

CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **715 305 A2**

(51) Int. Cl.: **H01M** **2/02** (2006.01)
H01M **2/08** (2006.01)
C09J **5/02** (2006.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 01065/18

(22) Date de dépôt: 07.09.2018

(43) Demande publiée: 13.03.2020

(71) Requérant:
The Swatch Group Research and Development Ltd.,
Rue des Sors 3
2074 Marin (CH)

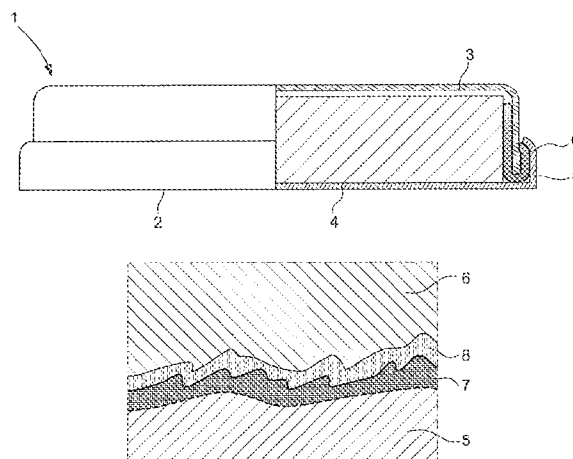
(72) Inventeur(s):
Olga Reinauer, 2000 Neuchâtel (CH)

(74) Mandataire:
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA,
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **Pile, en particulier pile bouton, et son procédé de fabrication.**

(57) La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'une pile, en particulier d'une pile bouton (1), comprenant un boîtier (2) muni d'un récipient (4) et d'un couvercle (3), et un joint (5) polymère, notamment en polypropylène, comprimé et collé entre le récipient (4) et le couvercle (3). Le procédé comporte successivement:

- une étape d'implantation d'une couche silicatisée (7) par sablage réactif sur tout ou partie de la surface du joint (5),
- une étape d'apport d'une couche de colle (6) sur la surface du joint (5) comprenant la couche silicatisée (7) et/ou surtout ou partie de la surface du récipient (4) et de la surface du couvercle (3) destinées à être accolées au joint (5),
- une étape d'assemblage du boîtier (2) avec le joint (5) positionné par compression et collage au moyen de ladite couche de colle (6) entre le récipient (4) et le couvercle (3).



Description

Domaine technique

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication de piles et, en particulier, de piles boutons. Elle se rapporte également à la pile issue du procédé de fabrication susmentionné.

Arrière-plan technologique

[0002] Les piles boutons comportent généralement un boîtier muni d'un récipient et d'un couvercle formant respectivement les pôles positif et négatif de la pile. De manière conventionnelle, les piles boutons sont scellées avec un joint polymère positionné par compression entre le récipient et le couvercle. Ce joint polymère assure l'isolation galvanique entre les pôles et forme une barrière entre l'électrolyte contenue à l'intérieur de la pile et l'environnement extérieur. Cette barrière n'est cependant pas complètement étanche. Dans certaines conditions, par ex. d'humidité excessive, l'humidité peut rentrer à l'intérieur de la pile par l'interface entre le joint et le boîtier. Cela conduit au vieillissement prématuré de la pile et dès lors à une diminution de la durée de vie de la pile.

[0003] Il existe des solutions pour améliorer l'adhésion du joint au boîtier de la pile. Une solution consiste à enduire de colle le joint pour qu'il colle aux surfaces respectives du récipient et du couvercle contre lesquelles il est pressé. Cependant, l'adhésion entre le joint et la colle n'est souvent pas suffisante pour empêcher une circulation de fluide entre l'intérieur et l'extérieur de la pile. Dans le cadre de la présente invention, on a remarqué que le problème majeur ne découlait pas d'une mauvaise adhérence de la colle au métal formant le boîtier, comme la personne du métier aurait pu le penser a priori, mais plutôt d'une mauvaise adhérence au niveau de l'interface entre la colle et le joint. En effet, certains polymères tels que le polypropylène, dont l'usage est très répandu pour les joints incorporés dans les piles, ont de faibles énergies de surface qui ne permettent pas une adhésion correcte de la colle sur le joint.

