

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 147 280

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

23 03179

⑤① Int Cl⁸ : C 08 G 18/72 (2023.01), C 08 G 18/48, 18/32, 18/10,
C 08 L 75/04, H 01 M 4/62

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 31.03.23.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 04.10.24 Bulletin 24/40.

⑤⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COATEX Société par Action Simplifiée
— FR.

⑦② Inventeur(s) : BALDIN Antoine, MICHAUD
Guillaume, ROBIN Gaël et SUAUE Jean-Marc.

⑦③ Titulaire(s) : COATEX Société par Action Simplifiée.

⑧④ **COMPOSITION DE POLYURÉTHANES.**

⑧⑤ L'invention concerne une composition préparée de ma-
nière discontinue par une réaction de polymérisation d'un

composé diisocyanate et d'un composé polyhydroxylé, suivie de la réaction de terminaison du prépolymère de ces com-

posés avec un monoalcool. Cette composition comprend
majoritairement des polymères uréthanes comprenant stric-
tement plus de 3 résidus du composé polyhydroxylé. L'in-
vention concerne également l'utilisation de cette
composition de polyuréthanes pour lier des matériaux actifs
d'électrode sur un substrat métallique.

FR 3 147 280 - A1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION DE POLYURÉTHANES

- [0001] L'invention concerne une composition préparée de manière discontinue par une réaction de polymérisation d'un composé diisocyanate et d'un composé polyhydroxylé, suivie de la réaction de terminaison du prépolymère de ces composés avec un monoalcool. Cette composition comprend majoritairement des polymères uréthanes comprenant strictement plus de 3 résidus du composé polyhydroxylé. L'invention concerne également l'utilisation de cette composition de polyuréthanes pour lier des matériaux actifs d'électrode sur un substrat métallique.
- [0002] Les polyuréthanes ou polymères à fonctions uréthane sont largement utilisés dans de nombreux domaines techniques pouvant mettre en œuvre différents types de mousses, rigides ou flexibles par exemples, ou bien encore dans les domaines des adhésifs, du couchage, des élastomères, des liants, de l'étanchéité, des semelles, ou des laques.
- [0003] La préparation de polyuréthanes met en œuvre deux réactifs essentiels pour former la chaîne polymérique. Les motifs ou résidus de ces réactifs sont finalement présents au sein de la structure du polymère obtenu. Les extrémités de la chaîne polymérique peuvent être obtenues au moyen d'un troisième réactif. Les extrémités du polymère peuvent notamment être formées de groupements hydrophobes, en particulier des groupements alkyls ou alkylènes, souvent issus d'un monoalcool, tandis que la chaîne polymérique a pour origine un composé polyhydroxylé, notamment un polyalkylène glycol, combiné à un monomère polyisocyanate, notamment un composé diisocyanate.
- [0004] La préparation de ces polyuréthanes est réalisée par polymérisation par étapes selon un mécanisme d'étapes indépendantes qui repose sur la réactivité de groupes fonctionnels qui réagissent ensemble pour former un nouveau groupe qui liera chimiquement les bouts de chaînes respectifs par des polyadditions. Les monomères au moins bifonctionnels, notamment les diisocyanates et les diols, réagissent et forment des prépolymères pouvant ensuite réagir avec un composé porteur du groupement terminal, par exemple un monoalcool. Le contrôle des conditions des réactions de préparation du prépolymère puis de réaction du monoalcool est important et doit permettre d'obtenir des polymères uréthanes aux propriétés adaptées aux différents domaines d'utilisation.
- [0005] En particulier, il est utile de pouvoir contrôler les quantités respectives des différents polymères uréthanes résultant de ces méthodes de préparation, en particulier de pouvoir favoriser l'obtention de certains polyuréthanes, notamment en fonction de la proportion élevée de résidus de diol présents au sein du polymère.
- [0006] Il est également très utile de pouvoir contrôler l'obtention de polymères uréthanes

comprenant une quantité relative de fonctions uréthanes élevée par rapport à la masse moléculaire du polyuréthane obtenu. La densité en fonctions uréthanes du polymère peut donc être augmentée.

- [0007] Le monomère polyisocyanate comprenant une chaîne hydrocarbonée, le polymère uréthane peut alors également comprendre une importante proportion de résidus hydrocarbonés au sein de la chaîne polymérique.
- [0008] Outre les avantages directement liés à leur préparation, notamment en termes de rendement ou d'orientation vers les polymères uréthanes préférés, un meilleur contrôle des conditions de préparation des polyuréthanes doit également permettre de favoriser les propriétés recherchées, notamment en fonction du domaine d'utilisation.
- [0009] Par exemple, pour la préparation de batteries secondaires, on connaît des compositions d'électrode qui comprennent généralement du carbone ou un métal sous forme de particules associées à une composition liante. Cette composition liante doit pouvoir lier efficacement le carbone ou le métal à un substrat pour former une électrode. Les compositions liantes les plus courantes comprennent un polymère styrène-butadiène pour les compositions d'anode ou un polyfluorure de vinylidène pour les compositions de cathode, et permettent de fixer les particules actives sur un substrat métallique. Le pouvoir liant, la résistance mécanique ou la résistance électrochimique sont particulièrement recherchés tant lors de la fabrication que lors de l'utilisation d'une électrode. En effet, la qualité du revêtement de composition d'électrode appliqué sur le substrat métallique est essentielle à l'efficacité optimale de l'électrode ainsi qu'à sa durabilité maximale.
- [0010] Une application aisée et homogène des compositions d'électrode est nécessaire afin d'obtenir une couche homogène et de limiter ou d'éviter les défauts à la surface de l'électrode, afin d'aboutir à une couche conductrice homogène et particulièrement efficace. Généralement, les compositions liantes comprennent également différents additifs comme des agents épaississants, des agents dispersants, par exemple un dérivé de cellulose. Les dérivés de cellulose les plus fréquents sont la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxyméthylcellulose.
- [0011] Fréquemment, les compositions d'anode comprennent du silicium afin d'augmenter la capacité des anodes préparées. Lors des cycles de charge-décharge des batteries contenant ces anodes, il est habituel de constater une déformation pouvant conduire à une altération irréversible de l'anode, en particulier du fait de l'augmentation de volume du silicium. La tolérance à la déformation est donc également une propriété recherchée.
- [0012] Par ailleurs, le nombre d'ingrédients utilisés lors de la préparation des compositions d'électrode devrait pouvoir être diminué. La compatibilité des différents ingrédients des compositions d'électrode est également un facteur important lors de la préparation

des compositions d'électrode ainsi qu'au moment de préparer les électrodes au moyen de ces compositions.

- [0013] Le comportement thixotropique ou le comportement rhéologique dans le temps d'une composition aqueuse d'électrode doit donc être contrôlé du mieux possible.
- [0014] Il est également avantageux de disposer de compositions d'électrode polyvalentes et qui conservent leurs propriétés rhéologiques lorsque leurs conditions d'utilisation diffèrent.
- [0015] Une application aisée et homogène des compositions d'électrode est nécessaire afin d'obtenir une couche homogène et de limiter ou d'éviter les défauts à la surface de l'électrode, afin d'aboutir à une couche conductrice homogène et particulièrement efficace. Le nivellement de surface, la restructuration et le comportement d'écoulement d'une composition aqueuse d'électrode doivent être bien maîtrisés.
- [0016] Il est donc indispensable de pouvoir disposer de compositions d'électrode dont la rhéologie est très bien contrôlée. En effet, outre les difficultés d'application, une viscosité excessive entraîne généralement de nombreux défauts de la couche déposée à la surface de l'électrode. Une viscosité insuffisante conduit aux mêmes types de problème et entraîne également des écoulements incontrôlés de la composition d'électrode lors de son application.
- [0017] Les compositions d'électrode doivent également être stables et homogènes lors de leur préparation, de leur stockage ou de leur application. Sédimentation, formation d'agglomérats ou d'agréats, séparation des ingrédients doivent donc être limitées ou évitées.
- [0018] Fréquemment, les compositions d'anode comprennent du silicium afin d'augmenter la capacité des anodes préparées. Lors des cycles de charge-décharge des batteries contenant ces anodes, il est habituel de constater une déformation pouvant conduire à une altération irréversible de l'anode, en particulier du fait de l'augmentation de volume du silicium. La tolérance à la déformation est donc également une propriété recherchée.
- [0019] La compatibilité des différents ingrédients des compositions d'électrode est également un facteur important lors de la préparation des compositions d'électrode ainsi qu'au moment de préparer des électrodes au moyen de ces compositions.
- [0020] Les compositions d'électrode de l'état de la technique ne sont pas toujours satisfaisantes. Il existe donc un besoin de disposer de compositions d'électrode qui permettent d'apporter des solutions à tout ou partie des problèmes des compositions d'électrode de l'état de la technique.
- [0021] Il existe également un besoin de pouvoir disposer de composition de polymères uréthanes et de leurs méthodes de préparation qui soient améliorées et qui permettent d'apporter des solutions à tout ou partie des problèmes des composition de polymères

uréthanes et de leurs méthodes de préparation de l'état de la technique.

