



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2015/11/03
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2016/05/12
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2023/09/05
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2017/04/03
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: CA 2015/051127
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2016/070270
(30) Priorités/Priorities: 2014/11/03 (CA2.870.076);
2015/03/24 (CA2.886.173)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08L 51/08* (2006.01),
C08F 290/06 (2006.01), *C08F 6/00* (2006.01),
C08J 3/24 (2006.01), *C08K 5/17* (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
DAIGLE, JEAN-CHRISTOPHE, CA;
VERREAULT, SERGE, CA;
TURCOTTE, NANCY, CA;
HAMEL-PAQUET, JULIE, CA;
ZAGHIB, KARIM, CA
(73) Propriétaire/Owner:
HYDRO-QUEBEC, CA
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : POLYMERE RETICULE A BASE D'UN COPOLYMERE ALEATOIRE ET D'UN AGENT RETICULANT
POLYAMINE VOLATIL, ET SES PROCEDES DE FABRICATION
(54) Title: CROSSLINKED POLYMER BASED ON A RANDOM COPOLYMER AND A VOLATILE POLYAMINATED
CROSSLINKING AGENT AND PROCESSES FOR PRODUCING SAME



(57) Abrégé/Abstract:

Sont décrits des polymères réticulés et leurs utilisations dans des systèmes électrochimiques, par exemple, comme membranes électrolytes. Plus particulièrement, ces polymères réticulés sont formés par la réticulation d'un 5 copolymère aléatoire à base de monomères acrylate ou méthacrylate de glycidyle et poly(éthylène glycol) méthyle acrylate ou méthacrylate, à l'aide d'un agent réticulant polyaminé volatil.

(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
12 mai 2016 (12.05.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/070270 A1(51) Classification internationale des brevets :
C08L 51/08 (2006.01) C08K 5/17 (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA2015/051127(22) Date de dépôt international :
3 novembre 2015 (03.11.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2.870.076 3 novembre 2014 (03.11.2014) CA
2.886.173 24 mars 2015 (24.03.2015) CA(71) Déposant : HYDRO-QUÉBEC [CA/CA]; 75, Boul. René-
Lévesque Ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).(72) Inventeurs : DAIGLE, Jean-christophe; 889 Notre-Dame-de-Grâces, Longueuil, Québec J4J 3E6 (CA). VER-
REAULT, Serge; 130 rue Pierre, St-Tite, Québec G0X
3H0 (CA). TURCOTTE, Nancy; 1800 Lionel-Boulet, Va-
rennes, Québec J3X 1S1 (CA). HÂMEL-PAQUET, Julie;
2866 Pierre Bernard, Montréal, Québec H1L 1Y9 (CA).
ZAGHIB, Karim; 2006 Marcelle Ferron, Longueuil, Qué-
bec J4N 1T8 (CA).(74) Mandataire : ROBIC, LLP; 1001, Square-Victoria, Bloc
E - 8e étage, Montréal, Québec H2Z 2B7 (CA).(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.(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,

[Suite sur la page suivante]

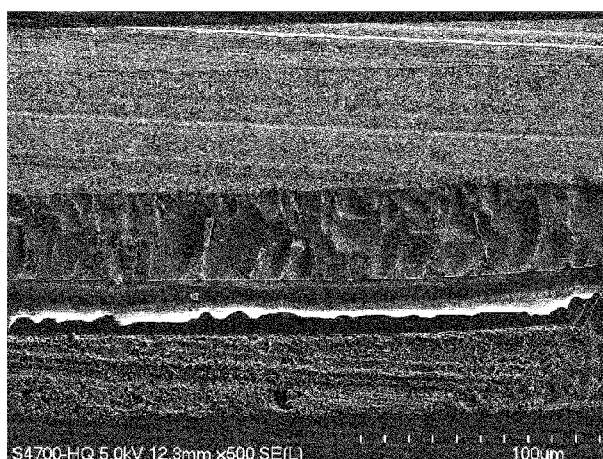
(54) Title : CROSSLINKED POLYMER BASED ON A RANDOM COPOLYMER AND A VOLATILE POLYAMINATED
CROSSLINKING AGENT AND PROCESSES FOR PRODUCING SAME(54) Titre : POLYMERE RÉTICULE À BASE D'UN COPOLYMÈRE ALÉATOIRE ET D'UN AGENT RÉTICULANT POLY-
AMINE VOLATIL, ET SES PROCÉDÉS DE FABRICATION

FIGURE 3

(57) Abstract : Crosslinked polymers and use thereof in electrochemical systems, for example as electrolyte membranes, are descri-
bed. More particularly, these crosslinked polymers are formed by crosslinking a random copolymer based on monomers of glycidyl
acrylate or methacrylate and poly (ethylene glycol) methyl acrylate or methacrylate by means of a volatile polyaminated crosslinking
agent.(57) Abrégé : Sont décrits des polymères réticulés et leurs utilisations dans des systèmes électrochimiques, par exemple, comme
membranes électrolytes. Plus particulièrement, ces polymères réticulés sont formés par la réticulation d'un 5 copolymère aléatoire à
base de monomères acrylate ou méthacrylate de glycidyle et poly(éthylène glycol) méthyle acrylate ou méthacrylate, à l'aide d'un
agent réticulant polyaminé volatil.

WO 2016/070270 A1

WO 2016/070270 A1



TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, **Publiée :**

TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

POLYMÈRE RÉTICULÉ À BASE D'UN COPOLYMÈRE ALÉATOIRE ET D'UN AGENT RÉTICULANT POLYAMINÉ VOLATIL, ET SES PROCÉDÉS DE FABRICATION

5

DOMAINE TECHNIQUE

La demande se rapporte au domaine des polymères et de leur utilisation dans des applications électrochimiques. Plus particulièrement, la technologie se rapporte au domaine des copolymères aléatoires réticulés.

10

CONTEXTE

L'un des problèmes rencontrés lors de l'utilisation de membranes dans des piles lithium-polymères concerne leur dégradation avec le temps. Ce phénomène est particulièrement important lors de l'utilisation d'agents réticulants de type radicalaire activé chimiquement ou par photochimie lors de la formation d'une membrane réticulée afin d'en augmenter la tenue mécanique. En effet, la formation de radicaux libres dans la structure polymérique engendre une dégradation de la membrane par extraction des protons présents sur la chaîne principale, causant ainsi un mécanisme de scission de chaîne. Ce phénomène est particulièrement important lors de l'utilisation de lumière UV pour l'initiation de la réaction (voir Koo, G.-H. *et al*, *J. Appl. Polym. Sc.* 2012, 125 (4), 2659-2667; et Shyichuk, A. V. *et al*, *Polymer Degradation and Stability* 2005, 88 (3), 415-419).

La réticulation chimique par réaction d'une amine avec une fonction oxirane est courante dans le monde des revêtements de type époxy et attire de plus en plus l'attention des chimistes de par sa grande réactivité (voir Benaglia, M. *et al*, *Polym. Chem.* 2013, 4 (1), 124-132; et Gadwal, I. *et al*, *Macromolecules*, 2013, 47 (1), 35-40). Ces matériaux, communément appelés matériaux thermodurcissables, sont intéressants étant donné leur durcissement qui

augmente leur résistance tant chimique que mécanique (voir Enns, J. B. *et al*, *J. Appl. Polym. Sc.*, **1983**, 28 (9), 2831-2846; et Jordan, C. *et al*, *J. Appl. Polym. Sc.*, **1992**, 46 (5), 859-871).

Une revue de la littérature montre qu'il y a plusieurs types de réactions de réticulation par voie chimique. La plupart engendre la formation de sous-produits indésirables comme de l'eau ou des acides. D'autres réactions se font à haute température ou se font en présence de catalyseur inorganique à base de cuivre (par exemple, voir Tillet, G. *et al*, *Prog. Polym. Sc.*, 2011, 36 (2), 191-217). Ces différents éléments résiduels ne sont pas souhaitables dans un système électrochimique.