[0004] De manière générale, il a été proposé d'augmenter l'énergie de surface et donc la mouillabilité de ces polymères par un traitement plasma ou corona. Ces traitements présentent cependant certains désavantages. Le traitement corona a pour désavantage d'être peu durable. En effet, la surface traitée perd ses propriétés améliorées d'adhésion sur une échelle de temps de l'ordre de 24 heures. Il est dès lors nécessaire de traiter et coller le polymère dans la foulée sans quoi l'adhésion de la colle sur le polymère ne sera pas suffisante. Le traitement plasma quant à lui nécessite un équipement coûteux sous une atmosphère spéciale (vide, argon ou oxygène). Par ailleurs, lors de la mise à l'air, la surface traitée perd également une partie de ses caractéristiques.

[0005] On remarque ainsi, à ce jour, que, malgré les efforts de recherche, aucune solution pleinement satisfaisante n'a permis de solutionner le problème de l'étanchéité des piles de manière simple et peu coûteuse.

Résumé de l'invention

[0006] La présente invention propose un nouveau procédé de fabrication de piles permettant d'améliorer l'étanchéité des piles et, plus spécifiquement, des piles boutons comportant un joint polymère collé.

[0007] A cet effet, le procédé de fabrication selon l'invention inclut, avant l'étape d'apport de la couche de colle, une étape consistant à implanter par sablage réactif sur au moins une partie de la surface du joint une couche silicatée. Ce traitement de silicatisation permet d'augmenter l'énergie de surface du joint et par là-même la mouillabilité de la colle sur le joint. Il s'ensuit une meilleure adhésion de la colle sur le joint, résultant sur le produit final en une meilleure étanchéité de la pile. Par rapport aux traitements corona ou plasma, le sablage réactif offre de manière durable des propriétés de mouillabilité améliorées à la surface traitée, aucune modification significative de la mouillabilité n'étant observée après un mois de vieillissement. Par ailleurs, le sablage réactif présente pour autre avantage de pouvoir être réalisé à l'air sans équipement coûteux.

[0008] Selon une variante avantageuse du procédé selon l'invention, le procédé de fabrication inclut en outre, entre les étapes d'implantation de la couche silicatée et de dépôt de la couche de la colle, une étape de dépôt d'un promoteur d'adhésion. Le promoteur d'adhésion comprend des silanes qui forment une liaison chimique avec la couche silicatée, et d'autres fonctions chimiques sélectionnées en fonction de la colle pour réagir spécifiquement avec la colle déposée. Il se crée ainsi une liaison chimique durable entre les surfaces d'assemblage du boîtier et la colle agencée entre ces surfaces, permettant d'assurer une liaison forte et l'étanchéité de la pile.

[0009] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront dans la description suivante de modes de réalisation préférés, présentés à titre d'exemple non limitatif en référence aux dessins annexés.

Brève description des figures

[0010]

La fig. 1 représente une vue en demi-coupe d'une pile bouton avec un boîtier muni d'un couvercle et d'un récipient scellés à l'aide d'un joint polymère traité et collé selon le procédé de fabrication de l'invention.

- La fig. 2 représente schématiquement les différentes couches implantées ou déposées avec le procédé selon l'invention à la surface du joint polymère.
- La fig. 3 est un graphique représentant l'énergie de surface d'une plaquette en polypropylène, respectivement en l'absence d'un traitement de surface (Réf.), après un sablage réactif selon l'invention suivi (Silic. + Promo.) ou pas (Silic.) d'un traitement de fonctionnalisation, après un sablage conventionnel suivi (Sabl. + Promo.) ou pas (Sabl.) d'un traitement de fonctionnalisation.
- La fig. 4 est un graphique représentant la résistance interne des piles pendant la décharge après des traitements de vieillissement de respectivement 18 semaines à 40 °C sous 90% d'humidité résiduelle et 18 semaines avec des cycles thermiques oscillant entre -10 et +60 °C. Les résultats sont présentés pour des piles comprenant un joint silicatisé et fonctionnalisé selon l'invention (Silic. + Promo.) et des piles comprenant un joint standard (Réf.).