[0022] Ainsi, l'invention fournit une composition non-aqueuse C comprenant des polymères uréthanes et préparée de manière discontinue

- par une réaction de polymérisation, en l'absence de composé monohydroxylé,
- d'au moins un composé diisocyanate (a),
- d'au moins un composé polyhydroxylé (b), suivie
- de la réaction de terminaison du prépolymère des composés (a) et (b) avec au moins un composé (c) de formule I :

[chem I]

HO-R

dans laquelle R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C₁-C₄₀-alkyl linéaire, un groupement C₁-C₄₀-alkyl ramifié, un groupement C₅-C₄₀-cycloalkyl, un groupement C₁-C₄₀-alkylene linéaire, un groupement C₁-C₄₀-alkylene ramifié, un groupement C₅-C₄₀-aryl et leurs combinaisons ;

[0023] dans laquelle les polymères uréthanes comprenant strictement plus de 3 résidus du composé (b) sont majoritaires en nombre mesuré par CES.

[0024] Lors de la préparation de composition C selon l'invention, les composés difonctionnels (a) et (b) réagissent, par addition des fonctions isocyanates du composés (a) et des fonctions hydroxyles du composé (b), pour former des prépolymères comprenant des résidus chimiques ou motifs chimiques issus de ces deux composés. Plusieurs composés (a) peuvent réagir avec plusieurs composés (b) pour former des prépolymères comprenant plusieurs fonctions uréthanes. La réaction de terminaison de ces prépolymères avec le composé (c) conduit à la présence de deux résidus du composé (c) dans les polymères uréthanes de la composition C selon l'invention.

[0025] Finalement pour 2 résidus du composé (c), les polymères uréthanes selon l'invention comprenant un nombre 2N de résidus du composé (b) comprennent un nombre N+1 de résidus hydrocarbonés du composé (a) et un nombre 2N+2 fonctions uréthanes. Selon l'invention, la valeur de N est supérieure à 3.

[0026] De manière préférée selon l'invention, les polymères uréthanes comprennent strictement plus de trois résidus du composé (b) représentent au moins 40 % en nombre, de préférence au moins 50 % en nombre ou au moins de 55 % en nombre, plus préférentiellement au moins 60 % en nombre ou au moins 65 % en nombre ou au moins 70 % en nombre, de l'ensemble des polymères uréthanes.

[0027] Selon l'invention, la répartition des entités polymériques présentes dans les polymères uréthanes de la composition C selon l'invention, notamment les proportions en nombre des résidus de composé (b) présents dans les polymères, est déterminée par

chromatographie d'exclusion stérique (CES) à haute performance, de préférence au moyen d'un chromatographe à exclusion stérique haute performance (« Acquity » Advanced Polymer Chromatography APC, « Waters ») avec détecteur réfractométrique et système de colonnes constitué de 3 colonnes en série Waters : Acquity APC XT 900 2,5 μ m 4,6 mm x 150 mm, « Acquity » APC XT 450 2,5 μ m 4,6 mm x 150 mm et Acquity APC XT 125 2,5 μ m 4,6 mm x 150 mm. Le solvant utilisé pour la phase mobile est le tétrahydrofurane (THF HPLC grade). L'étalonnage est réalisé avec des étalons de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de masse moléculaire allant jusqu'à 2 200 000 g/mol. Les échantillons de composition C selon l'invention étant solubilisés dans du THF.

- [0028] Également de manière préférée selon l'invention, les polymères uréthanes ont une masse molaire M_w , mesurée par CES, supérieure à 20 000 g/mol, de préférence supérieure à 30 000 g/mol, ou une masse molaire M_w inférieure à 500 000 g/mol, de préférence inférieure à 300 000 g/mol. De manière plus préférée selon l'invention, les polymères uréthanes ont une masse molaire M_w , mesurée par CES, allant de 20 000 g/mol à 500 000 g/mol, de préférence de 30 000 g/mol à 300 000 g/mol.
- [0029] Également de manière préférée selon l'invention, les polymères uréthanes ont un indice de polymolécularité I_p , mesuré par CES, inférieur à 4 ou inférieur à 3. De manière plus préférée selon l'invention, cet indice de polymolécularité est inférieur à 2. Également de manière préférée selon l'invention, les polymères uréthanes ont un indice de polymolécularité supérieur à 1,3.
- [0030] Selon l'invention, le poids ou masse moléculaire ainsi que l'indice de polymolécularité sont déterminés par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) ou en anglais *Size Exclusion Chromatography* (SEC). Une prise d'essai de la solution de composé correspondant à 90 mg de matière sèche est introduite dans un flacon de 10 mL. On ajoute de la phase mobile, additionnée de 0,04 % de diméthylformamide (DMF), jusqu'à une masse totale de 10 g. La composition de cette phase mobile est la suivante : NaHCO_3 : 0,05 mol/L, NaNO_3 : 0,1 mol/L, triéthanolamine : 0,02 mol/L, NaN_3 0,03 % massique. La chaîne de CES est composée d'une pompe isocratique de type « Waters » 510, dont le débit est réglé à 0,8 mL/min, d'un passeur d'échantillons « Waters » 717+, d'un four contenant une précolonne de type Guard Column Ultrahydrogel « Waters » de 6 cm de longueur et de 40 mm de diamètre intérieur, suivie d'une colonne linéaire de type Ultrahydrogel « Waters » de 30 cm de longueur et de 7,8 mm de diamètre intérieur. La détection est assurée au moyen d'un réfractomètre différentiel de type RI « Waters » 410. Le four est porté à la température de 60°C et le réfractomètre est porté à la température de 45°C. Le dispositif de CES est étalonné avec une série d'étalons polyacrylate de sodium fournis par Polymer Standards Service de poids moléculaire au sommet de pic compris entre 900 g/mol et 2 250 000 g/mol et

d'indice de polymolécularité compris entre 1,4 et 1,7. La courbe d'étalonnage est de type linéaire et prend en compte la correction obtenue grâce au marqueur de débit : le diméthylformamide (DMF). L'acquisition et le traitement du chromatogramme sont effectués par l'utilisation du logiciel « PSS WinGPC Scientific » v 4.02. Le chromatogramme obtenu est intégré dans la zone correspondant à des poids moléculaires supérieurs à 250 g/mol.

[0031] De manière préférée pour la composition C selon l'invention, le composé diisocyanate (a) est choisi parmi :

- les composés diisocyanates aromatiques symétriques, de préférence :
- 2,2'-diisocyanate de diphenylméthylène (2,2'-MDI) et 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (4,4'-MDI) ;
- 4,4'-dibenzyl diisocyanate (4,4'-DBDI) ;
- 2,6-diisocyanate de toluène (2,6-TDI) ;
- m-xylylène diisocyanate (m-XDI) ;
- les composés diisocyanates alicycliques symétriques, de préférence méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (H_{12} MDI) ;
- les composés diisocyanates aliphatiques symétriques, de préférence diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), diisocyanate de pentaméthylène (PDI) ;
- les composés diisocyanates aromatiques dissymétriques, de préférence :
- 2,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (2,4'-MDI) ;
- 2,4'-dibenzyl diisocyanate (2,4'-DBDI) ;
- 2,4-diisocyanate de toluène (2,4-TDI) ;
- les composés diisocyanates alicycliques dissymétriques, de préférence diisocyanate d'isophorone (IPDI).