Plusieurs agents réticulants aminés sont présents sur le marché. Cependant, ceux-ci sont peu volatils et restent piégés dans le polymère, les réactions de réticulations n'étant pas complétées à 100% afin d'avoir des propriétés mécaniques optimales (voir Jordan *et al*, *Supra*).

Il a été démontré que l'utilisation d'un agent réticulant de type Jeffamine® pour la formation de membranes de type gel pour la conduction ionique du lithium permettait de former un polymère réticulé (voir, par exemple, Luo, D. *et al*, *J. Appl. Polym. Sc.* **2011**, 120 (5), 2979-2984). Il est cependant possible que ces agents réticulants libres réagissent lors du cyclage de la pile causant une dégradation accélérée de l'anode de lithium et/ou de l'électrolyte gel par migration des composés de la membrane vers l'anode. De plus, la présence de Jeffamine libres augmente l'élasticité de la membrane et réduit ses propriétés mécaniques par effet de plastifiant.

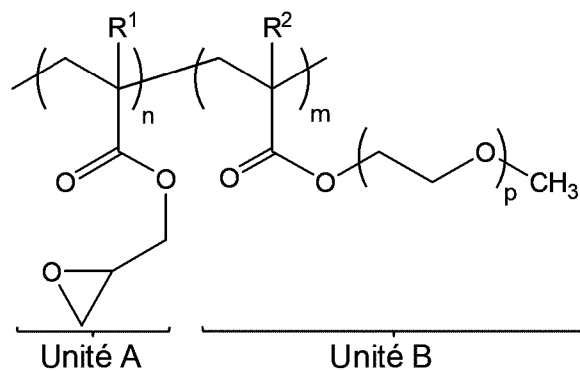
SOMMAIRE

La présente demande concerne un polymère réticulé composé d'un copolymère aléatoire à base de méthacrylate ou d'acrylate de glycidyle (Monomère A) et de poly(éthylène glycol) méthyle acrylate ou méthacrylate (Monomère B) (copolymère aléatoire) et d'un agent réticulant polyaminé volatil.

Plus précisément, la présente demande concerne un polymère réticulé composé d'un copolymère aléatoire à base d'un Monomère A étant l'acrylate ou le méthacrylate de glycidyle et d'un Monomère B étant le poly(éthylène glycol) méthyle acrylate ou méthacrylate ainsi que d'un agent réticulant polyaminé volatil possédant un point d'ébullition de moins de 150°C.

En d'autres termes, le polymère réticulé est issu de la réticulation du copolymère aléatoire en présence de l'agent réticulant polyaminé volatile. La technologie concerne aussi l'utilisation du polymère réticulé dans des applications électrochimiques. Par exemple, les polymères réticulés de la présente demande peuvent être utilisés pour la formation de membranes électrolytes solides pour cellules électrochimiques.

Selon un premier mode de réalisation, le copolymère aléatoire est de Formule I:



Formule I

dans lequel :

R^1 et R^2 , indépendamment et à chaque occurrence, est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle;

n est un nombre entier et est tel que les unités A provenant du Monomère A représentent de 10 à 45 % en mole de la composition du copolymère;

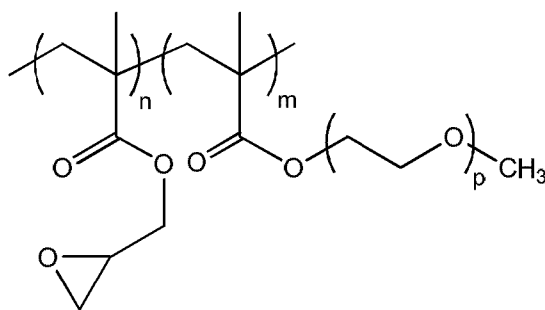
m est un nombre entier et est tel que les unités B provenant du Monomère B représentent de 55 à 90 % en mole de la composition du copolymère, où $n + m = 100\%$; et

p est un nombre entier et définit le nombre d'unités éthylène glycol présents dans l'unité B et est compris entre 2 et 30 ou est tel que l'unité B a une masse molaire moyenne en nombre entre 200 et 1000 g/mol, ou entre 250 et 600 g/mol, ou entre 400 et 750 g/mol, ou encore entre 400 et 600 g/mol;

- 5 le copolymère aléatoire de Formule I possédant une masse molaire moyenne en nombre entre 100 000 et 400 000 g/mol, bornes incluses.

Selon un exemple, R¹ est un groupement méthyle et R² est un atome d'hydrogène à chaque occurrence. Selon un autre exemple, R¹ et R² sont chacun un groupement méthyle à chaque occurrence.

- 10 Selon un autre mode de réalisation, le copolymère aléatoire est de Formule II, définie comme suit :



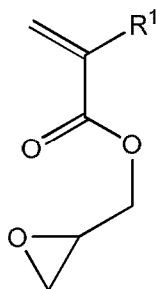
Formule II

- De préférence, le copolymère aléatoire de Formule II possède une masse molaire moyenne en nombre entre 100 000 et 400 000 g/mol bornes incluses; n est un nombre entier et est tel que l'unité A (GMA) représente de 10 à 45 % en mole de la composition du copolymère; m est un nombre entier et est tel que l'unité B (PEGMA) représente de 55 à 90 % en mole de la composition du copolymère aléatoire, où $n + m = 100\%$; et p est un nombre entier et définit le nombre d'unité
- 15
- 20 éthylène glycol présents dans l'unité B et est compris entre 2 et 30, par exemple, l'unité B a une masse molaire moyenne en nombre qui se situe entre 200 et 1000, ou entre 250 et 600, ou entre 400 et 750, ou encore entre 400 et 600.

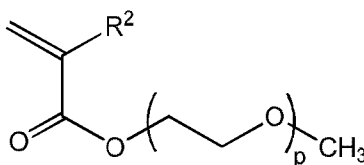
Par exemple, le copolymère aléatoire de Formule I ou II peut comprendre un ratio molaire unité A:unité B entre 15:85 et 45:55 limites incluses, un ratio molaire entre

30:70 et 45:55 limites incluses, ou un ratio molaire d'environ 39:61. Par exemple, la masse molaire moyenne en nombre du copolymère aléatoire de Formule I ou II se situe dans l'intervalle de 100 000 à 250 000 g/mol bornes incluses et l'unité A représente de 15 à 35% en mole, ou encore la masse molaire moyenne en nombre du copolymère se situe dans l'intervalle de 250 000 à 400 000 g/mol bornes incluses et l'unité A représente de 35 à 45% en mole de la composition du copolymère. Selon un autre exemple, la masse molaire moyenne en nombre du copolymère aléatoire se situe entre 280 000 et 360 000 g/mol et l'unité A représente environ 39% en mole de la composition du copolymère.

- 10 Le copolymère aléatoire de Formule I ou II peut être préalablement formé par la copolymérisation des Monomères A et B suivant :



Monomère A



Monomère B

où R^1 , R^2 et la variable p sont tels que définis plus haut. Selon un exemple, R^1 est un groupement méthyle. Selon un autre exemple, R^1 est un atome d'hydrogène. Selon un exemple, R^2 est un groupement méthyle. Selon un autre exemple, R^2 est un atome d'hydrogène. Selon un mode de réalisation, R^1 et R^2 sont identiques, par exemple, sont tous deux des groupements méthyle.

L'agent réticulant est un composé alkyl polyaminé volatil, par exemple comprenant de 1 à 3 carbone(s), de préférence 1 ou 2 carbone(s), et au moins deux

groupements amines, l'agent réticulant possédant un point d'ébullition de moins de 150°C. Des exemples d'agents réticulants incluent l'éthylène diamine, le 1,3-diaminopropane, le 1,2-diaminopropane, et leurs mélanges, de préférence, l'agent réticulant est l'éthylène diamine.

