de 23 ohms. Après six semaines, l'impédance a atteint 45 ohms, montrant une augmentation de 96% en impédance.

b. Cellule asymétrique:

Une cellule de 4 cm^2 a été assemblée en laboratoire selon la configuration C-LiFePO₄/EPS/Li comme à l'Exemple 1(b). La cellule a ensuite été déchargée à un taux de C/4 et chargée à un taux de C/4 à un voltage de 2.5 V à 3.8 V à 80°C. La capacité initiale de la cellule était de 161 mAh/g. Après 1300 cycles, la capacité a atteint 80 % de la capacité initiale (une baisse de 20%).

c. Conclusions:

L'augmentation de l'impédance est plus basse pour cette cellule que pour celle de l'Exemple 1(b) où le lubrifiant à base de PEO(200) distéarate était utilisé. L'utilisation du lubrifiant à base de Polymère 2 résulte aussi en une couche de passivation très stable et plus uniforme sur la surface du lithium. Cette cellule a aussi obtenu une durée de vie en cycle améliorée lorsque compare à la cellule décrite à l'Exemple 1(b).

Exemple de Synthèse 1

36.26 g d'un polymère poly(octadécène-*alt*-anhydride maléique) du commerce ($M_w \approx 65,000$) sont dissouts dans 250ml de toluène sous agitation à la

température de la pièce. De l'octadécylamine (18 g) dans 100 ml de toluène est ajouté goutte à goutte à la solution sous agitation sur une période de 2 heures. Ensuite, 40 g de Jeffamine[®] de type M-1000 (XTJ-506) avec un ratio PO/EO de 3:19 dilués dans 50 ml de toluène sont ajoutés rapidement et toujours sous
5 agitation. La solution ternaire résultante est ensuite placée dans un ballon de 500 ml équipé d'un appareil Dean-Stark et d'un condenseur. La solution est portée à reflux pendant 8 heures, période durant laquelle l'eau libérée lors de la formation de l'imide apparaît progressivement dans la burette de l'appareil Dean-Stark.

La solution visqueuse de polymère résultante est ensuite filtrée et évaporée dans
10 un évaporateur rotatif. La substance collante obtenue est redissoute dans 625 ml d'heptane et lavée 5 fois avec un volume de 100 ml d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (H₂SO₄) à 0.1 M afin d'éliminer l'excès de Jeffamine[®]. L'extraction de la Jeffamine[®] est ensuite suivie d'un rinçage avec 5 portions d'eau déminéralisée. Le séchage de la solution d'heptane est effectué par
15 l'addition de 40 g de tamis moléculaire 4Å préalablement traité sous vide à 200°C. La solution à 10 % (poids/volume) du Polymère 3 dans l'heptane ainsi obtenue est prête pour dilution et/ou utilisation ultérieure dans le laminage d'un métal alcalin comme le lithium.

Exemple de Synthèse 2

20 36.26 g d'un polymère poly(octadécène-*alt*-anhydride maléique) du commerce (M_w ≈ 65,000) et 11 g de triéthylamine sont dissouts dans 250 mL de toluène sous agitation à la température de la pièce. De l'octadécylamine (21.5g) dans 100 ml de toluène est ajouté goutte à goutte à la solution sous agitation sur une période de 2 heures. Ensuite, 45 g de Jeffamine[®] de type M-2070 avec un ratio
25 PO/EO de 10:31 dissous dans 100 ml de toluène sont ajoutés rapidement et toujours sous agitation. La solution quaternaire résultante est ensuite placée dans un ballon de 500 ml équipé d'un appareil Dean-Stark et d'un condenseur. La solution est portée à reflux pendant 8 heures, période durant laquelle l'eau

libérée lors de la formation de l'imide apparait progressivement dans la burette de l'appareil Dean-Stark.

La solution visqueuse de polymère résultante est ensuite filtrée et évaporée. La substance cireuse obtenue est redissoute dans 900 ml d'heptane et lavée 5 fois
5 avec un volume de 200 ml d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (H₂SO₄) à 0.1 M afin d'éliminer l'excès de Jeffamine[®] et de triéthylamine. L'extraction est ensuite suivie d'un rinçage avec 5 portions d'eau déminéralisée. Le séchage de la solution d'heptane est effectué par l'addition de 40 g de tamis moléculaire 4Å préalablement traité sous vide à 200°C. La solution à 10 % (poids/volume) du
10 Polymère 4 dans l'heptane ainsi obtenue est prête pour dilution et/ou utilisation ultérieure dans le laminage d'un métal alcalin comme le lithium.