[0032] De manière plus préférée, le composé (a) est choisi parmi IPDI, HDI, H_{12} MDI et leurs combinaisons.

[0033] De manière préférée pour la composition C selon l'invention, le composé polyhydroxylé (b) est un composé de formule II :

[Chem II]

HO-L_n-OH

[0034] dans laquelle :

- L représente indépendamment un résidu oxyalkylène ;

[0035] - n représente indépendamment un nombre allant de 10 à 500.

[0036] De manière préférée pour la composition C selon l'invention, le composé polyhydroxylé (b) est un composé de formule II dans laquelle L représente un résidu oxyéthylène.

[0037] De manière également préférée pour la composition C selon l'invention, le composé

polyhydroxylé (b) est un composé de formule II dans laquelle n représente indépendamment un nombre allant de 10 à 400, de préférence de 10 à 150. De manière plus préférée pour la composition C selon l'invention, le composé polyhydroxylé (b) est un composé de formule II pour laquelle L représente indépendamment un résidu oxyéthylène et n représente indépendamment un nombre allant de 25 à 400, de préférence de 30 à 300.

[0038] Également de manière préférée pour la composition C selon l'invention, le composés (b) a une masse molaire (M_w) mesurée par CES allant de 800 à 15 000 g/mol, de préférence de 800 g/mol à 12 000 g/mol ou de 800 g/mol à 10 000 g/mol. Plus préférentiellement le composés (b) a une masse molaire M_w allant de de 1 000 g/mol à 8 000 g/mol ou de 1 000 g/mol à 6 000 g/mol.

[0039] De manière préférée pour la composition C selon l'invention, le composé (c) est un composé de formule I dans laquelle R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C_1-C_{32} -alkyl linéaire, un groupement C_1-C_{32} -alkyl ramifié, un groupement C_5-C_{32} -cycloalkyl, un groupement C_1-C_{32} -alkylene linéaire, un groupement C_1-C_{32} -alkylene ramifié, un groupement C_5-C_{32} -aryl et leurs combinaisons.

[0040] De manière plus préférée pour la composition C selon l'invention, le composé (c) est un composé de formule I dans laquelle R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C_1-C_{24} -alkyl linéaire ou un groupement C_1-C_{24} -alkylène linéaire, de préférence un groupement C_4-C_{20} -alkyl linéaire ou un groupement C_4-C_{20} -alkylène linéaire, plus préférentiellement un groupement C_6-C_{18} -alkyl linéaire ou un groupement C_6-C_{18} -alkylène linéaire, bien plus préférentiellement un groupement C_6-C_{16} -alkyl linéaire ou un groupement C_6-C_{16} -alkylène linéaire.

[0041] Avantageusement, lors de la préparation des polymères uréthanes selon l'invention, les quantités respectives des composés (a), (b) et (c) mises en œuvre peuvent varier. De manière préférée pour la composition C selon l'invention, la réaction de polymérisation met en œuvre :

- de 10 à 79,9 % molaire ou de 10 à 74,5 % molaire, de préférence de 10 à 68 % molaire ou de 10 à 60 % molaire, de monomère (a) ou

- de 20 à 89,9 % molaire ou de 25 à 89,5 % molaire, de préférence de 30 à 88 % molaire ou de 35 à 85 % molaire, de monomère (b), ou

- de 0,1 à 70 % molaire ou de 0,5 à 65 % molaire, de préférence de 2 à 60 % molaire ou de 5 à 55 % molaire, de monomère (c),

[0042] par rapport à la quantité molaire totale de monomères (a), (b) et (c).

[0043] De manière plus préférée pour la composition C selon l'invention, la réaction de polymérisation met en œuvre :

- de 10 à 79,9 % molaire ou de 10 à 74,5 % molaire, de préférence de 10 à 68 % molaire ou de 10 à 60 % molaire, de monomère (a),

- de 20 à 89,9 % molaire ou de 25 à 89,5 % molaire, de préférence de 30 à 88 % molaire ou de 35 à 85 % molaire, de monomère (b), et
- de 0,1 à 70 % molaire ou de 0,5 à 65 % molaire, de préférence de 2 à 60 % molaire ou de 5 à 55 % molaire, de monomère (c),

[0044] par rapport à la quantité molaire totale de monomères (a), (b) et (c).

[0045] Lors de la préparation des polymères uréthanes selon l'invention, les quantités relatives des composés (a) et (b) mises en œuvre peuvent varier. De manière préférée pour la composition C selon l'invention, la réaction de polymérisation met en œuvre des quantités molaires de composé diisocyanate (a) et de composé polyhydroxylé (b) en un ratio molaire a/b allant de 1,05 à 3.

[0046] De manière plus préférée pour la composition C selon l'invention, la réaction de polymérisation met en œuvre des quantités molaires de composé diisocyanate (a) et de composé polyhydroxylé (b) en un ratio molaire a/b allant de 1,1 à 2 ou de 1,1 à 1,5.

[0047] De manière essentielle selon l'invention, la composition C comprend des polymères uréthanes qui comprennent strictement plus de 3 résidus du composé (b) sont majoritaires en nombre mesuré par CES. De manière préférée pour la composition C selon l'invention, les polymères uréthanes comprenant strictement plus de 4 résidus, de préférence plus de 5 résidus ou plus de 6 résidus, du composé (b) sont majoritaires en nombre mesuré par CES.

[0048] De manière essentielle selon l'invention, la composition C selon l'invention est préparée selon une méthode comprenant une réaction de polymérisation, en l'absence de composé monohydroxylé, puis une réaction de terminaison. Ainsi, l'invention fournit une méthode de préparation de manière discontinue d'une composition C selon l'invention comprenant :

- une réaction de polymérisation, en l'absence de composé monohydroxylé,
 - d'au moins un composé diisocyanate (a),
 - d'au moins un composé polyhydroxylé (b), suivie
- la réaction de terminaison du prépolymère des composés (a) et (b) avec au moins un composé (c) de formule I :

[chem I]

HO-R

dans laquelle R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C₁-C₄₀-alkyl linéaire, un groupement C₁-C₄₀-alkyl ramifié, un groupement C₅-C₄₀-cycloalkyl, un groupement C₁-C₄₀-alkylene linéaire, un groupement C₁-C₄₀-alkylene ramifié, un groupement C₅-C₄₀-aryl et leurs combinaisons ;

[0049] dans laquelle les polymères uréthanes comprenant strictement plus de 3 résidus du

composé (b) sont majoritaires en nombre mesuré par CES.

[0050] De manière préférée pour la méthode de préparation selon l'invention, la réaction de polymérisation est réalisée dans le composé polyhydroxylé (b), de préférence en milieu fondu du composé (b).

[0051] Également de manière préférée pour la méthode de préparation selon l'invention, la réaction de polymérisation met en œuvre des quantités molaires de composé diisocyanate (a) et de composé polyhydroxylé (b) en un ratio molaire a/b allant de 1,05 à 3. Plus préférentiellement, ce ratio molaire a/b va de 1,1 à 2 ou de 1,1 à 1,5.

[0052] Également de manière préférée pour la méthode de préparation selon l'invention, la réaction la réaction de polymérisation est mise en œuvre pendant 10 min à 60 min, plus préférentiellement 10 min à 30 min, notamment en fonction des composés (a) et (b) ou du catalyseur.

[0053] La méthode de préparation selon l'invention permet de préparer des polymères uréthanes particuliers. Ainsi, l'invention fournit un polymère uréthane P préparé selon la méthode définie selon l'invention et qui comprend strictement plus de 3, de préférence strictement plus de 4 ou strictement plus 5, plus préférentiellement strictement plus de 6, résidus du composé (b).

[0054] Les polymères uréthanes selon l'invention et la composition C selon l'invention peuvent être utilisés dans de nombreux domaines techniques. De manière préférée, Les polymères uréthanes selon l'invention et la composition C selon l'invention peuvent être mis en œuvre lors de la préparation d'une composition de préparation d'électrode. De préférence, les polymères uréthanes selon l'invention et la composition C selon l'invention peuvent être mis en œuvre dans un agent liant d'un matériau actif d'électrode. Ainsi, l'invention fournit une composition T de préparation d'électrode comprenant :

- au moins un matériau E choisi
 - au moins d'un matériau E1 d'anode choisi parmi des fibres métalliques, des particules métalliques, des fibres de carbone graphite, des particules de carbone graphite, des particules de silicium et leurs combinaisons ;
 - au moins un matériau E2 de cathode comprenant des particules de carbone ;
 - au moins un matériau électro-actif E3 de cathode ;
- au moins un agent L liant du matériau E comprenant au moins une composition C selon l'invention ;
- un support liquide.