Description détaillée de l'invention

[0011] La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'une pile. Elle se rapporte plus particulièrement aux étapes mises en œuvre pour assurer un assemblage étanche entre le récipient et le couvercle du boîtier de la pile. La présente invention se rapporte également à la pile, et notamment à la pile bouton, issue de ce procédé de fabrication.

[0012] La pile bouton 1 représentée à la fig. 1 comporte un boîtier 2 composé d'un couvercle 3 et d'un récipient 4 formant respectivement les pôles négatif et positif de la pile. De manière conventionnelle, le boîtier 2 comporte un joint polymère 5 positionné par compression entre le couvercle 3 et le récipient 4. Ce joint polymère est préférentiellement en polypropylène, mais il peut également être en polyéthylène, en copolymères de polyéthylène et de polypropylène, ou encore réalisé dans d'autres résines thermoplastiques à base de polyoléfinés. Il est collé sur le couvercle 3 et le récipient 4 avec une couche de colle 6 s'étendant, de préférence, sur toute la surface du joint 5.

[0013] Selon l'invention, lors du procédé de fabrication, une partie ou, de préférence, toute la surface du joint a été, préalablement au collage, traitée par sablage réactif et optionnellement fonctionnalisée pour améliorer l'adhésion entre le joint et la couche de colle et, par là-même, l'étanchéité du boîtier de pile. Selon la variante de la fig. 1, toute la surface du joint 5 est soumise au traitement de silicatisation et optionnellement fonctionnalisée. Selon une autre variante, il est également envisageable de ne traiter que les faces du joint destinées à être accolées avec le récipient et le couvercle dans la partie inférieure du boîtier, c.à.d. là où la fermeture du boîtier est réalisée. Pour d'autres configurations de piles, cette zone de fermeture peut se trouver dans la partie supérieure du boîtier; auquel cas, c'est cette zone dans la partie supérieure du boîtier qui sera préférentiellement traitée.

[0014] Comme schématisé à la fig. 2, la surface du joint 5 est d'abord soumise à un sablage réactif, nommé aussi silicatisation, qui consiste à sabler la surface avec des particules d'alumine enrobées avec du dioxyde de silicium, aussi appelé silice. Typiquement, les particules ont une taille moyenne comprise entre 10 µm et 100 µm, et, de préférence, entre 20 µm et 40 µm. Le sablage réactif augmente la rugosité et permet de déposer une couche silicatisée 7. Cette couche se présente sous forme d'une couche dense comprenant des particules implantées dans le joint sur une certaine épaisseur en surface de ce dernier. On observe que la couche est plutôt discontinue et formée de particules individuelles solidement ancrées à la surface du joint 5 traitée. Les particules pénètrent la surface du joint sur typiquement une épaisseur moyenne inférieure ou sensiblement égale à 50 µm.

[0015] Comme démontré ci-après avec des exemples, le traitement de silicatisation permet d'augmenter significativement l'énergie de surface du joint polymère et, par là-même, la mouillabilité de la colle sur le joint. Ce traitement de silicatisation est réalisé sous des conditions de pression et de temps qui peuvent être aisément déterminées par l'homme de métier en fonction de l'équipement de sablage à sa disposition.