Exemple de Synthèse 3

10 g d'anhydride maléique du commerce (Aldrich) sont ajoutés à une solution de 105 g de Jeffamine[®] M-1000 (Huntsman corporation) dans 300 mL de toluène.
15 Le mélange réactionnel est soumis à une déshydratation de type Dean-Stark pour effectuer l'imidization des groupements terminaux NH₂ de la Jeffamine pendant 5 heures. La solution limpide obtenue est refroidie à température 0°C et 25,8 g de 1-octadécène et 1,3 g d'azobis(isobutyronitrile) sont ajoutés. Le mélange est désaéré par bullage d'azote (100 ml/mn) pendant une heure. Le
20 balayage de gaz neutre est arrêté et le mélange réactionnel est porté à 80°C pendant 24 heures. La solution de couleur légèrement brune est lavée avec une solution d'acide sulfurique 0,1 M à trois reprises, puis à l'eau pure de nouveau à trois reprises. La solution surnageant est séparée et le toluène est évaporé. On obtient un liquide visqueux d'une masse molaire d'environ 5000 g/mol (Polymère
25 1) qui peut être utilisé dans un processus de laminage.

Exemple de Synthèse 4

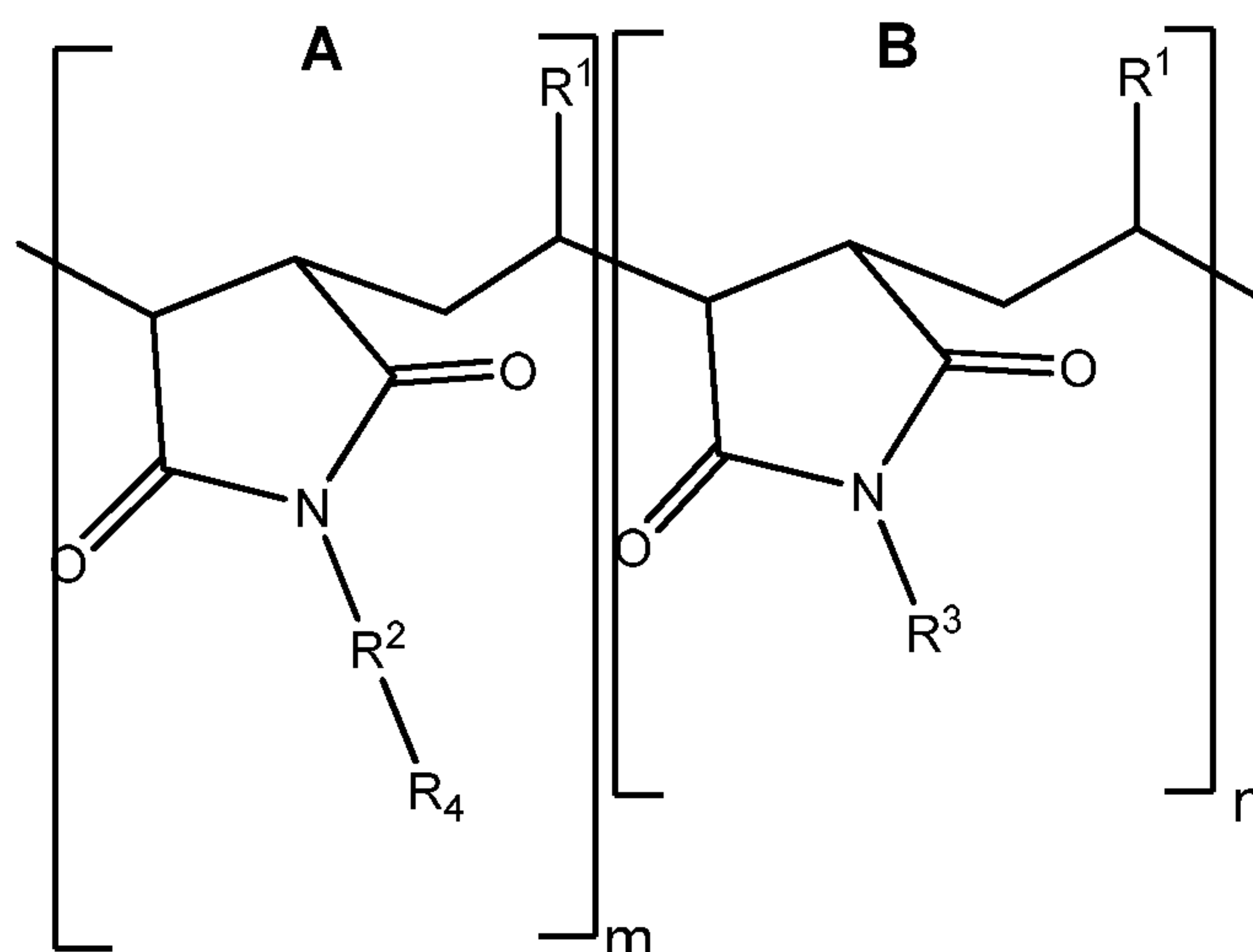
De manière similaire à l'Exemple de Synthèse 3, 10 g d'anhydride maléique du commerce (Aldrich) sont ajoutés à une solution de 210 g de Jeffamine[®] M-2070