- 5 Selon un autre aspect, la présente demande concerne également un procédé de préparation d'un polymère réticulé tel qu'ici défini, lequel comprend les étapes suivantes : (a) de mélange du copolymère aléatoire et de l'agent réticulant polyaminé volatil possédant un point d'ébullition de moins de 150°C; (b) de réticulation du mélange obtenu à l'étape (a); et (c) élimination de l'agent réticulant polyaminé volatil résiduel, par évaporation, les étapes (b) et (c) pouvant être simultanées ou effectuées de manière séquentielle.

La présente demande concerne donc aussi un procédé de préparation d'un polymère réticulé tel que défini dans la présente demande, lequel comprend les étapes de : (a) mélange du copolymère aléatoire de Formule I ou II et de l'agent réticulant polyaminé, optionnellement dans un solvant; (b) réticulation, de préférence par chauffage; et (c) élimination de l'agent réticulant polyaminé volatil résiduel et, éventuellement du solvant, par évaporation, par exemple, par chauffage sous vide, les étapes (b) et (c) pouvant être simultanées ou effectuées en séquence. De préférence, l'étape (a) inclut de 5 à 10 équivalents de l'agent réticulant en fonction des groupements oxiranes des unités A. Selon un autre exemple, l'agent réticulant peut aussi être utilisé en excès et agir à titre de solvant, c'est-à-dire sans nécessiter l'ajout de solvant additionnel à l'étape (a). Le procédé peut comprendre, en outre, une étape d'épandage du mélange de l'étape (a) sur un support avant sa réticulation.

- 25 Lorsque l'étape (a) inclut l'ajout d'un solvant (autre que l'agent réticulant), le procédé peut comprendre une étape d'élimination de ce solvant avant l'étape (b), laquelle peut s'effectuer par chauffage à pression atmosphérique, par exemple, à une température située entre 50 et 100°C, de préférence entre 60°C et 90°C. Par exemple, le solvant est choisi parmi les alcools inférieurs (comme méthanol,

éthanol, isopropanol et/ou n-propanol), l'eau, et leurs mélanges, de préférence un solvant comprenant un alcool inférieur comme l'éthanol.

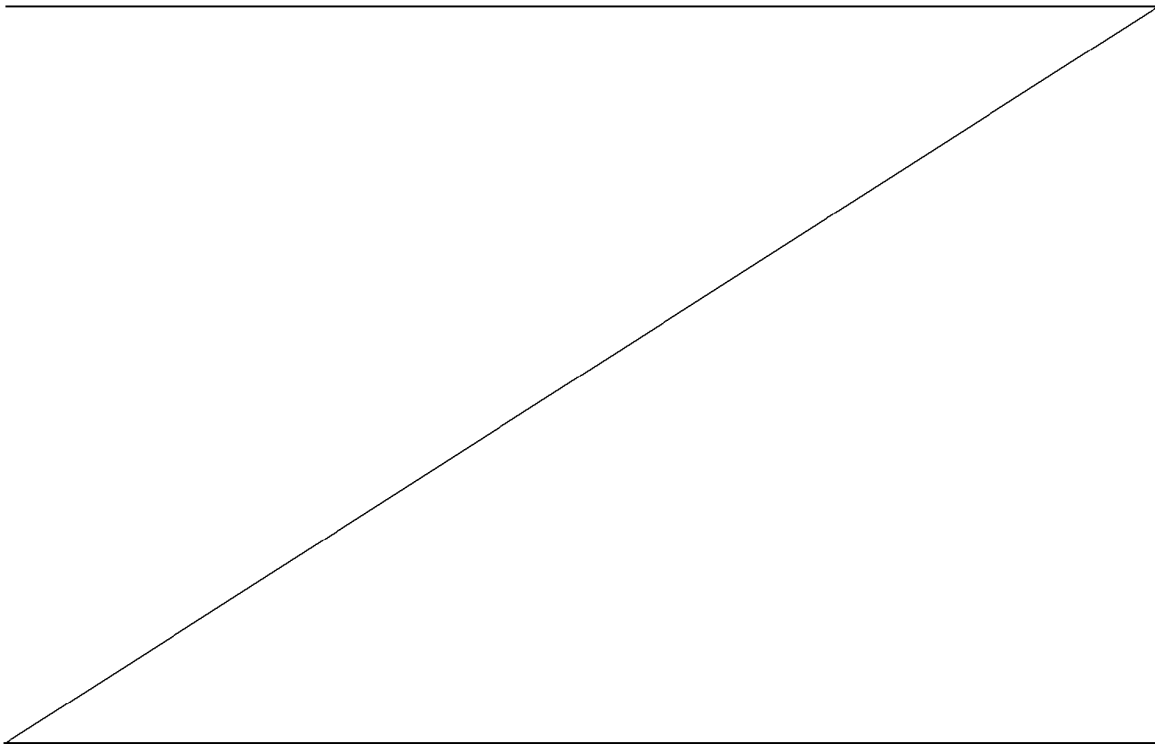
BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La Figure 1 montre le profil réactionnel entre le copolymère PEGMA-GMA (39 %molaire GMA, 61%molaire PEGMA, masse molaire de 320 000 g/mol) et l'agent réticulant par DSC.

La Figure 2 illustre la variation massique en fonction de la température pour le polymère de l'Exemple 2 avant sa réticulation (courbe de gauche) et après réticulation (courbe de droite).

Les Figures 3 et 4 montrent les images d'une coupe de la pile de l'Exemple 3 après cyclages, images obtenues par microscopie électronique à balayage (500x) avec : un détecteur SE(L) (Figure 3) et un détecteur YAG BSE (Figure 4).

La Figure 5 illustre une image SEM (5000x, détecteur YAG BSE) de l'interface entre le lithium (en noir) et la membrane électrolyte (en gris clair).



La Figure 6 présente une image SEM (5000x, détecteur SE(L)) de la membrane électrolyte démontrant la grande dureté de celle-ci.

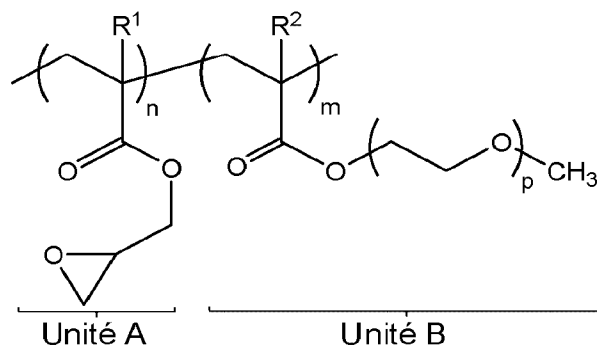
DESCRIPTION DÉTAILLÉE

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 » 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.

La présente demande concerne l'utilisation d'un copolymère aléatoire à base d'acrylate ou de méthacrylate de glycidyle (Monomère A) et de poly(éthylène glycol) méthyle acrylate ou méthacrylate (Monomère B) (copolymère aléatoire) ainsi que d'un agent réticulant polyaminé volatil pour la formation d'un polymère réticulé. La technologie concerne aussi le polymère réticulé ainsi formé et son utilisation dans des applications électrochimiques. Par exemple, pour la formation de membranes électrolytes solides de cellules électrochimiques.