[0016] Optionnellement, après le sablage réactif, un promoteur d'adhésion 8, qu'on peut aussi qualifier d'agent de couplage chimique et de fonctionnalisation, est déposé sur la couche silicatisée 7 ancrée à la surface du joint 5. Avantageusement, le promoteur d'adhésion comprend des silanes dont les fonctions alkoxyl sont destinées à former une liaison chimique avec la couche silicatisée. Il comprend en outre d'autres groupements fonctionnels organiques tels que, par exemples, des acrylates, aminés, époxy, alkyl, acetoxy, aryl, glycol, mercapto, methacryl, vinyl, etc., destinés à se lier avec la colle via une ou plusieurs liaisons choisies parmi les liaisons fortes du type liaisons ioniques ou covalentes et parmi des interactions faibles de type interactions de Van der Waals, liaisons hydrogène, etc. La fonctionnalité doit être sélectionnée pour être adaptée à la colle choisie. Ainsi, par exemple, un promoteur d'adhésion comprenant des groupes acrylates est privilégié lorsque la colle est une colle acrylate. Un promoteur d'adhésion comprenant des groupes aminés est par contre privilégié lorsque la colle est une colle époxy. Le promoteur d'adhésion ainsi que la colle sont également choisis en fonction de leur compatibilité chimique avec les matières utilisées à l'intérieur et à l'extérieur à la pile.

[0017] Finalement, la couche de colle 6 est déposée sur la surface du joint 5 préalablement traitée et/ou sur la surface du boîtier destinée à être accolée au joint. On a déjà cité les colles acrylate ou époxy mais d'autres colles peuvent être utilisées, notamment une colle polyuréthane pour n'en citer qu'une. Préférentiellement, il s'agit de colles liquides permettant d'enduire le joint par trempage suivi d'un séchage.

[0018] In fine, la mouillabilité de la colle sur la surface traitée par sablage réactif et éventuellement fonctionnalisée est améliorée. Il s'ensuit que l'adhésion entre le joint et la colle est améliorée. En présence d'un promoteur d'adhésion, l'ancrage de la couche silicatée dans le joint combiné, d'une part, aux liaisons chimiques entre la couche silicatée et le promoteur d'adhésion et, d'autre part, aux interactions entre le promoteur d'adhésion et la colle crée une liaison forte et durable entre la colle et le joint.

[0019] Par ailleurs, on précisera que la présente invention n'exclut pas de traiter également les surfaces du boîtier destinées à être accolées au joint. Ces dernières peuvent être soumises à un traitement de silicatation et de fonctionnalisation ou uniquement à un traitement de silicatation ou de fonctionnalisation.

[0020] Les avantages du procédé selon l'invention sont maintenant illustrés au travers des exemples non limitatifs décrits ci-après.

Exemples

[0021] L'effet de la silicatation sur l'énergie de surface d'un joint en polypropylène a été déterminé à l'aide de mesures d'angle de contact. L'effet de la silicatation et de la fonctionnalisation sur la dégradation des composants de la pile a également été déterminé.

Effet de la silicatation sur l'énergie de surface du polymère (fig. 3)

[0022] Les calculs de l'énergie de surface d'un polypropylène (PP) commercial de Sigma-Alrich ont été faits selon la méthode de Owens, Wendt, Rebel & Kàble (OWRK) sur base des mesures d'angles de contact de deux liquides (eau et diiodométhane) sur le PP. Cinq échantillons ont été préparés:

- Un échantillon de référence en PP, indiqué Réf. à la fig. 3;
- Deux exemples comparatifs avec un échantillon en PP ayant été soumis à un sablage standard, indiqué Sabl., et un échantillon en PP ayant été soumis à ce même sablage standard suivi d'une fonctionnalisation avec un promoteur d'adhésion, indiqué Sabl. + Promo.;
- Deux exemples selon l'invention avec un échantillon en PP ayant été soumis à une silicatation (échantillon Silic.) et avec un échantillon en PP ayant été soumis à une silicatation suivie d'une fonctionnalisation (échantillon Silic. + Promo.) avec le même promoteur d'adhésion que l'exemple comparatif.

[0023] Le sablage réactif a été réalisé avec une microsableuse CoJet Prep™ en utilisant le sable CoJet Sand™ de 3M™ ESPE™ ayant une taille moyenne de particules de 30 µm sous une pression de 5 bar. Les essais comparatifs de sablage conventionnel, c.à.d. de sablage ayant pour objet de créer une rugosité mais sans implantation d'une couche silicatée, ont été réalisés avec du sable présentant une taille moyenne de particules semblable de 36.5 µm (sable F280). Le promoteur d'adhésion utilisé pour les essais comporte des groupes silanes et aminés (Asusil de The Swatch Group R&D, division Polymers).