(Huntsman corporation) dans 500 ml de toluène. Le mélange réactionnel est soumis à une déshydratation de type Dean-Stark pendant 5 heures. La solution limpide obtenue est refroidie à température 0°C et 25,8 g de 1-octadécène et 1,6 g d'azobis(isobutyronitrile) sont ajoutés. Le mélange est désaéré par bullage d'azote (100 ml/mn) pendant une heure. Le balayage de gaz neutre est arrêté et le mélange réactionnel est porté à 80°C pendant 24 heures. La solution de couleur légèrement brune est lavée avec une solution d'acide sulfurique 0,1 M à trois reprises, puis à l'eau pure de nouveau à trois reprises. La solution surnageant est séparée et le toluène est évaporé. On obtient un liquide visqueux ayant une masse molaire d'environ 5000 (Polymère 2) qui peut être utilisé dans un processus de laminage.

De nombreuses modifications pourraient être apportées à l'un ou l'autre des modes de réalisation décrits ci-dessus sans s'éloigner de la portée de l'invention telle qu'envisagée. Les références, brevets ou documents de littérature scientifique mentionnés dans la présente demande sont ici incorporés par référence dans leur intégralité et à toutes fins.

REVENDICATIONS

1. Un agent lubrifiant constitué d'un polymère de Formule I:



5

Formule I

dans lequel,

m et n désignent respectivement le nombre d'unités répétitives A et B dans le polymère, m étant un nombre entier positif et n étant un nombre entier positif ou zéro quand l'unité répétitive B est absente, et où m et n sont choisis tel que la masse moléculaire du polymère de Formule I se situe dans l'intervalle de 1000 à 10^6 ;

R^1 est, indépendamment à chaque occurrence, choisi parmi les radicaux hydrocarbonés monovalents linéaires ou ramifiés;

R^2 est, indépendamment à chaque occurrence, choisi parmi $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ et $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, où R^2 est lié à N par un atome de carbone, ou R^2 est absent et N est lié de façon covalente à R^4 ;

R^3 est, indépendamment à chaque occurrence, choisi parmi les radicaux hydrocarbonés monovalents linéaires ou ramifiés;

R^4 est, indépendamment à chaque occurrence, un résidu polyéther de formule $-\text{[CH}(\text{R}^5)\text{CH}_2\text{O}]_s\text{CH}_3$, où $5 \leq s \leq 100$; et

R^5 est, indépendamment à chaque occurrence, un atome d'hydrogène ou un groupement CH_3 .