Selon un premier aspect, le copolymère aléatoire est de Formule I:



Formule I

dans lequel :

R^1 et R^2 , indépendamment et à chaque occurrence, est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle;

n est un nombre entier et est tel que les unités A (provenant du Monomère A) représentent de 10 à 45 % en mole de la composition du copolymère;

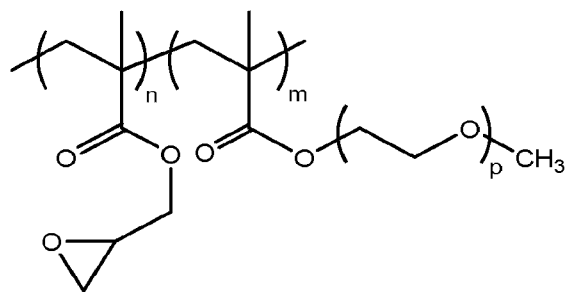
- 5 m est un nombre entier et est tel que les unités B (provenant du Monomère B) représentent de 55 à 90 % en mole de la composition du copolymère, où $n + m = 100\%$; et

- p est un nombre entier et définit le nombre d'unités éthylène glycol présents dans l'unité B et est compris entre 2 et 30 ou est tel que l'unité B a une masse molaire
10 par nombre entre 200 et 1000 g/mol, ou entre 250 et 600 g/mol, ou entre 400 et 750 g/mol, ou encore entre 400 et 600 g/mol, bornes incluses;

le copolymère aléatoire de Formule I possédant une masse molaire par nombre entre 100 000 et 400 000 g/mol, bornes incluses.

- Selon un exemple, R^1 est un groupement méthyle et R^2 est un atome d'hydrogène à chaque occurrence. Selon un autre exemple, R^1 et R^2 sont
15 chacun un groupement méthyle à chaque occurrence.

Selon un mode de réalisation, le copolymère aléatoire est de Formule II, définie comme suit :



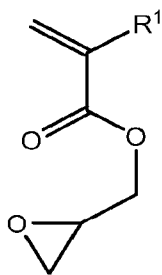
Formule II

De préférence, le copolymère aléatoire de Formule II possède une masse molaire par nombre entre 100 000 et 400 000 g/mol; où n est un nombre entier et

représente le nombre d'unités A (GMA) tel que ceux-ci composent de 10 à 45 % en mole de la composition du copolymère; où m est un nombre entier et représente le nombre d'unités B (PEGMA) tel que ceux-ci composent de 55 à 90 % en mole de la composition du copolymère, et où $n + m = 100\%$; et où p est un nombre entier et définit le nombre d'unité éthylène glycol présents dans l'unité B et est compris entre 2 et 30. Par exemple, l'unité B a une masse molaire par nombre qui se situe entre 200 et 1000, ou entre 250 et 600, ou entre 400 et 750, ou encore entre 400 et 600.

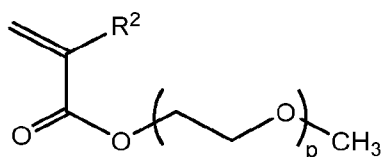
Selon un exemple, le copolymère aléatoire de Formule I ou II comprend un ratio molaire unité A:unité B entre 15:85 et 45:55 limites incluses, un ratio molaire unité A:unité B se situant entre 30 :70 et 45:55, ou un ratio molaire d'environ 39:61. Par exemple, la masse molaire par nombre du copolymère aléatoire de Formule I ou II se situe dans l'intervalle de 100 000 à 250 000 g/mol bornes incluses et l'unité A représente de 15 à 35% en mole, ou encore la masse molaire par nombre du copolymère aléatoire se situe dans l'intervalle de 250 000 à 400 000 g/mol bornes incluses et l'unité A représente de 35 à 45% en mole de la composition du copolymère. Par exemple, la masse molaire par nombre du copolymère aléatoire peut se situer entre 280 000 et 360 000 g/mol et l'unité A représenter environ 39% en mole de la composition du copolymère.

Le copolymère aléatoire de Formule I ou II est, par exemple, préalablement formé par copolymérisation aléatoire des Monomères A et B suivants :



Monomère A

10



Monomère B

où R^1 , R^2 et p sont tels que définis plus haut.

L'agent réticulant ajouté au copolymère aléatoire de Formule I ou II est un composé alkyl polyaminé volatil, par exemple comprenant de 1 à 3 carbone(s), de préférence 1 ou 2 carbone(s), et au moins deux groupements amines, l'agent réticulant possédant de préférence un point d'ébullition de moins de 150°C. Des exemples d'agents réticulants comprennent l'éthylène diamine, le 1,3-diaminopropane, le 1,2-diaminopropane ou leurs mélanges, de préférence l'agent réticulant est l'éthylène diamine. Avantageusement, les composés diamminés possèdent 4 protons, leur permettant ainsi de réticuler 4 fonctions oxiranes. De plus, leur point d'ébullition peu élevé, soit environ 116°C pour l'éthylène diamine, fait en sorte qu'il facilite l'évaporation des résidus après réticulation.

Le polymère réticulé de la présente demande permet d'obtenir des matériaux d'électrolyte solide possédant une dureté significative (voir Figure 6). Sans vouloir être lié par la théorie, étant donné que l'agent réticulant utilisé dans la présente demande possède une courte chaîne carbonée, ceci augmente de façon significative les propriétés mécaniques (module de Young, le module de cisaillement, etc.) du polymère réticulé étant donné la rigidité du corps carboné servant à la réticulation et l'augmentation de la densité de réticulation (Sindt *et al.*, 1996, *Polymer*, 37(14), 2989-97, et Patil *et al.*, 2013, *Soft Matter*, 9, 3589-3599). Ainsi, l'utilisation d'agents réticulants volatils (de faible masse molaire) tels que dans la présente demande, comparativement à des agents de type Jeffamine peut permettre d'augmenter le module de cisaillement du polymère. Cette propriété est considérée comme essentielle afin de prévenir la formation de dendrites de lithium (Singh *et al.*, 2007, *Macromolecules*, 40, 4578-4548; Monroe

et al, 2004, *J. Electrochem. Soc.*, 151(6), A880-A886; et Monroe *et al*, 2005, *J. Electrochem. Soc.*, 152(2), A396-A404).

La présente technologie concerne aussi un procédé de préparation d'un polymère réticulé tel que défini dans la présente demande, lequel comprend des
5 étapes de : (a) mélange du copolymère aléatoire de Formule I ou II et de l'agent réticulant polyaminé volatil, optionnellement dans un solvant; (b) réticulation (par exemple, par chauffage); et (c) élimination de composés volatils résiduels, incluant l'agent réticulant polyaminé volatil et éventuellement du solvant, par évaporation (par exemple, par chauffage sous vide), les étapes (b) et (c) pouvant
10 être simultanées ou effectuées en séquence. De préférence, l'étape (a) inclut de 5 à 10 équivalents de l'agent réticulant en fonction des groupements oxiranes des unités A. Selon un exemple, l'agent réticulant peut aussi être ajouté en excès et aussi servir à titre de solvant, c'est-à-dire sans ajout de solvant additionnel à l'étape (a).

15 Lorsque l'étape (a) inclut l'ajout d'un solvant, le procédé peut comprendre une étape d'élimination de ce solvant avant l'étape (b), laquelle peut s'effectuer par chauffage à pression atmosphérique, par exemple, à une température située entre 50 et 100°C, de préférence entre 60°C et 90°C. La température de séchage permet, par exemple, d'éliminer le solvant tout en préservant l'agent
20 réticulant de point d'ébullition plus élevé dans la composition. Des exemples de solvants comprennent des alcools inférieurs (comme méthanol, éthanol, isopropanol et/ou n-propanol), de l'eau, ou leurs mélanges, de préférence un alcool inférieur comme l'éthanol.

Le mélange de l'étape (a) peut aussi contenir d'autres éléments tels que des sels
25 de lithium dans le cas d'une utilisation comme membrane électrolyte. Ce mélange pourrait aussi servir de matrice pour un matériau électrochimiquement actif comme, par exemple, dans une cathode. Dans ce cas, le matériau électrochimiquement actif peut être ajouté au mélange de l'étape (a) et inclure, éventuellement, un matériau de conduction.