[0055] L'invention fournit également une composition T de préparation d'électrode comprenant :

- au moins un matériau E choisi
 - au moins d'un matériau E1 d'anode choisi parmi des fibres métalliques, des particules métalliques, des fibres de carbone graphite, des particules de carbone graphite, des particules de silicium et leurs combinaisons ;
 - au moins un matériau E2 de cathode comprenant des particules de carbone ;
 - au moins un matériau électro-actif E3 de cathode ;
- au moins un agent L liant du matériau E comprenant des polymères uréthanes selon l'invention ;
- un support liquide.

[0056] L'invention fournit donc une composition T selon l'invention qui est une composition aqueuse de préparation d'anode comprenant :

- au moins un matériau E1 d'anode choisi parmi des fibres métalliques, des particules métalliques, des fibres de carbone graphite, des particules de carbone graphite, des particules de silicium et leurs combinaisons ;
- au moins un agent L liant du matériau E et comprenant des polymères uréthanes selon l'invention ou au moins une composition C selon l'invention ;
- un support liquide, de préférence de l'eau.

[0057] L'invention fournit également une composition T selon l'invention qui est une composition non-aqueuse de préparation de cathode comprenant :

- au moins un matériau E2 de cathode comprenant des particules de carbone ;
- au moins un matériau électro-actif E3 de cathode ;
- au moins un agent L liant des matériaux E2 et E3 et comprenant des polymères uréthanes selon l'invention ou au moins une composition C selon l'invention ou au moins un polymère selon l'invention ;
- un support liquide, de préférence un solvant organique polaire aprotique, de préférence choisi parmi pyrrolidone, N-méthyl-pyrrolidone (NMP), carbonates d'alkyle et leurs combinaisons.

[0058] De manière préférée selon l'invention, la composition de préparation d'électrode selon l'invention peut être une composition de préparation d'anode ; le matériau E1 est alors choisi parmi silicium, carbone graphite ou graphitique, carbone hexagonal, carbone rhomboédrique et leurs combinaisons, éventuellement dopé par au moins un élément, de préférence choisi parmi lithium, silicium, germanium et leurs combinaisons. De préférence, le matériau E1 est sous forme de particules, de préférence de particules dont la taille moyenne en volume, mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DDL), est inférieure à 200 μm , de préférence inférieure à 150 μm ou inférieure à 100 μm , ou bien va de 50 μm à 200 μm .

- [0059] Également de manière préférée selon l'invention, la composition de préparation d'électrode selon l'invention peut être une composition de préparation de cathode ; le matériau E2 est alors choisi parmi noir de carbone, noir d'acétylène, noir de Ketjen, fibres de carbone, nanotubes de carbone, nanofibre de carbone, graphène et leurs combinaisons. Et le matériau E3 électro-actif est alors choisi parmi lithium, fer, nickel, manganèse, cobalt et leurs combinaisons, de préférence parmi fer, nickel, manganèse, cobalt et leurs combinaisons, de préférence choisi parmi LiFePO_4 (LFP), $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ (NMC) et leurs combinaisons.
- [0060] Outre l'agent liant L, la composition de préparation d'électrode selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs autres agents liants. Dans ce cas, la composition T selon l'invention comprend également au moins un agent liant supplémentaire, de préférence choisi parmi un polymère liant d'anode L1 sous la forme d'un latex non-hydrosoluble, de préférence choisi parmi un polymère gomme de styrène-butadiène (SBR), latex de phényl-propane, copolymère ethylene/ethylene-acétate (EVA), latex acrylique, latex méthacrylique, latex acrylonitrile, polyméthyl-methacrylate, latex de polymère ASE non-hydrosoluble, latex de polymère HASE non-hydrosoluble et leurs combinaisons.
- [0061] le polymère L1 est un polymère styrène-butadiène, ou
- [0062] La composition T selon l'invention peut également comprendre un polymère hydrosoluble liant d'anode L2, de préférence choisi parmi un polymère ASE hydrosoluble, un polymère HASE hydrosoluble, un polymère acrylique hydrosoluble, alcool polyvinylique (PVA), poly(oxyde d'éthylène) (PEO), carboxyméthyl cellulose (CMC), polyacrylate de sodium, acide polyacrylique modifié, homopolymère d'acrylamide, copolymère d'acrylamide et leurs combinaisons. De préférence le polymère hydrosoluble L2 est préparé par au moins une réaction de polymérisation en émulsion avec un monomère anionique hydrosoluble. Le polymère L2 est préférentiellement un latex acrylique. De préférence, le polymère hydrosoluble L2 a une masse moléculaire moyenne en poids M_w (mesurée par CES) inférieure à 1 000 000 g/mol, de préférence inférieure à 800 000 g/mol ou inférieure à 500 000 g/mol, plus préférentiellement inférieure à 100 000 g/mol ou inférieure à 50 000 g/mol. Également de préférence, le polymère hydrosoluble L2 a une masse moléculaire moyenne en poids M_w (mesurée par CES) supérieure à 2 000 g/mol ou supérieure à 5 000 g/mol.
- [0063] De manière préférée selon l'invention, le polymère hydrosoluble L2 est préparé en présence d'au moins un composé initiateur, par une réaction de polymérisation d'au moins un monomère anionique M1 choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, un oligomère d'acide acrylique, un sel d'acide acrylique, un sel d'acide méthacrylique et leurs combinaisons, et éventuellement d'au moins un monomère différent du monomère M1.

[0064] De préférence selon l'invention, cet autre monomère, différent du monomère M1, est choisi indépendamment parmi :

- un monomère anionique M2, différent du monomère anionique M1, choisi parmi acide maléique, un sel d'acide maléique, acide itaconique, un sel d'acide itaconique, acide crotonique, un sel d'acide crotonique et leurs combinaisons,
- un monomère organosoufré M3, de préférence un monomère M3 choisi parmi un monomère sulfoné M3a, un monomère sulfaté M3b, et leurs combinaisons, plus préférentiellement un monomère organosoufré M3 choisi parmi acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), acide allyl-sulfonique, alkylènesulfonates, alkylènearylsulfonates notamment le styrène-sulfonate, vinyl-sulfonate, méthallyl-sulfonate, allyl-sulfonate, méthallyl-sulfate, allyl-sulfate, 2-sulfoethyl méthacrylate, acide 3-allyloxy-2-hydroxy-1-propanesulfonique, 3 sulfopropyl méthacrylate, leurs sels et leurs combinaisons, un monomère non-ionique M4 choisi parmi acétate de vinyl, un ester en C₁-C₈ d'un composé dérivé d'un acide choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide itaconique et l'acide crotonique, (par exemple méthacrylate d'ethyl, méthacrylate de methyl, méthacrylate de butyl, acrylate d'ethyl, acrylate de methyl, acrylate de butyl), hydroxyethylméthacrylate, hydroxyethylacrylate, hydroxypropylméthacrylate, hydroxypropylacrylate, un monomère azoté (par exemple acrylonitrile, méthacrylamide, acrylamide, vinyl-lactame, N-méthylol acrylamide), styrène et leurs combinaisons,
- un monomère réticulant M5, de préférence un monomère M5 comprenant au moins 2 groupements éthyléniques polymérisables, de préférence un monomère M5 choisi parmi les monomères aromatiques polyvinyliques (par exemple divinylbenzène, et diallyle phtalate) ; éthers polyalcényliques (triallyl pentaérythritol, diallyl pentaérythritol, diallyl saccharose, octaallyl sucrose, triméthylolpropane diallyl éther) ; esters polyinsaturés de polyalcools ou esters polyinsaturés de polyacides (par exemple triméthylolpropane tri(méth)acrylate, triméthylolpropane, di(méth)acrylates de polyéthylène-glycol) ; esters diacryliques, esters diméthacryliques dérivés de polyols notamment choisis parmi pentaérythritol, sorbitol, saccharose ; naphthalène divinyle, trivinylbenzène, 1,2,4-trivinylcyclohexane, triallyl pentaérythritol, pentaérythritol diallylique, saccharose diallylique, éther diallylique de triméthylolpropane, di(méth)acrylate de 1,6-hexanediol, allyl(méth)acrylate, diallyle itaconate, diallyle fumarate, diallyle maléate, diméthacrylate de butanediol, di(méth)acrylate d'éthylène, poly(éthylène glycol) di(méth)acrylate,

triméthylolpropane tri(méth)acrylate, méthylènebis(méth)acrylamide, triallyl-cyanurates, phtalate de diallyle, divinylbenzène ; diallyle phtalate (DAP) ; diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) ; méthylène bis acrylamide (MBA) ; divinylbenzène (DVB) ; bicyclopentenylxyethyl-methacrylate (FRA) ; triméthylol propane triallyl ether (APE) et leurs combinaisons.