2. Agent lubrifiant selon la revendication 1, dans lequel m et n sont choisis de sorte que la masse moléculaire de l'agent lubrifiant de Formule I se situe dans l'intervalle de 2000 à 250 000.
3. Agent lubrifiant selon la revendication 1 ou 2, dans lequel m et n sont
5 choisis de sorte que la masse moléculaire de l'agent lubrifiant de Formule I se situe dans l'intervalle de 2000 à 50 000.
4. Agent lubrifiant selon la revendication 1 ou 2, dans lequel m et n sont choisis de sorte que la masse moléculaire de l'agent lubrifiant de Formule I se situe dans l'intervalle de 50 000 à 200 000.
- 10 5. Agent lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel R^1 est, indépendamment à chaque occurrence, un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié de formule C_rH_{2r+1} , où $4 \leq r \leq 24$.
6. Agent lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans
15 lequel R^1 est, indépendamment à chaque occurrence, un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié de formule C_rH_{2r+1} , où $8 \leq r \leq 18$.
7. Agent lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel R^3 est, indépendamment à chaque occurrence, un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié de formule C_tH_{2t+1} , où $4 \leq t \leq 24$.
8. Agent lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans
20 lequel R^3 est, indépendamment à chaque occurrence, un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié de formule C_tH_{2t+1} , où $8 \leq t \leq 18$.
9. Agent lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel $8 \leq s \leq 50$.
10. Agent lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans
25 lequel le ratio des unités répétitives A:B en pourcentage molaire dans le polymère se situe dans l'intervalle de 100:0 à 10:90.

11. Agent lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel R^2 est un radical divalent de formule $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$.
12. Agent lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel R^2 est un radical divalent de formule $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$.
- 5 13. Agent lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel R^2 est absent.
14. Agent lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel R^4 est un résidu polyéther de formule $-\text{[CH}(R^5)\text{CH}_2\text{O}]_s\text{CH}_3$, dans lequel R^5 est CH_3 à chaque occurrence.
- 10 15. Agent lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel R^4 est un résidu polyéther de formule $-\text{[CH}(R^5)\text{CH}_2\text{O}]_s\text{CH}_3$, dans lequel R^5 est un hydrogène à chaque occurrence.
16. Agent lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel R^4 est un résidu polyéther de formule $-\text{[CH}(R^5)\text{CH}_2\text{O}]_s\text{CH}_3$, et dans lequel
- 15 R^5 est, indépendamment à chaque occurrence, CH_3 ou hydrogène, tel que R^4 est un résidu polyéther comprenant des unités répétitives d'oxyde de propylène (PO) et d'oxyde d'éthylène (EO).
17. Agent lubrifiant selon la revendication 16, dans lequel le résidu polyéther a un ratio molaire en PO:EO situé entre environ 20:1 et environ 1:30.
- 20 18. Agent lubrifiant selon la revendication 17, dans lequel le ratio molaire en PO:EO se situe entre environ 10:1 et environ 1:10.
19. Agent lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, dans lequel le résidu polyéther a une masse moléculaire se situant entre environ 300 g/mole et environ 5000 g/mole.

20. Agent lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 14 à 19, dans lequel le résidu polyéther a une masse moléculaire se situant entre environ 500 et environ 2500 g/mole.
21. Agent lubrifiant selon la revendication 1, dans lequel l'agent lubrifiant est
5 choisi parmi les Polymères 1 à 5 tels que définis au Tableau 1.
22. Une composition comprenant un agent lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 conjointement avec un solvant inerte aux métaux alcalins.
23. Composition selon la revendication 22, dans laquelle le solvant est choisi
10 parmi les solvants hydrocarbonés, les solvants aromatiques et leurs mélanges.
24. Composition selon la revendication 23, dans laquelle le solvant est un système de solvants comprenant au moins un solvant aromatique et au moins un solvant hydrocarboné.
25. Composition selon la revendication 23 ou 24, dans laquelle le solvant
15 hydrocarboné est choisi parmi l'hexane et l'heptane.
26. Composition selon la revendication 23 ou 24, dans laquelle le solvant aromatique est le toluène.
27. Composition selon l'une quelconque des revendications 22 à 26, dans laquelle l'agent lubrifiant est présent à une concentration d'environ 0.001% à
20 environ 10% (poids/volume) par rapport au volume total de la composition.
28. Composition selon la revendication 27, dans laquelle l'agent lubrifiant est présent à une concentration située dans l'intervalle d'environ 0.01% à environ 5% (poids/volume) par rapport au volume total de la composition.
29. Un film de métal alcalin ayant une première et une deuxième surfaces, et
25 comprenant sur au moins l'une des première et deuxième surfaces, une mince couche de l'agent lubrifiant tel que défini dans l'une quelconque des

revendications 1 à 21 ou de la composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 22 à 28.