L'étape de réticulation par chauffage a, de préférence, lieu après l'épandage du mélange obtenu à l'étape (a) sur un support. Cet épandage peut se faire selon les méthodes usuelles au domaine de l'électrochimie, par exemple, par la méthode « Doctor blade ». Le support peut être, par exemple, un film polymère
5 ou un élément de pile comme un matériau de cathode préparé sous forme de film. Par exemple, le support est un film polymère et peut être retiré après l'étape (c).

L'étape de réticulation peut se faire à une température d'au moins 60°C, ou entre 70 et 200°C, de préférence entre 80 et 180°C. Le polymère ainsi réticulé est
10 ensuite séché afin d'éliminer toute trace de composé volatil, incluant l'agent réticulant polyaminé volatil, ainsi que les traces de solvant utilisé lors de l'étape de mélange selon le cas. L'élimination se fait à une température se situant au-dessus du point d'ébullition, à la pression utilisée (e.g. sous vide), de l'agent réticulant. Le séchage peut comprendre une étape initiale de chauffage à
15 pression normale suivie d'une étape de séchage par chauffage sous vide.

Exemple 1 : Préparation d'un copolymère de Formule I

a) Préparation des réactifs

Une solution de poly(éthylène glycol) méthyl méthacrylate (PEGMA, $M_n = 500$, Sigma-Aldrich 447943) dans du toluène est passée sur un lit d'oxyde
20 d'aluminium (Al_2O_3) basique. La concentration de la solution est déterminée par 1H RMN après purification. Le méthacrylate de glycidyle (GMA) est aussi passé sur un lit de Al_2O_3 basique. De l'azobisisobutyronitrile (AIBN) est purifié par recristallisation dans du méthanol séché sous vide pendant 12 heures. Les monomères sont utilisés immédiatement après purification. Tous les autres
25 produits chimiques, qui proviennent, par exemple, de Sigma Aldrich, sont utilisés tels que reçus.

b) Co-polymérisation de GMA et PEGMA

Une solution de 22.0 g de PEGMA dans le toluène (32 mol%) et de 1.0g de GMA est introduite dans un ballon de 50 mL. La solution est agitée pendant 30 minutes sous atmosphère d'azote. Le ballon est surmonté d'un condenseur et 50.0 mg d'AIBN est ajouté. La solution est chauffée à 80°C sous azote pendant 8 heures, puis refroidie et versée dans 10 volumes d'éther diéthylique froid. Le polymère visqueux est précipité et le surnageant est décanté. Le polymère est versé une deuxième fois dans 10 volumes d'hexanes et le surnageant est de nouveau décanté. Le polymère est séché à 60°C sous vide durant 12 heures.

- 10 Un résultat typique obtenu est une conversion de 75% avec un rendement de 4.5 g. Selon cet exemple, l'insertion de GMA est de 30 mol% et la masse molaire est de 100 000 g/mol.

- La même procédure est utilisée, incluant l'ajustement des quantités de réactifs initiaux, pour la préparation d'un copolymère ayant une masse molaire de 140 000 g/mol et un taux d'insertion de GMA d'environ 18 mol%, et d'un copolymère ayant une masse molaire de 320 000 g/mol et un taux d'insertion de GMA d'environ 39 mol%.

Exemple 2 : Préparation d'un polymère réticulé

- La préparation du polymère réticulé est effectuée dans une salle blanche à un point de rosée de -56°C. Le copolymère PEGMA-GMA préparé à l'Exemple 1 est d'abord dissous dans un minimum d'éthanol sec, afin d'avoir une bonne viscosité, permettant ainsi l'épandage sur un film de polypropylène. Par exemple, 1.92 g du polymère de $M_n = 100\,000$ g/mol est dissout dans 2.0 ml d'éthanol. Après dissolution, 0.27g de LiTFSI (rapport 30 :1, Li :O) est ajouté au mélange et la solution agitée à 60°C pendant 2 heures. Par la suite, 0.155g d'éthylène diamine est ajouté au mélange. Celui-ci est agité pour une période de 15 minutes puis épandu sur un film de polypropylène (200µm) par Doctor Blade. Le film est séché puis réticulé à 60°C pendant 12 heures. La température de chauffage est

augmentée à 120°C pour une période de 6 heures. Finalement, le film est ensuite maintenu à 120°C sous vide pour une période de 6 heures additionnelle afin d'assurer la complète évaporation de l'éthylène diamine résiduel.

Un exemple de profil réactionnel entre le polymère et l'éthylène diamine est présenté à la Figure 1 (copolymère ayant une masse molaire de 320 000 g/mol, 39 %molaire de GMA, et 61%molaire de PEGMA). Dans ce cas, la réaction de réticulation a lieu entre 98°C et 165°C et résulte en une Tg de 171°C après réticulation, démontrant une amélioration de la tenue mécanique.

Exemple 3 : Capacité du polymère réticulé

10 Une pile incorporant une membrane électrolyte formée du polymère de l'Exemple 2 démontre une capacité entre 130 et 150 mAh/g à 80°C. La cathode de la pile testée comprend du LiFePO₄ enrobé de carbone et un liant polymère à base de PEO. L'anode de la pile est un film de lithium d'une épaisseur de 45µm.

15 Les cyclages sont optimaux à un régime de C/6. De plus, les batteries sont stables pour une période supérieure à 100 cycles à ce régime avec une perte minime de capacité. La capacité est en fonction de la masse molaire du polymère et du taux de GMA. Les meilleurs résultats dans ces conditions ont été obtenus avec un polymère ayant une masse molaire de 320 000 g/mol et 39 %molaire de GMA. Aucune formation de dendrites n'a été observée.

20 En fait, les images d'une coupe de cette dernière pile (après cyclages) effectuées par microscopie électronique à balayage (SEM) sont présentées aux Figures 3 à 6. Les Figures 3 et 4 montrent bien la conservation de l'intégrité de la batterie. L'agrandissement montré à la Figure 5 démontre que le lithium (en noir sur cette figure) ne traverse pas la membrane électrolyte (en gris clair sur cette figure) et
25 que, donc, aucune formation de dendrites n'est observée. À la Figure 6, la présence de zones de déformation dues à la pression exercée lors de la préparation de la pile démontre la grande dureté de la membrane électrolyte.

Exemple 4 : Stabilité thermique du polymère réticulé

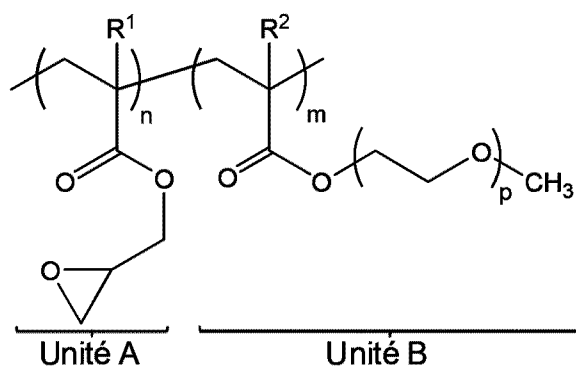
L'amélioration de la tenue mécanique par réticulation est démontrée par une diminution du taux de dégradation pour une température donnée. L'analyse thermogravimétrique présentée à la Figure 2 montre la dégradation de deux polymères en fonction de la température. La courbe de gauche correspond au polymère sans réticulation avec 39 %mol de GMA et une M_n de 320 000 g/mol. La courbe de droite montre le même polymère après réticulation. Une augmentation de la température de dégradation entre 6-18°C est remarquée.

Il peut être observé qu'à 250°C le polymère réticulé a conservé 97% de son intégrité en comparaison du polymère non-réticulé qui n'en a conservé que 91%. Cette différence de stabilité est encore plus importante à haute température. Aucune perte majeure de masse n'est observée entre 120-150°C pour le polymère réticulé, démontrant l'évaporation complète de l'éthylène diamine (point d'ébullition de 116°C) lors de la formation du film. Ceci supporte aussi le fait que la membrane ne contient aucun résidu de l'agent de réticulation.