[0065] De manière préféré, le polymère L2 est préparé à partir :

- de 2 % en poids à 100 % en poids, de préférence de 5 % en poids à 98 % en poids, d'au moins un monomère M1, et
- de 0 à 98 % en poids, de préférence de 2 % en poids à 95 % en poids, par rapport à la quantité en poids totale de monomères, d'au moins un autre monomère, différent du monomère M1, de préférence d'au moins un autre monomère choisi parmi monomère M2, monomère M3, monomère M4, monomère M5 et leurs combinaisons.

[0066] Selon l'invention, la composition T selon l'invention peut également comprendre un polymère liant d'anode L3 choisi parmi cellulose, notamment carboxyméthylcellulose (CMC), hydroxy-cellulose (notamment hydroxyméthylcellulose ou hydroxyéthyl-cellulose), alginate, poly(allylamine, HCl), pectine, amilopectine, gomme de guar et leurs combinaisons. Elle peut également comprendre un agent liant de cathode L4 choisi parmi poly-fluorure de vinylidène (PVDF) et leurs combinaisons, de préférence du PVDF.

[0067] De manière préférée selon l'invention, la composition T selon l'invention, le composé liant n'est pas un polymère (meth)acrylique.

[0068] La composition d'anode T selon l'invention peut également comprendre au moins un acide organique ou un acide minéral, de préférence un acide choisi parmi acide sulfurique, acide phosphorique, acide phosphoreux, acide hypophosphoreux, acide acétique, acide lactique et leurs combinaisons

[0069] Les quantités des différents ingrédients de la composition T selon l'invention peuvent varier. De manière préférée, la composition T selon l'invention comprend :

- de 85 % en poids sec à 99,5 % en poids sec de matériau E,
- de 0,5 % en poids sec à 15 % en poids sec d'agent liant, notamment d'agent liant L,

[0070] par rapport à la quantité totale en poids sec d'agent liant, notamment d'agent liant L, et de matériau E.

[0071] De manière également préférée, la composition T selon l'invention comprend :

- de 70 % en poids sec à 99,5 % en poids sec de matériau E,
- de 0,3 % en poids sec à 10 % en poids sec d'agent liant, notamment d'agent liant L,
- de 0,2 % en poids à 10 % en poids de support liquide,

- [0072] par rapport à la quantité totale en poids sec de matériau E et d'agent liant, notamment d'agent liant L, et de support liquide.
- [0073] L'invention fournit également une méthode de préparation d'une composition T selon l'invention, comprenant la préparation d'un agent liant L et l'addition d'au moins un matériau E et du support liquide.
- [0074] La composition T selon l'invention peut être utilisée lors de la fabrication d'une électrode.
- [0075] Ainsi, l'invention fournit une méthode de fabrication d'une anode comprenant :
- [0076] - l'application sur un substrat, de préférence un substrat en métal choisi parmi cuivre, titane, argent, zinc, nickel et leurs combinaisons, plus préférentiellement un substrat en cuivre, d'au moins une composition d'anode T selon l'invention,
- [0077] - le séchage puis le calandrage du substrat enduit.
- [0078] De manière plus préférée pour la méthode de fabrication d'une anode selon l'invention, l'application est réalisée à un pH inférieur à 7 ou à un pH allant de 4 à 6,5.
- [0079] Également de manière plus préférée pour la méthode de fabrication d'une anode selon l'invention, l'application de la composition d'anode T sur le substrat est réalisée à une épaisseur après séchage et calandrage, mesurée au moyen d'une jauge d'épaisseur de revêtement de 1 μm à 1 000 μm qui est inférieure à 500 μm , de préférence inférieure à 100 μm ou inférieure à 20 μm .
- [0080] Également de manière plus préférée pour la méthode de fabrication d'une anode selon l'invention, l'application de la composition d'anode T sur le substrat est réalisée à une épaisseur après séchage et calandrage, mesurée au moyen d'une jauge d'épaisseur de revêtement de 1 μm à 1 000 μm , qui est supérieure à 5 μm .
- [0081] Également de manière plus préférée pour la méthode de fabrication d'une anode selon l'invention, l'application de la composition d'anode T sur le substrat est homogène, de préférence l'application de la composition d'anode T sur le substrat est homogène selon la méthode des exemples.
- [0082] L'invention fournit également une anode fabriquée selon la méthode de fabrication selon l'invention.
- [0083] L'invention fournit également une méthode de fabrication d'une cathode comprenant :
- l'application d'au moins une composition aqueuse T selon l'invention, sur un substrat métallique, notamment un substrat métallique comprenant de l'aluminium,
 - le séchage puis le calandrage du substrat métallique portant la couche de composition T.
- [0084] De manière plus préférée pour la méthode de fabrication d'une cathode selon l'invention, le substrat est un substrat purement métallique ou un substrat composite

comprenant au moins un métal et au moins un support isolant.

- le composé électro-actif est choisi parmi lithium, fer, nickel, manganèse, cobalt et leurs combinaisons.

[0085] L'invention fournit également une cathode fabriquée selon la méthode de fabrication selon l'invention.

[0086] Les caractéristiques avantageuses, particulières ou préférées de la composition C selon l'invention définissent des polymères uréthanes, des compositions T, des méthodes de préparation ou de fabrication selon l'invention, ainsi que des anodes ou des cathodes, qui sont également avantageux, particuliers ou préférés.

[0087] Les différents aspects de l'invention peuvent être illustrés par des exemples.

[0088] Préparation et caractérisation de compositions de polymères uréthanes C1 à C9 selon l'invention :

[0089] Pour la préparation des polymères uréthanes, on utilise les composés a, b et c suivants :

[0090] - composé a1 : diisocyanate H₁₂MDI,

[0091] - composé a2 : diisocyanate HDI,

[0092] - composé a3 : diisocyanate IPDI,

[0093] - composé b1 : polyéthylène glycol de masse moléculaire 2 000 g/mol,

[0094] - composé b2 : polyéthylène glycol de masse moléculaire 4 000 g/mol,

[0095] - composé b3 : polyéthylène glycol de masse moléculaire 5 500 g/mol,

[0096] - composé b4 : polyéthylène glycol de masse moléculaire 8 000 g/mol,

[0097] - composé b5 : polyéthylène glycol de masse moléculaire 10 000 g/mol,

[0098] - composé c1 : monoalcool hydrophobe de formule I dans laquelle R représente un groupement C₆-alkyl linéaire,

[0099] - composé c2 : monoalcool hydrophobe de formule I dans laquelle R représente un groupement C₁₂-alkyl linéaire,

[0100] -composé c3 : monoalcool hydrophobe de formule I dans laquelle R représente des groupements C₂₄-C₂₆ alkyls ramifiés issu d'un alcool de Guerbet (« Isofol » 2426S de « Sasol »),

[0101] Compositions C1 à C8 selon l'invention :

[0102] Dans un réacteur de 2 L équipé d'une agitation mécanique, le composé (b1) (polyéthylène glycol – masse moléculaire 2 000 g/mol) (163,9 g) est introduit et chauffé à 90°C. 0,20 g d'un catalyseur au bismuth (K-KAT XC-B221 « King Industries ») est ajouté puis un composé diisocyanate (a1) (H₁₂MDI, 25,8 g) est introduit. Le milieu réactionnel est maintenu agité pendant 30 min (temps de réaction, TR) à 95°C pour la formation du prépolymère. Puis, le composé (c1) est additionné. La réaction est poursuivie à 95°C pendant 30 min sous agitation.