[0024] Les résultats de la fig. 3 montrent que la silicatation seule ou combinée au promoteur d'adhésion augmente de manière significative l'énergie de surface avec des valeurs multipliées par 3 par rapport à l'échantillon de référence. Les résultats montrent également que l'augmentation de la rugosité par un sablage standard sans implantation d'une couche silicatée et sans dépôt ultérieur d'un promoteur d'adhésion n'a pas d'incidence sur l'énergie de surface. On peut en conclure que la couche silicatée implantée par sablage réactif permet d'améliorer la mouillabilité de la surface en polypropylène avec pour conséquence une meilleure répartition de la colle sur le joint et au final une meilleure étanchéité entre les parties du boîtier assemblées par collage. Par ailleurs, des mesures d'angles de contact effectuées un mois après le sablage réactif de la surface en polypropylène ont montré que le sablage réactif améliore durablement la mouillabilité de la surface.

Effet de la silicatation et de la fonctionnalisation sur le vieillissement des piles (fig. 4)

[0025] Des tests de vieillissement ont été réalisés sur deux lots de piles lithium primaires de format CR 2450N assemblées avec un joint en PP. Un lot contenait un joint soumis sur toute sa surface à un traitement de silicatation suivi d'un traitement avec un promoteur d'adhésion sur le joint et sur le boîtier, les conditions de silicatation et le promoteur d'adhésion étant les mêmes que pour les essais portant sur l'énergie de surface. Un autre lot contenait un joint standard en PP non silicaté. Pour les deux lots, le joint a été collé au boîtier en acier avec une colle liquide époxy. Les piles, entre 6 et 13 par lot, ont été placées dans des enceintes climatiques pendant 18 semaines avec plusieurs piles de chaque lot par enceinte. Des tests ont été réalisés dans une enceinte à une température de 40 °C avec 90% d'humidité résiduelle. D'autres tests ont été réalisés dans une enceinte avec des cycles thermiques oscillant entre -10 et +60 °C sous humidité ambiante. Les résistances internes qui indiquent la dégradation des composants de la pile ont été mesurées pendant la décharge à la fin des tests de vieillissement. La moyenne des mesures par lot est présentée à la fig. 4. Les résultats montrent que le traitement de silicatation et de fonctionnalisation (Silic. + Promo.) du joint diminue la résistance interne des piles après le vieillissement d'environ 25% par rapport à une pile comprenant un joint standard (Réf.). On peut en déduire que l'étanchéité de la pile est améliorée grâce à ce traitement, ce qui permet d'augmenter sa durée de vie.

Légende des figures

[0026]

- (1) Pile bouton
- (2) Boîtier
- (3) Couvercle
- (4) Récipient
- (5) Joint polymère
- (6) Couche de colle
- (7) Couche silicatisée
- (8) Couche du promoteur d'adhésion
- Réf.: Référence
- Sabl.: Sablage conventionnel
- Silic.: Silicatisation
- Promo.: Promoteur