REVENDEICATIONS

1. Polymère réticulé composé d'un copolymère aléatoire à base d'un Monomère A étant l'acrylate ou le méthacrylate de glycidyle et d'un Monomère B étant le poly(éthylène glycol) méthyle acrylate ou méthacrylate ainsi que d'un agent réticulant polyaminé volatil possédant un point d'ébullition de moins de 150°C.

2. Polymère selon la revendication 1, dans lequel le copolymère aléatoire est de Formule I :



Formule I

dans lequel :

R^1 et R^2 , indépendamment et à chaque occurrence, est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle;

n est tel que les unités A provenant du Monomère A représentent de 10 à 45 % en mole de la composition du copolymère;

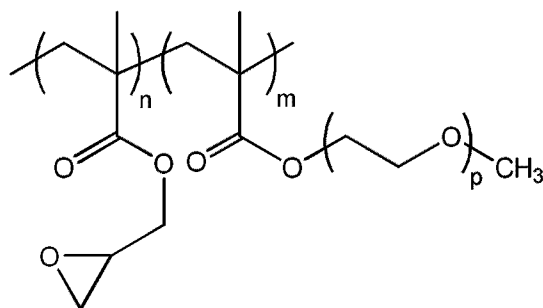
m est tel que les unités B provenant du Monomère B représentent de 55 à 90 % en mole de la composition du copolymère, où $n + m = 100\%$; et

p définit le nombre d'unité éthylène glycol présents dans l'unité B et est compris entre 2 et 30, bornes incluses, ou est tel que l'unité B a une masse molaire moyenne en nombre entre 200 et 1000 g/mol, bornes incluses;

le copolymère aléatoire de Formule I possédant une masse molaire moyenne en nombre entre 100 000 et 400 000 g/mol, bornes incluses.

3. Polymère selon la revendication 2, dans lequel R¹ est un groupement méthyle et R² est un atome d'hydrogène.

4. Polymère selon la revendication 2, dans lequel le copolymère aléatoire est de Formule II :



Formule II

dans lequel :

n , m et p sont tels que définis à la revendication 2;

le copolymère aléatoire de Formule II possédant une masse molaire moyenne en nombre entre 100 000 et 400 000 g/mol, bornes incluses.

5. Polymère selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans lequel la masse molaire moyenne en nombre du copolymère aléatoire se situe dans l'intervalle de 100 000 à 250 000 g/mol bornes incluses, et l'unité A représente de 15 à 35% en mole de la composition du copolymère aléatoire.

6. Polymère selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans lequel la masse molaire moyenne en nombre du copolymère se situe dans l'intervalle de 250 000 à 400 000 g/mol bornes incluses et l'unité A représente de 35 à 45% en mole de la composition du copolymère.

7. Polymère selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans lequel la masse molaire moyenne en nombre du copolymère aléatoire se situe entre 280 000 et 360 000 g/mol et l'unité A représente environ 39% en mole de la composition du copolymère.

8. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'agent réticulant est un composé alkyl comprenant 1 ou 2 carbone(s) et au moins deux groupements amines.
9. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel
5 l'agent réticulant est l'éthylène diamine, le 1,3-diaminopropane, le 1,2-diaminopropane ou un mélange d'au moins deux de ceux-ci.
10. Polymère selon la revendication 9, dans lequel l'agent réticulant est l'éthylène diamine.
11. Procédé de préparation d'un polymère réticulé tel que défini dans l'une
10 quelconque des revendications 1 à 10, lequel comprend les étapes suivantes :
- (a) de mélange du copolymère aléatoire et de l'agent réticulant polyaminé volatil possédant un point d'ébullition de moins de 150°C;
 - (b) de réticulation du mélange obtenu à l'étape (a); et
 - (c) élimination de l'agent réticulant polyaminé volatil résiduel, par
15 évaporation, les étapes (b) et (c) pouvant être simultanées ou effectuées de manière séquentielle.
12. Procédé selon la revendication 11, lequel comprend en outre une étape d'épandage du mélange obtenu à l'étape (a) sur un support.
13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, lequel comprend l'ajout d'un
20 solvant à l'étape (a).
14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel le solvant comprend un alcool inférieur, de l'eau, ou un mélange d'au moins deux de ces derniers.
15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le solvant est un alcool inférieur choisi parmi le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol et leurs
25 mélanges.
16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel le solvant est l'éthanol.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, lequel comprend en outre une étape d'évaporation du solvant avant l'étape (b) de réticulation.

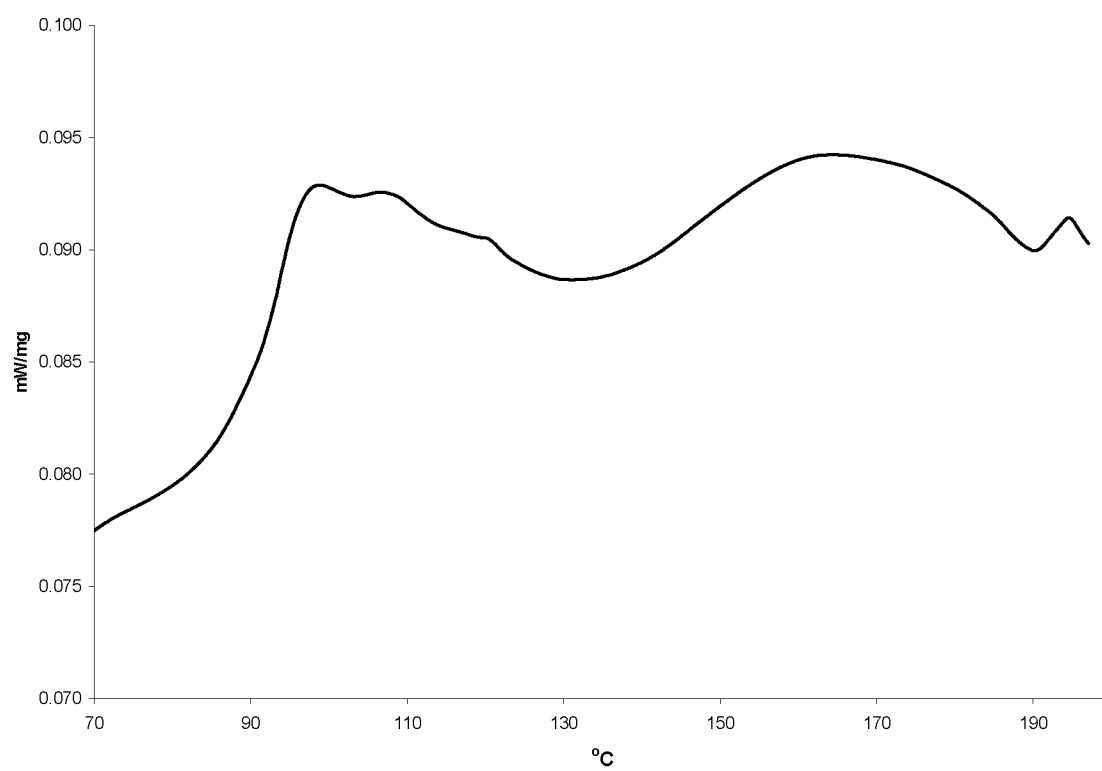
5 18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel l'étape d'évaporation du solvant est effectuée par évaporation à pression atmosphérique à une température située entre 50 et 100°C.

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel l'étape d'évaporation du solvant est effectuée par évaporation à pression atmosphérique à une température située entre 60°C et 90°C.

10 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 19, dans lequel l'étape (b) de réticulation comprend une étape de chauffage.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 20 dans lequel l'étape (c) comprend une étape d'évaporation par chauffage sous vide.