30. Film de métal alcalin selon la revendication 29, ayant une épaisseur située dans l'intervalle d'environ 5 μm à environ 50 μm .

5 31. Film de métal alcalin selon la revendication 29 ou 30, dans lequel ledit métal alcalin est choisi parmi le lithium, les alliages de lithium, le sodium, et les alliages de sodium.

32. Film de métal alcalin selon la revendication 31, dans lequel le métal alcalin est du lithium ayant une pureté d'au moins 99% en poids, ou un alliage de lithium
10 comprenant moins de 3000 ppm d'impuretés en poids.

33. Film de métal alcalin selon l'une quelconque des revendications 29 à 32, comprenant une couche de passivation sur au moins l'une de ses première et deuxième surfaces.

34. Film de métal alcalin selon la revendication 33, comprenant une couche
15 de passivation sur ses première et deuxième surfaces.

35. Film de métal alcalin selon la revendication 33 ou 34, dans lequel la couche de passivation est d'une épaisseur de 100 Å ou moins, ou de 50 Å ou moins.

36. Film de métal alcalin selon l'une quelconque des revendications 33 à 35,
20 dans lequel ledit métal alcalin est le lithium ou un alliage de lithium et la couche de passivation comprend du Li_2O , du Li_2CO_3 , du LiOH ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

37. Un procédé pour la production d'un film de métal alcalin, le procédé comprenant les étapes de:

25 a) application d'une composition selon l'une quelconque des revendications 22 à 28 sur au moins l'une des première et deuxième

surfaces d'un feuillard de métal alcalin afin d'obtenir un feuillard de métal alcalin lubrifié; et

b) laminage du feuillard de métal alcalin lubrifié obtenu à l'étape (a) entre au moins deux rouleaux pour produire un film de métal alcalin.

5 38. Procédé selon la revendication 37, lequel est accompli sous atmosphère d'air essentiellement sec.

39. Procédé selon la revendication 37 ou 38, lequel est accompli dans une chambre anhydre ou à humidité contrôlée avec un point de rosée situé entre -45 et -55°C, pour 0.7 to 2.2% d'humidité relative.

10 40. Procédé selon la revendication 39, dans lequel la chambre anhydre ou à humidité contrôlée avec un point de rosée d'environ -50°C pour une humidité relative d'environ 1.3%.

41. Procédé selon l'une quelconque des revendications 37 à 40, lequel comprend, en outre, une étape d'obtention du feuillard de métal alcalin, utilisé à
15 l'étape (a), par extrusion d'un lingot ou d'une tige de métal alcalin.

42. Procédé selon l'une quelconque des revendications 37 à 41, dans lequel l'étape (a) s'effectue par l'application de la composition sur le feuillard à l'entrée des rouleaux et/ou par enduction préalable des rouleaux de laminage avec ou sans ajout additionnel de composition directement sur le feuillard avant l'étape
20 (b).

43. Film de métal alcalin produit par un procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 37 à 42.

44. Film de métal alcalin selon la revendication 43, ayant une épaisseur située dans l'intervalle d'environ 5 µm à environ 50 µm.

45. Film de métal alcalin selon la revendication 43 ou 44, dans lequel ledit métal alcalin est choisi parmi le lithium, les alliages de lithium, le sodium, et les alliages de sodium.

46. Film de métal alcalin selon la revendication 45, dans lequel le métal alcalin
5 est du lithium ayant une pureté d'au moins 99% en poids, ou un alliage de lithium comprenant moins de 3000 ppm d'impuretés en poids.