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une pile, en particulier d'une pile bouton (1), comprenant:
 - un boîtier (2) muni d'un récipient (4) et d'un couvercle (3),
 - un joint (5) polymère, notamment en polypropylène, comprimé et collé entre le récipient (4) et le couvercle (3) pour assurer l'étanchéité du boîtier (2) et l'isolation galvanique entre le récipient (4) et le couvercle (3);
 ledit procédé étant caractérisé qu'en ce qu'il comporte successivement:
 - une étape d'implantation par sablage réactif sur tout ou partie de la surface du joint (5) de particules d'alumine enrobées de silice pour former sur tout ou partie de ladite surface du joint (5) une couche silicatisée (7),
 - une étape d'apport d'une couche de colle (6) sur la surface du joint (5) comprenant la couche silicatisée (7) et/ou surtout ou partie de la surface du récipient (4) et de la surface du couvercle (3) destinées à être accolées au joint (5),
 - une étape d'assemblage du boîtier (2) avec le joint (5) positionné par compression et collage au moyen de ladite couche de colle (6) entre le récipient (4) et le couvercle (3).
2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte en outre, entre l'étape d'implantation d'une couche silicatisée (7) et l'étape d'apport d'une couche de colle (6), une étape de dépôt d'une couche d'un promoteur d'adhésion (8) comprenant des groupes silanes se liant chimiquement avec la couche silicatisée (7).
3. Procédé de fabrication selon la revendication 2, caractérisé en ce que le promoteur d'adhésion (8) comporte en outre des groupes fonctionnels destinés à se lier avec ladite couche de colle (6) via une ou plusieurs liaisons sélectionnées notamment parmi les interactions de type ionique ou covalente et des interactions intermoléculaires faibles telles que les forces de Van der Waals ou les liaisons hydrogène.
4. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de colle (6) est liquide lors de l'étape d'apport.
5. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de colle (6) est formée d'une colle époxy, acrylate ou polyuréthane.
6. Procédé de fabrication selon la revendication 5, caractérisé en ce que le promoteur d'adhésion (8) comprend des groupes fonctionnels acrylates et est utilisé en combinaison avec la colle acrylate.
7. Procédé de fabrication selon la revendication 5, caractérisé en ce que le promoteur d'adhésion (8) comprend des groupes fonctionnels aminés et est utilisé en combinaison avec la colle époxy.
8. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape d'implantation d'une couche silicatisée (7) est réalisée par sablage réactif avec des particules d'alumine enrobées de silice ayant une taille moyenne comprise entre 10 µm et 100 µm et, de préférence, entre 20 µm et 40 µm.
9. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que tout ou partie de la surface du récipient (4) et de la surface du couvercle (3) destinées à être accolées au joint (5) est également soumise à un sablage réactif avec des particules d'alumine enrobées de silice avant l'étape d'apport de la couche de colle (6).

10. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisé en ce que tout ou partie de la surface du récipient (4) et de la surface du couvercle (3) destinées à être accolées au joint (5) est également soumise à une étape de dépôt d'une couche d'un promoteur d'adhésion (8) avant l'étape d'apport de la couche de colle (6).
11. Pile, en particulier pile bouton (1), comprenant:
 - un boîtier (2) muni d'un récipient (4) et d'un couvercle (3),
 - un joint (5) polymère, notamment en polypropylène, comprimé et collé au moyen d'une couche de colle (6) entre le récipient (4) et le couvercle (3) pour assurer l'étanchéité du boîtier (2) et l'isolation galvanique entre le récipient (4) et le couvercle (3);ladite pile étant caractérisée en ce que le joint (5) comprend une couche silicatée (7) implantée sur tout ou partie de sa surface, ladite couche silicatée (7) permettant d'améliorer l'adhésion entre le joint (5) et la couche de colle (6).
12. Pile selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'une couche d'un promoteur d'adhésion (8) est intercalée entre la couche silicatée (7) et la couche de colle (6) pour lier chimiquement la couche silicatée (7) avec la couche de colle (6).
13. Pile selon la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que la couche silicatée (7) est formée d'une couche de particules d'alumine enrobées de silice implantées sur tout ou partie de la surface du joint (5) sur une épaisseur moyenne inférieure ou sensiblement égale à 50 µm.
14. Pile selon la revendication 13, caractérisée en ce que ladite couche silicatée (7) est discontinue.