1/6

**FIGURE 1**

2/6

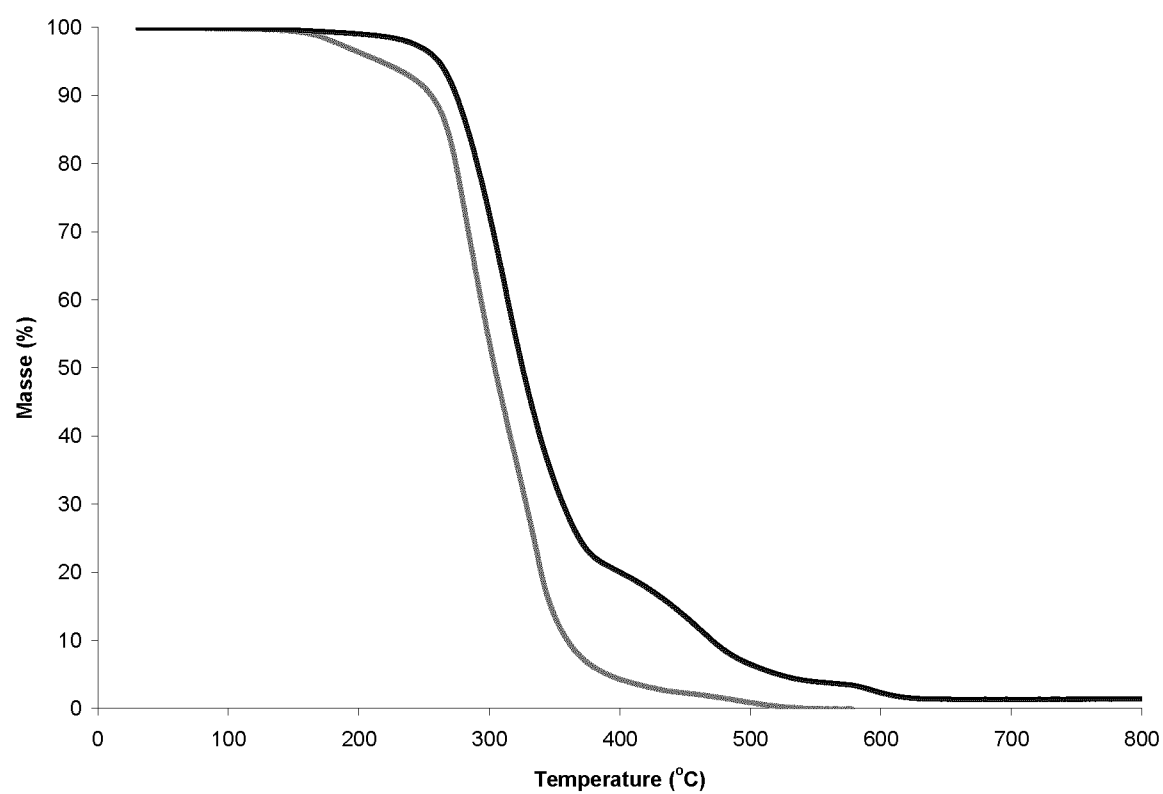
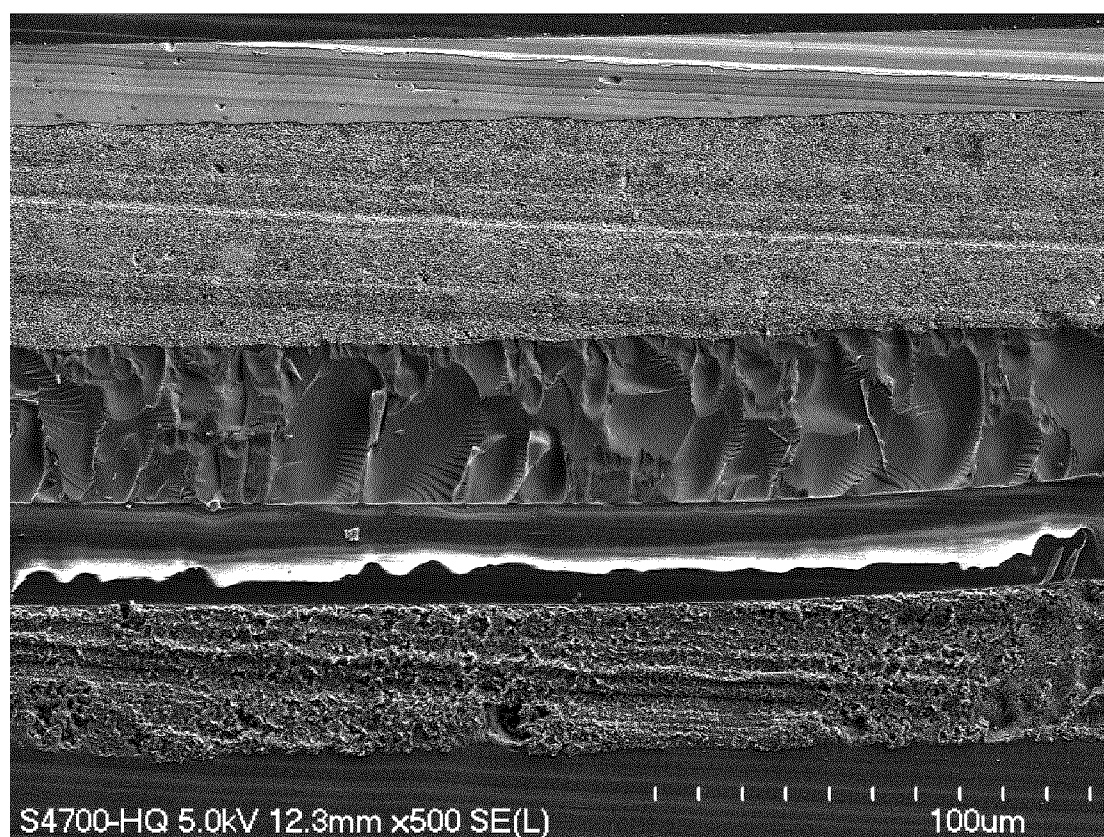