[0103] De manière analogue à la préparation de la composition C1, on prépare les com-

positions C2 à C8 selon l'invention. Les composés et quantités (g) utilisés ainsi que les temps de réaction TR sont présentés dans le tableau 1.

[0104] [Tableaux1]

Composition	Composés (g)			TR (min)
	a	b	c	
C1	a1 (25,8)	b1 (163,9)	c1 (11,2)	30
C2	a1 (15,3)	b2 (178,9)	c1 (6,6)	15
C3	a1 (12,2)	b3 (183,3)	c1 (5,3)	10
C4	a1 (7,0)	b5 (190,5)	c1 (3,4)	10
C5	a2 (8,0)	b3 (186,9)	c1 (6,0)	15
C6	a3 (10,2)	b3 (184,8)	c1 (5,8)	15
C7	a1 (11,9)	b3 (178,5)	c2 (10,4)	15
C8	a1 (12,9)	b3 (193,7)	c3 (22,2)	15

[0105] Les compositions C1 à C8 selon l'invention sont caractérisées par chromatographie d'exclusion stérique à haute performance. Les mesures des masses moléculaires des mélanges de polymères uréthanes présents dans les compositions C1 à C9 selon l'invention sont réalisées au moyen d'un chromatographe à exclusion stérique haute performance (« Acquity » Advanced Polymer Chromatography APC, « Waters ») avec détecteur réfractométrique. Le système de colonnes utilisé est constitué de 3 colonnes en série « Waters » :

- Acquity APC XT 900 2,5 μ m 4,6 mm x 150 mm,
- Acquity APC XT 450 2,5 μ m 4,6 mm x 150 mm,
- Acquity APC XT 125 2,5 μ m 4,6 mm x 150 mm.

[0106] Le solvant utilisé pour la phase mobile est le tétrahydrofurane (THF HPLC grade). L'étalonnage est réalisé avec des étalons de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de masse moléculaire allant jusqu'à 2 200 000 g/mol. Les échantillons de polymères P selon l'invention sont solubilisés dans du THF.

[0107] L'analyse permet de déterminer les masses moléculaires en nombre M_n et en masse M_w (g/mol) moyennes des polymères uréthanes des compositions selon l'invention. On évalue également la polydispersité IP et le degré de polymérisation en discriminant les poids moléculaires des différentes entités polymériques présentes les échantillons de compositions selon l'invention. La répartition des entités polymériques est quantifiée dans chaque échantillon, notamment les proportions en nombre des résidus de PEG présents dans les polymères. Les résultats obtenus pour les échantillons de polymères uréthanes présents dans les compositions C1 à C8 selon l'invention sont

présentés dans le tableau 2.

[0108] [Tableaux2]

Composition	Nombre de motifs PEG (%)				
	2 ou moins	3	4 ou plus	Mw	IP
C1	2	2	96	76 790	2,00
C2	3	4	93	95 330	1,89
C3	16	12	72	68 790	1,57
C4	36	12	52	75 410	1,88
C5	22	11	67	58755	1,84
C6	27	14	59	49 520	1,75
C7	31	13	56	48 625	1,74
C8	6	11	83	81 135	1,78

[0109] Les compositions C1 à C8 selon l'invention comprennent majoritairement des polymères uréthanes comprenant strictement plus de 3 résidus de PEG.

[0110] Par ailleurs, la composition C1 de polymères uréthanes selon l'invention est formulée en la mélangeant dans de l'eau à une concentration de 20 % en masse et de 80 % en masse d'eau. De la même manière, on prépare des formulations aqueuses avec les compositions C2 à C8 selon l'invention. La composition C8 selon l'invention est formulée (17,5 % en masse) dans l'eau (69,2 % en masse) en présence d'un composé tensioactif (Emulan HE51 Basf, alcool polyéthoxylé, 13,3 % en masse).

[0111] À l'aide d'un viscosimètre analogique équipé d'un mobile, on mesure la viscosité Brookfield (mPa.s) à 10 tour/min après stockage pendant 24 heures à 25°C de ces formulations aqueuses comprenant les compositions C1 à C8. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.

[0112] [Tableaux3]

Composition		
	Viscosité Brookfield	Taille du mobile
C1	3 040	6
C2	7 900	6
C3	2 840	5
C4	14 100	6
C5	600	5
C6	200	4
C7	> 50 000	7
C8	2 960	5

[0113] Les compositions selon l'invention C1 à C8, dans lesquelles les polymères uréthanes comprenant strictement plus de 3 résidus de PEG sont majoritaires en nombre, permettent de contrôler efficacement des compositions aqueuses.

[0114] Préparation de compositions aqueuses d'anode T1 à T3 selon l'invention :

[0115] Dans un récipient en polypropylène de 500 mL adapté pour un agitateur (« Speedmixer » DAC 1100), on introduit 43 g d'eau et 2,1 g d'un agent dispersant de type acide polyacrylique (masse moléculaire 600 000 g/mol mesurée par CES) puis on mélange pendant 1 minute à 800 tour/min. On ajoute 50 g de matériau E (poudre de graphite synthétique de D50 15-19 μm – « S360 ») et on mélange pendant 1 minute et 30 secondes à 1 600 tour/min. On ajuste le pH à l'aide d'une solution aqueuse d'AMP (2-amino-2-méthyl-1-propanol) à 95 % en poids sec jusqu'à un pH de 6. On agite pendant 1 minute à 1 600 tour/min. On ajoute 5,8 g de composition C1 selon l'invention et on mélange pendant 1 min à 1 600 tour/min. On ajoute 1,6 g d'un latex styrène-butadiène (BM 451B « Zeon ») et on mélange pendant 1 minute à 800 tour/min. On obtient la composition d'anode T1 selon l'invention.

[0116] De manière analogue, on prépare les compositions aqueuses d'anode T2 et T3 en remplaçant la composition C1 respectivement par les compositions C2 (5,6 g) et C3 (5,3 g) et en utilisant une quantité d'eau de 44 g.

[0117] Préparation et caractérisation d'anodes selon l'invention :

[0118] Une feuille de cuivre de 12 μm d'épaisseur est enduite d'une épaisseur humide de 200 μm de composition aqueuse d'anode T1 selon l'invention à l'aide d'un applicateur manuel 4 ouvertures sur une table d'application sous vide et à une vitesse de 10 mm/s. La feuille enduite est ensuite séchée pendant 24 heures dans une enceinte climatique à une température de 25°C et à une hygrométrie de 50 %. Une fois séchée, la feuille

enduite est calandree recto et verso à une pression de 25 kg/cm² et à une vitesse de défilement de 0,1 m/s au moyen d'une calandreuse (« Gester »). On découpe des disques de 12 mm de diamètre au moyen d'une découpeuse de précision.

- [0119] De manière analogue, on prépare une anode en remplaçant la composition aqueuse d'anode T1 par la composition T2 et T3 selon l'invention.
- [0120] Après préparation, on évalue l'homogénéité et l'adhérence de la couche de composition T par contrôle visuel des anodes préparées : aucun agrégat ni aucune hétérogénéité de surface n'est visible à la surface de la couche observée de face à la lumière du jour. La couche ne présente pas de défaut d'adhérence.
- [0121] Les compositions selon l'invention C1 à C3, dans lesquelles les polymères uréthanes comprenant strictement plus de 3 résidus de PEG sont majoritaires en nombre, permettent de préparer une anode ayant une surface active régulière, homogène et stable.

Revendications

[Revendication 1]

Composition non-aqueuse C comprenant des polymères uréthanes et préparée de manière discontinue

- par une réaction de polymérisation, en l'absence de composé monohydroxylé,
- d'au moins un composé diisocyanate (a),
- d'au moins un composé polyhydroxylé (b), suivie
- de la réaction de terminaison du prépolymère des composés (a) et (b) avec au moins un composé (c) de formule I :

[chem I]

HO-R

dans laquelle R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C₁-C₄₀-alkyl linéaire, un groupement C₁-C₄₀-alkyl ramifié, un groupement C₅-C₄₀ - cycloalkyl, un groupement C₁-C₄₀-alkylene linéaire, un groupement C₁-C₄₀-alkylene ramifié, un groupement C₅-C₄₀ - aryl et leurs combinaisons ;

dans laquelle les polymères uréthanes comprenant strictement plus de 3 résidus du composé (b) sont majoritaires en nombre mesuré par CES.