Fig. 1

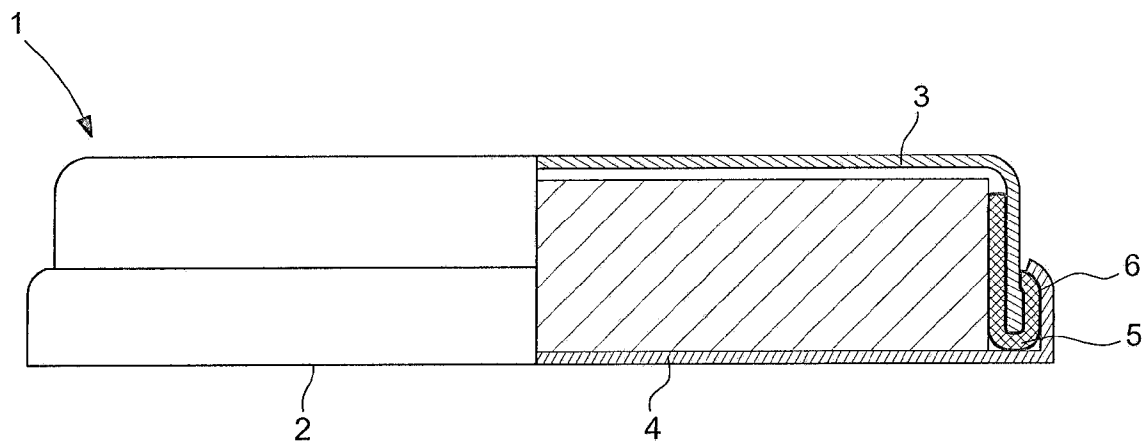


Fig. 2

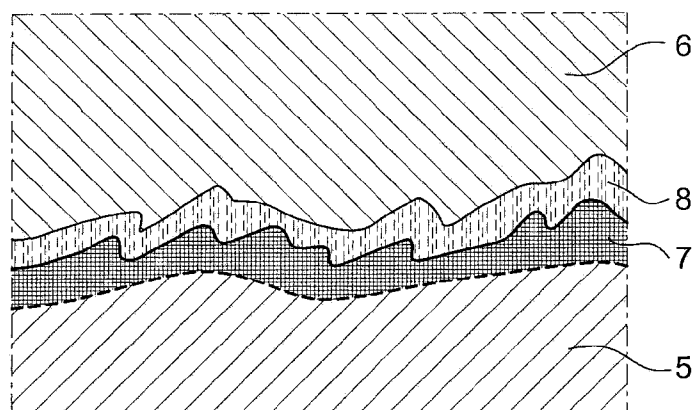


Fig. 3

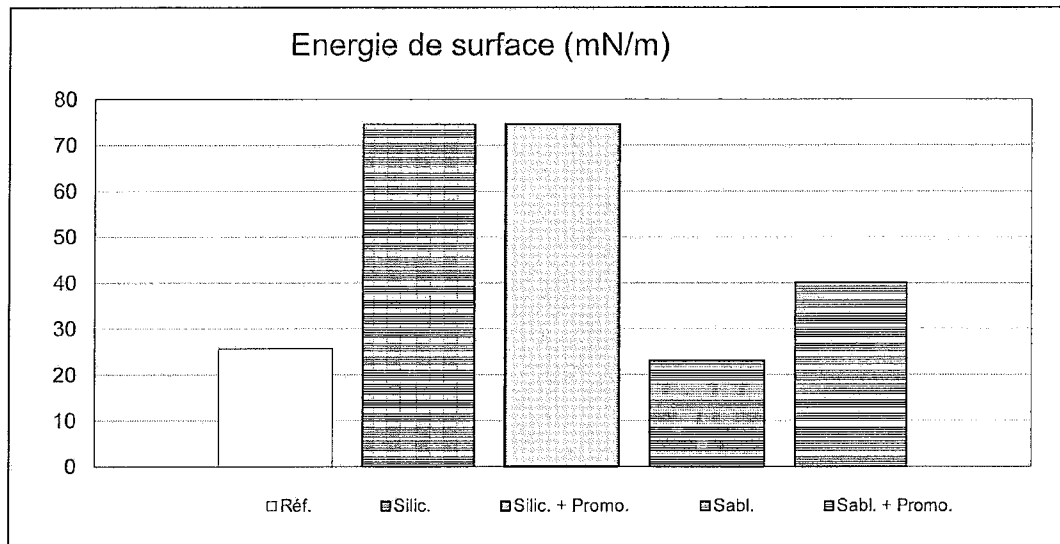


Fig. 4