FIGURE 2

3/6

**FIGURE 3**

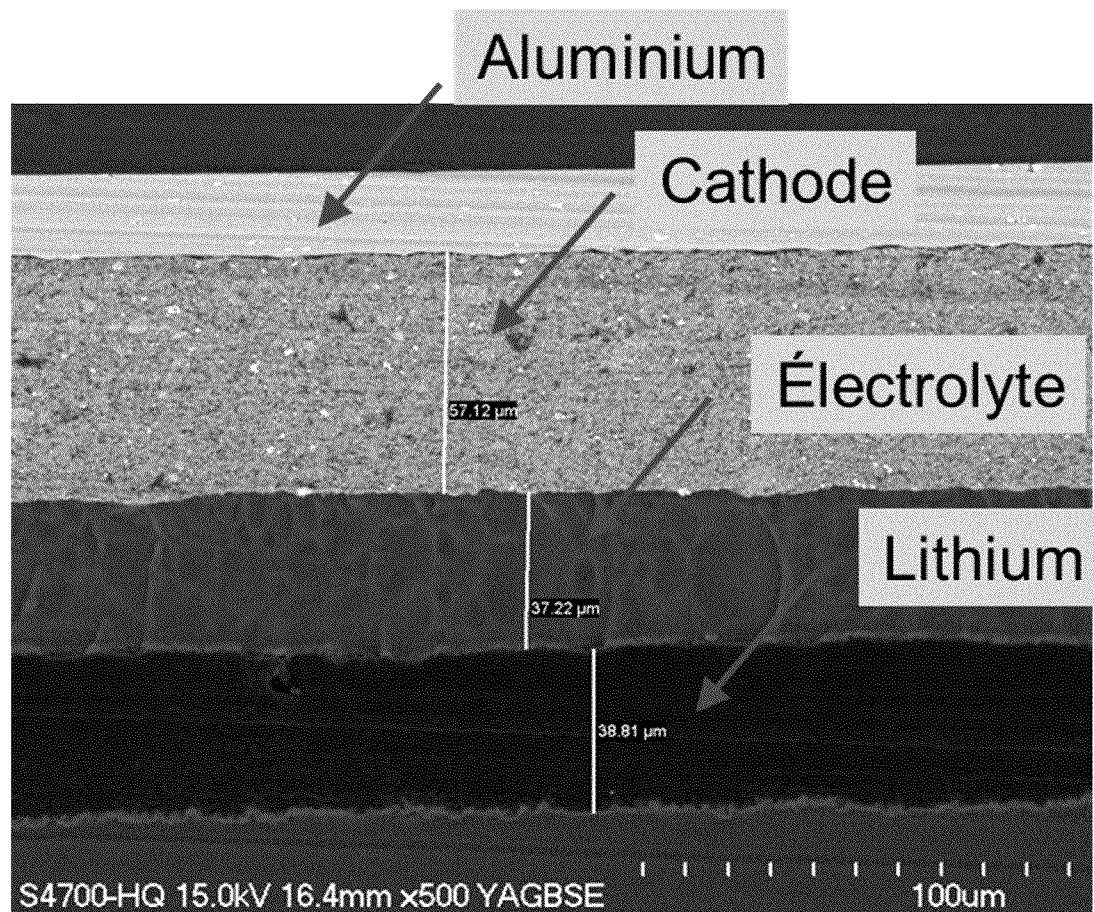
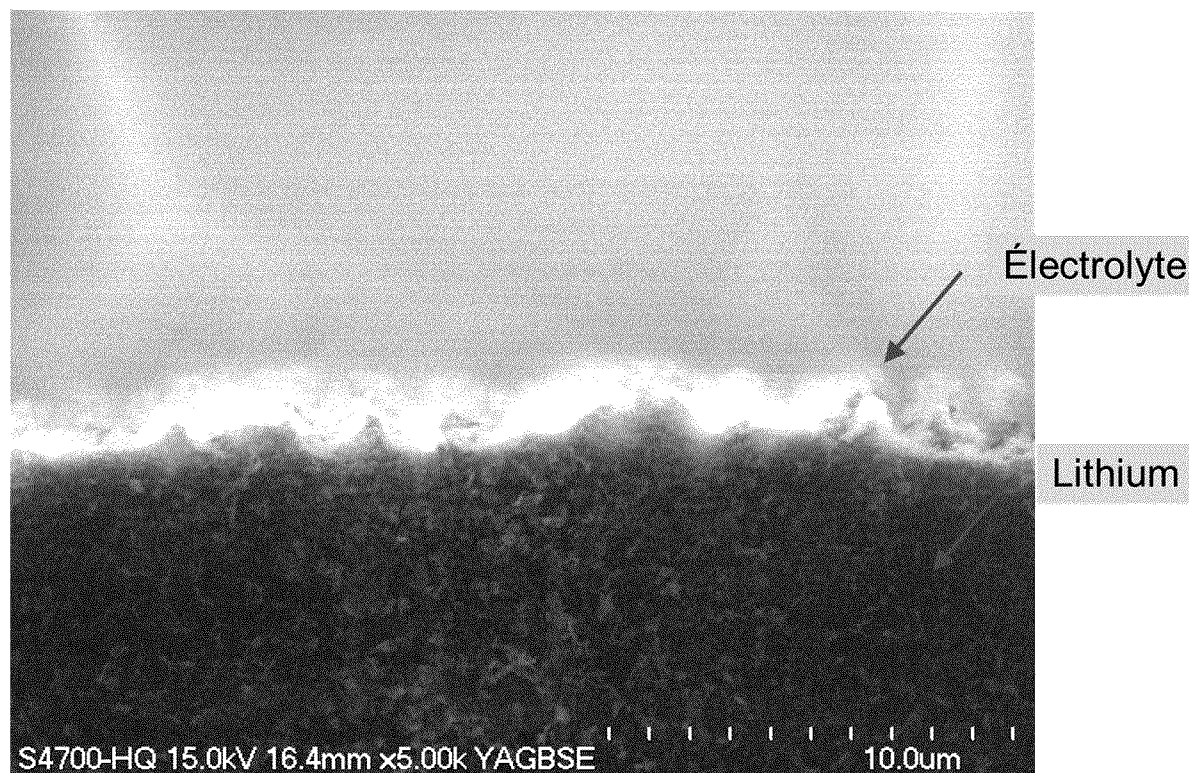
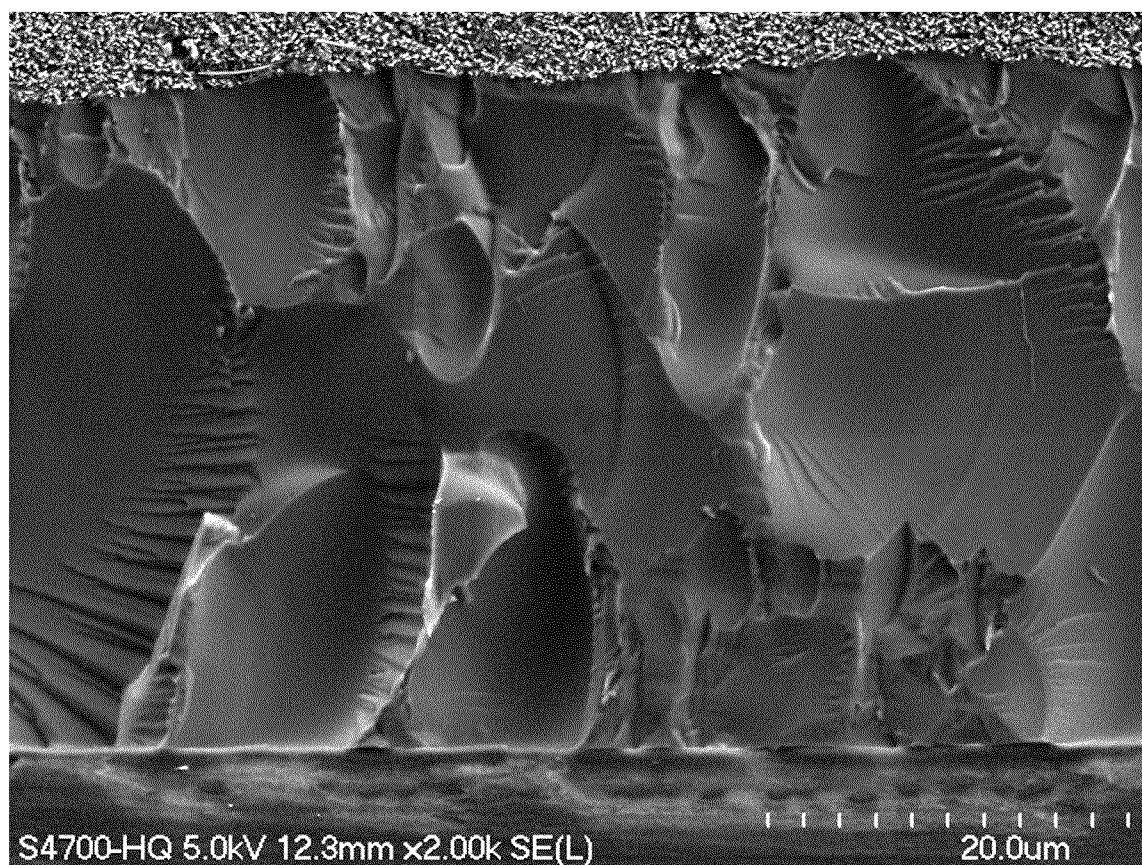


FIGURE 4

**FIGURE 5**

**FIGURE 6**