[Revendication 2]

Composition selon la revendication 1 dans laquelle :

- les polymères uréthanes comprenant strictement plus de trois résidus du composé (b) représentent au moins 40 % en nombre, de préférence au moins 50 % en nombre ou au moins de 55 % en nombre, plus préférentiellement au moins 60 % en nombre ou au moins 65 % en nombre ou au moins 70 % en nombre, de l'ensemble des polymères uréthanes ; ou pour laquelle
- les polymères uréthanes ont une masse molaire Mw, mesurée par CES, supérieure à 20 000 g/mol, de préférence supérieure à 30 000 g/mol, ou une masse molaire Mw inférieure à 500 000 g/mol, de préférence inférieure à 300 000 g/mol ; ou pour laquelle

- les polymères uréthanes ont une masse molaire M_w , mesurée par CES, allant de 20 000 g/mol à 500 000 g/mol, de préférence de 30 000 g/mol à 300 000 g/mol ; ou pour laquelle

les polymères uréthanes ont un indice de polymolécularité I_p , mesuré par CES, inférieur à 4 ou inférieur à 3, de préférence inférieur à 2 ; ou bien ont un I_p supérieur à 1,3

[Revendication 3]

Composition selon l'une des revendications 1 ou 2 pour laquelle le composé diisocyanate (a) est choisi parmi :

- les composés diisocyanates aromatiques symétriques, de préférence :
 - 2,2'-diisocyanate de diphenylméthylène (2,2'-MDI) et 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (4,4'-MDI) ;
 - 4,4'-dibenzyl diisocyanate (4,4'-DBDI) ;
 - 2,6-diisocyanate de toluène (2,6-TDI) ;
 - m-xylylène diisocyanate (m-XDI) ;
- les composés diisocyanates alicycliques symétriques, de préférence méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (H_{12} MDI) ;
- les composés diisocyanates aliphatiques symétriques, de préférence diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), diisocyanate de pentaméthylène (PDI) ;
- les composés diisocyanates aromatiques dissymétriques, de préférence :
 - 2,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (2,4'-MDI) ;
 - 2,4'-dibenzyl diisocyanate (2,4'-DBDI) ;
 - 2,4-diisocyanate de toluène (2,4-TDI) ;
- les composés diisocyanates alicycliques dissymétriques, de préférence diisocyanate d'isophorone (IPDI),

de manière plus préférée, le composé (a) est choisi parmi IPDI, HDI, H₁₂ MDI et leurs combinaisons.

[Revendication 4]

Composition selon l'une des revendications 1 à 3 pour laquelle le composé polyhydroxylé (b) est un composé de formule II :

[Chem II]

HO-L_n-OH

dans laquelle :

- L représente indépendamment un résidu oxyalkylène ;
 - n représente indépendamment un nombre allant de 10 à 500 ; de préférence dans laquelle :

- L représente indépendamment un résidu oxyéthylène ; ou
 - n représente indépendamment un nombre allant de 10 à 400, de préférence de 10 à 150 ;

ou bien

- - L représente indépendamment un résidu oxyéthylène et n représente indépendamment un nombre allant de 25 à 400, de préférence de 30 à 300.

[Revendication 5]

Composition selon l'une des revendications 1 à 4 pour laquelle le composé (b) a une masse molaire (M_w) mesurée par CES allant de 800 à 15 000 g/mol, de préférence de 800 g/mol à 12 000 g/mol ou de 800 g/mol à 10 000 g/mol, plus préférentiellement de 1 000 g/mol à 8 000 g/mol ou de 1 000 g/mol à 6 000 g/mol.

[Revendication 6]

Composition selon l'une des revendications 1 à 5 pour laquelle le composé (c) est un composé de formule I dans laquelle :

- R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C₁-C₃₂-alkyl linéaire, un groupement C₁-C₃₂-alkyl ramifié, un groupement C₅-C₃₂-cycloalkyl, un groupement C₁-C₃₂-alkylene linéaire, un groupement C₁-C₃₂-alkylene ramifié, un groupement C₅-C₃₂-aryl et leurs combinaisons ; ou

- R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C₁-C₂₄-alkyl linéaire ou un groupement C₁-C₂₄-alkylène linéaire, de préférence un groupement C₄-C₂₀-alkyl linéaire ou un groupement C₄-C₂₀-alkylène linéaire, plus préférentiellement un groupement C₆-C₁₈-alkyl linéaire ou un groupement C₆-C₁₈-alkylène linéaire, bien plus préférentiellement un groupement C₆-C₁₆-alkyl linéaire ou un groupement C₆-C₁₆-alkylène linéaire.

- [Revendication 7] Composition selon l'une des revendications 1 à 6 pour laquelle la réaction de polymérisation met en œuvre :
- de 10 à 79,9 % molaire ou de 10 à 74,5 % molaire, de préférence de 10 à 68 % molaire ou de 10 à 60 % molaire, de monomère (a) ou
 - de 20 à 89,9 % molaire ou de 25 à 89,5 % molaire, de préférence de 30 à 88 % molaire ou de 35 à 85 % molaire, de monomère (b), ou
 - de 0,1 à 70 % molaire ou de 0,5 à 65 % molaire, de préférence de 2 à 60 % molaire ou de 5 à 55 % molaire, de monomère (c),
- par rapport à la quantité molaire totale de monomères (a), (b) et (c).
- [Revendication 8] Composition selon l'une des revendications 1 à 7 pour laquelle la réaction de polymérisation met en œuvre des quantités molaires de composé diisocyanate (a) et de composé polyhydroxylé (b) en un ratio molaire a/b allant de 1,05 à 3, de préférence de 1,1 à 2 ou de 1,1 à 1,5.
- [Revendication 9] Composition selon l'une des revendications 1 à 8 dans laquelle les polymères uréthanes comprenant strictement plus de 4 résidus, de préférence plus de 5 résidus ou plus de 6 résidus, du composé (b) sont majoritaires en nombre mesuré par CES.
- [Revendication 10] Méthode de préparation de manière discontinue d'une composition selon l'une des revendications 1 à 9 comprenant :
- une réaction de polymérisation, en l'absence de composé monohydroxylé,
 - d'au moins un composé diisocyanate (a),
 - d'au moins un composé polyhydroxylé (b), suivie
 - la réaction de terminaison du prépolymère des composés (a) et (b) avec au moins un composé (c) de formule I :
 [chem I]
 HO-R
 dans laquelle R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C₁-C₄₀-alkyl linéaire, un groupement C₁-C₄₀-alkyl ramifié, un groupement C₅-C₄₀ - cycloalkyl, un groupement C₁-C₄₀-alkylene linéaire, un groupement C₁-C₄₀-alkylene ramifié, un groupement C₅-C₄₀ - aryl et leurs combinaisons ;

dans laquelle les polymères uréthanes comprenant strictement plus de 3 résidus du composé (b) sont majoritaires en nombre mesuré par CES.

[Revendication 11]

Méthode selon la revendication 10 pour laquelle :

- la réaction de polymérisation est réalisée dans le composé polyhydroxylé (b), de préférence en milieu fondu du composé (b) ; ou
- la réaction de polymérisation met en œuvre des quantités molaires de composé diisocyanate (a) et de composé polyhydroxylé (b) en un ratio molaire a/b allant de 1,05 à 3, de préférence de 1,1 à 2 ou de 1,1 à 1,5 ; ou
- la réaction de polymérisation est mise en œuvre pendant 10 min à 60 min, préférentiellement 10 min à 30 min.,

[Revendication 12]

Polymère uréthane P préparé selon la méthode définie selon l'une des revendications 1 à 11 comprenant strictement plus de 3 de préférence strictement plus de 4 ou strictement plus de 5, plus préférentiellement strictement plus de 6, résidus du composé (b).