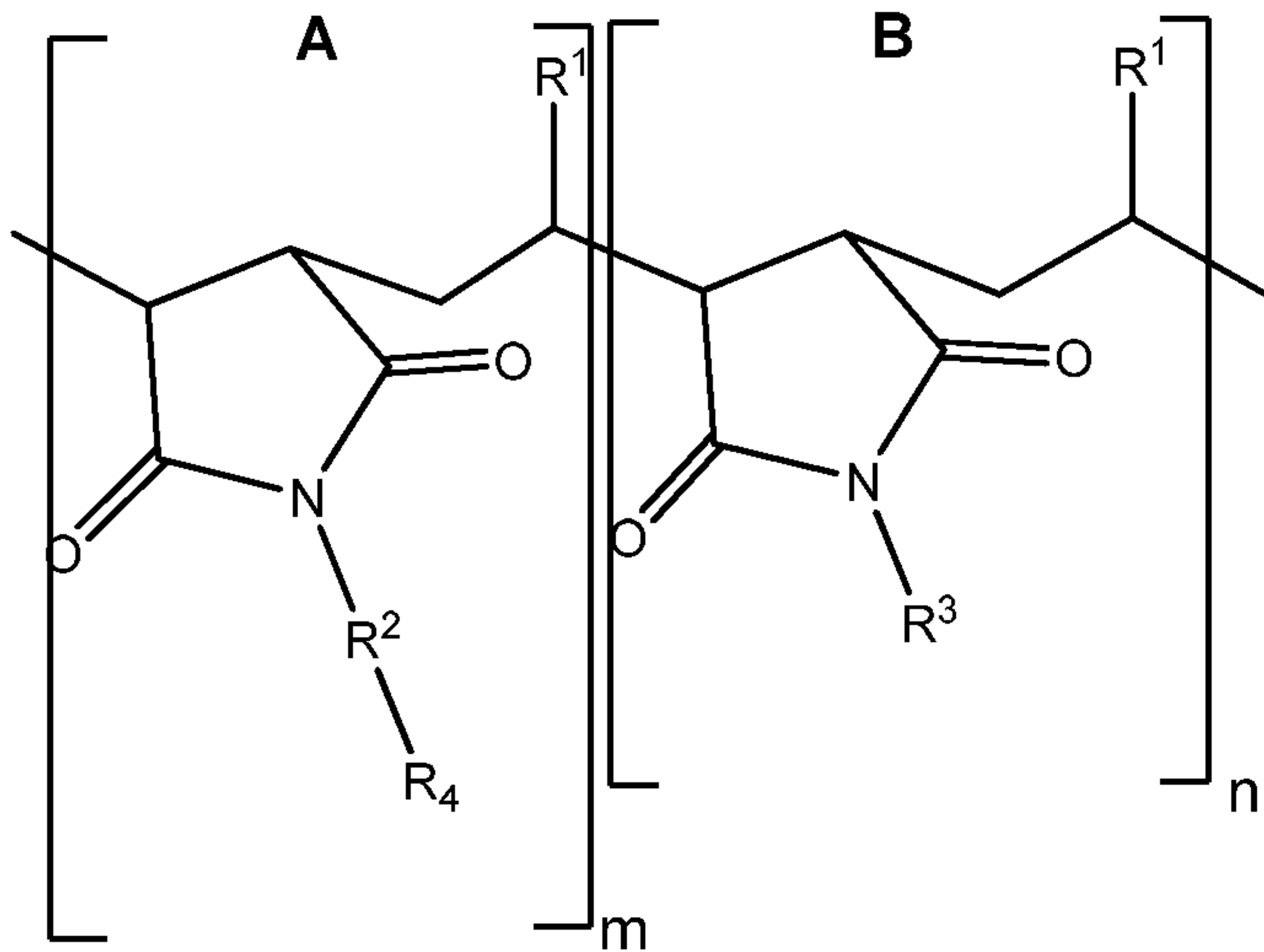
47. Film de métal alcalin selon l'une quelconque des revendications 43 à 46, comprenant une couche de passivation stable et uniforme sur au moins l'une de ses première et deuxième surfaces.

10 48. Film de métal alcalin selon la revendication 47, comprenant une couche de passivation sur ses première et deuxième surfaces.

49. Film de métal alcalin selon la revendication 47 ou 48, dans lequel la couche de passivation est d'une épaisseur de 100 Å ou moins, ou de 50 Å ou moins.

15 50. Film de métal alcalin selon l'une quelconque des revendications 47 à 49, dans lequel ledit métal alcalin est le lithium ou un alliage de lithium et la couche de passivation comprend du Li_2O , du Li_2CO_3 , du LiOH ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

20 51. Électrode comprenant un film de métal alcalin tel que défini dans l'une quelconque des revendications 29 à 36 et 43 à 50.



Formule I