[Revendication 13]

Composition T de préparation d'électrode comprenant :

- au moins un matériau E choisi
 - au moins d'un matériau E1 d'anode choisi parmi des fibres métalliques, des particules métalliques, des fibres de carbone graphite, des particules de carbone graphite, des particules de silicium et leurs combinaisons ;
 - au moins un matériau E2 de cathode comprenant des particules de carbone ;
 - au moins un matériau électro-actif E3 de cathode;
- au moins un agent L liant du matériau E et comprenant au moins une composition C selon l'une des revendications 1 à 9 ou des polymères uréthanes selon la revendication 12 ;
- un support liquide.

[Revendication 14]

Composition T selon la revendication 13 dans laquelle :

- le matériau E1 est choisi parmi silicium, carbone graphite ou graphitique, carbone hexagonal, carbone rhomboédrique et leurs combinaisons, éventuellement dopé par au moins un

- élément, de préférence choisi parmi lithium, silicium, germanium et leurs combinaisons ; ou
- le matériau E1 est sous forme de particules, de préférence de particules dont la taille moyenne en volume, mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DDL), est inférieure à 200 μm , de préférence inférieure à 150 μm ou inférieure à 100 μm , ou bien va de 50 μm à 200 μm ; ou
 - le matériau E2 est choisi parmi noir de carbone, noir d'acétylène, noir de Ketjen, fibres de carbone, nanotubes de carbone, nanofibre de carbone, graphène et leurs combinaisons ; ou
 - le matériau E3 électro-actif est choisi parmi lithium, fer, nickel, manganèse, cobalt et leurs combinaisons, de préférence parmi fer, nickel, manganèse, cobalt et leurs combinaisons, de préférence choisi parmi LiFePO_4 (LFP), $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ (NMC) et leurs combinaisons.

[Revendication 15] Composition T selon l'une des revendications 13 ou 14 comprenant également au moins un agent liant supplémentaire, de préférence choisi parmi :

- un polymère liant d'anode L1 sous la forme d'un latex non-hydrosoluble, de préférence choisi parmi un polymère gomme de styrene-butadiene (SBR), latex de phenyl-propane, copolymère ethylene/ethylene-acetate (EVA), latex acrylique, latex méthacrylique, latex acrylonitrile, polyméthyl-méthacrylate, latex de polymère ASE non-hydrosoluble, latex de polymère HASE non-hydrosoluble et leurs combinaisons,
- un polymère hydrosoluble liant d'anode L2, de préférence choisi parmi un polymère ASE hydrosoluble, un polymère HASE hydrosoluble, un polymère acrylique hydrosoluble, alcool polyvinylique (PVA), poly(oxyde d'ethylene) (PEO), carboxymethyl cellulose (CMC), polyacrylate de sodium, acide polyacrylique modifié, homopolymère d'acrylamide, copolymère d'acrylamide et leurs combinaisons, de préférence le polymère hydrosoluble L2 est préparé par au moins une réaction de polymérisation en émulsion avec un monomère anionique hydrosoluble,

- un polymère liant d'anode L3 choisi parmi cellulose, notamment carboxymethyl-cellulose (CMC), hydroxy-cellulose (notamment hydroxymethylcellulose ou hydroxyethylcellulose), alginate, poly(allylamine, HCl), pectine, amilopectine, gomme de guar et leurs combinaisons,
- un agent liant de cathode L4 choisi parmi poly-fluorure de vinylidène (PVDF) et leurs combinaisons, de préférence du PVDF.

[Revendication 16] Composition T selon l'une des revendications 13 à 15 comprenant :

- de 85 % en poids sec à 99,5 % en poids sec de matériau E,
- de 0,5 % en poids sec à 15 % en poids sec d'agent liant, notamment d'agent liant L,

par rapport à la quantité totale en poids sec d'agent liant, notamment d'agent liant L, et de matériau E ou bien comprenant :

- de 70 % en poids sec à 99,5 % en poids sec de matériau E,
- de 0,3 % en poids sec à 10 % en poids sec d'agent liant, notamment d'agent liant L,
- de 0,2 % en poids à 10 % en poids de support liquide,

par rapport à la quantité totale en poids sec de matériau E et d'agent liant, notamment d'agent liant L, et de support liquide.

[Revendication 17] Méthode de préparation d'une composition T selon les revendications 13 à 16, comprenant la préparation d'un agent liant L et l'addition d'au moins un matériau E et du support liquide.

[Revendication 18] Méthode de fabrication d'une anode comprenant :

- l'application sur un substrat, de préférence un substrat en métal choisi parmi cuivre, titane, argent, zinc, nickel et leurs combinaisons, plus préférentiellement un substrat en cuivre, d'au moins une composition d'anode T selon l'une des revendications 13 à 16,
- le séchage puis le calandrage du substrat enduit.

[Revendication 19] Méthode de fabrication selon la revendication 18 pour laquelle :

- l'application est réalisée à un pH inférieur à 7 ou à un pH allant de 4 à 6,5, ou
- l'application de la composition d'anode T sur le substrat est réalisée à

une épaisseur après séchage et calandrage, mesurée au moyen d'une jauge d'épaisseur de revêtement de 1 μm à 1 000 μm qui est inférieure à 500 μm , de préférence inférieure à 100 μm ou inférieure à 20 μm , ou

- l'application de la composition d'anode T sur le substrat est réalisée à une épaisseur après séchage et calandrage, mesurée au moyen d'une jauge d'épaisseur de revêtement de 1 μm à 1 000 μm , qui est supérieure à 5 μm , ou pour laquelle :

- l'application de la composition d'anode T sur le substrat est homogène, de préférence l'application de la composition d'anode T sur le substrat est homogène selon la méthode de contrôle visuel de la description.

[Revendication 20] Anode fabriquée selon la méthode de fabrication selon l'une des revendications 18 ou 19.

[Revendication 21] Méthode de fabrication d'une cathode comprenant :

- l'application d'au moins une composition aqueuse T selon l'une des revendications 13 à 16, sur un substrat métallique comprenant de l'aluminium,
- le séchage puis le calandrage du substrat métallique portant la couche de composition T.

[Revendication 22] Méthode selon la revendication 21

- le substrat est un substrat purement métallique ou un substrat composite comprenant au moins un métal et au moins un support isolant.
- le composé électro-actif est choisi parmi lithium, fer, nickel, manganèse, cobalt et leurs combinaisons.

[Revendication 23] Cathode fabriquée selon la méthode de fabrication selon l'une des revendications 21 ou 22.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 918298
FR 2303179

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 2 444 432 A1 (ROHM & HAAS [US]) 25 avril 2012 (2012-04-25)	1-12	C08G 18/10 C08G 18/32 C08G 18/48 C08G 18/72 C08L 75/04 H01M 4/62
Y	* pages 7-8, ex. 1 * -----	13-23	
Y	JP 2015 220170 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 7 décembre 2015 (2015-12-07) * pages 19-20, par. 0115 ; pages 21-23, par. 0127-0132, 0137 (B-9) ; page 25, tableaux 1, ex.12 ; pages 30-32, par. 0161-163, tableaux 6, ex. 12 ; page 2, revendications 1, 5-8 * -----	13-23	
X	EP 1 940 978 A2 (LAMBERTI SPA [IT]) 9 juillet 2008 (2008-07-09) * pages 7-8, par. 0126-0137; ex. 28-31 ; page 3, par. 0019-0020 * -----	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08K H01M C08J C08G C08L C09D C09J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 septembre 2023		Stefaniu, Cristina	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2303179 FA 918298**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **06-09-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 2444432	A1	25-04-2012	AU	2011227001 A1	10-05-2012
			CN	102532474 A	04-07-2012
			CN	103834158 A	04-06-2014
			EP	2444432 A1	25-04-2012
			EP	2527382 A1	28-11-2012
			JP	5813431 B2	17-11-2015
			JP	2012092304 A	17-05-2012
			KR	20120048476 A	15-05-2012
			US	2012101223 A1	26-04-2012
			US	2014011967 A1	09-01-2014

JP 2015220170	A	07-12-2015	AUCUN		

EP 1940978	A2	09-07-2008	AT	494339 T	15-01-2011
			EP	1940978 A2	09-07-2008
			JP	2009513763 A	02-04-2009
			US	2009209659 A1	20-08-2009
			WO	2007048766 A2	03-05-2007
