

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 26.11.15.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.06.17 Bulletin 17/22.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions — FR et MICHELIN RECHERCHE ET TECH-
NIQUE S.A. Société anonyme — CH.

72 Inventeur(s) : FEDURCO MILAN, DELFINO ANTO-
NIO et OLSOMMER DAVID.

73 Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions, MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE
S.A. Société anonyme.

74 Mandataire(s) : MANUF FSE PNEUMATIQUES
MICHELIN Société en commandite par actions.

54 PROCEDE DE DEPOT D'UN REVETEMENT ADHESIF AU METAL, HYDROPHOBE ET ELECTRIQUEMENT
CONDUCTEUR.

57 Procédé de dépôt sur un substrat dont au moins la
surface est au moins en partie métallique, d'un revêtement
adhésif au métal, hydrophobe et électriquement conduc-
teur, à base de microparticules électriquement conductrices
et d'une matrice polymère P comportant au moins un poly-
mère fluoré thermoplastique P1 et une résine thermodurcis-
sable P2, ledit procédé comportant au moins les étapes
suivantes :

- dans un premier récipient, dissoudre le polymère P1
dans un solvant organique, dit premier solvant, de ce
polymère;
- dans un deuxième récipient, disperser les microparti-
cules électriquement conductrices dans un solvant orga-
nique du polymère P1, dit deuxième solvant, identique ou
différent du premier solvant;
- ajouter, dans le premier récipient, la résine thermodur-
cissable P2 à l'état liquide;
- mélanger le contenu des premier et deuxième réci-
pients puis déposer le mélange ainsi obtenu sur le substrat;
- réticuler la résine P2 et éliminer les solvants, pour ob-
tention du revêtement final visé.

Le procédé de l'invention est avantageusement mis en
oeuvre pour l'application d'un tel revêtement sur une plaque

bipolaire en acier, en particulier en acier inox, pour pile à
combustible.



**PROCÉDÉ DE DÉPÔT D'UN REVÊTEMENT ADHÉSIF AU MÉTAL,
HYDROPHOBE ET ÉLECTRIQUEMENT CONDUCTEUR**

5

1. DOMAINE DE L'INVENTION

10 Le domaine de la présente invention est celui des compositions solides utilisables notamment comme revêtement adhésif au métal, hydrophobe et électriquement conducteur.

Elle se rapporte plus particulièrement aux procédés de dépôt de telles compositions, parfois qualifiées aussi de « peintures », sur des substrats au moins en partie métalliques, en particulier sur des plaques bipolaires en acier pour piles à combustible à membrane polymère échangeuse d'ions, dites « PEM » (pour *Proton Exchange Membrane*).

15

2. ETAT DE LA TECHNIQUE

20 On rappellera tout d'abord qu'une pile à combustible PEM est constituée d'un empilage de cellules électrochimiques élémentaires connectées électriquement en série et qui, chacune, développe une certaine tension, en général comprise entre 0,3 et 1,1 Volt. La tension totale développée par la pile vaut donc la somme des tensions élémentaires, par exemple de l'ordre de quelques centaines de Volts pour des piles à combustible visant des applications au

25 domaine des transports.

Chaque cellule électrochimique élémentaire est habituellement constituée de la superposition de cinq couches : une feuille en matériau polymère dont une zone forme une membrane échangeuse d'ions, deux électrodes comportant des éléments chimiques nécessaires au déroulement de la réaction électrochimique, comme par exemple du platine, et deux couches

30 de diffusion des gaz (GDL pour *Gaz Diffusion Layer*) permettant d'assurer une diffusion homogène des gaz utilisés sur la totalité de la surface de la membrane échangeuse d'ions.

L'alimentation des gaz est assurée par des plaques que l'on appelle en général « plaques bipolaires » car elles sont en contact avec l'anode d'une cellule et avec la cathode de la cellule adjacente.

35

Ces plaques bipolaires remplissent deux fonctions très différentes. On sait qu'il faut alimenter la pile en gaz carburant et en gaz comburant, c'est-à-dire en hydrogène et en air ou en oxygène pur, et qu'il faut également la refroidir, c'est-à-dire la faire traverser par un fluide

40

de refroidissement comme de l'eau. L'une des fonctions des plaques bipolaires est de permettre l'acheminement de ces différents fluides nécessaires au fonctionnement de la pile à combustible. Par ailleurs, les plaques bipolaires remplissent également une fonction électrique : assurer la conduction électrique entre l'anode et la cathode de chacune des cellules électrochimiques adjacentes.

Ces différentes fonctions, acheminer les fluides et conduire l'électricité, donnent le cahier des charges auquel doivent satisfaire les matériaux utilisés pour la réalisation de ces plaques bipolaires. Les matériaux utilisés doivent présenter une très grande conductibilité électrique, ils doivent aussi être étanches aux fluides utilisés et faire preuve d'une très grande stabilité chimique vis-à-vis de ces fluides.

En outre, les plaques bipolaires doivent présenter les caractéristiques mécaniques suffisantes pour permettre la superposition d'un grand nombre de cellules électrochimiques élémentaires et plaques bipolaires associées et le maintien de l'ensemble par compression entre des plaques d'extrémité grâce à des tirants. Elles doivent donc présenter des caractéristiques mécaniques suffisantes pour supporter cette compression.

Le graphite est couramment utilisé car ce matériau offre tout à la fois une grande conductibilité électrique et est chimiquement inerte aux fluides utilisés. A titre d'exemple, la demande de brevet WO 2005/006472 montre une réalisation possible de telles plaques bipolaires. On voit qu'elles sont constituées par la superposition de deux plaques en graphite relativement rigides avec interposition d'une feuille réalisée en matière graphite assez souple afin de s'accommoder des tolérances d'épaisseur des différentes couches. Les plaques en graphites comportent les réseaux de canaux nécessaires à la distribution des gaz carburant et en gaz comburant, et le réseau de canaux permettant de faire traverser chaque plaque bipolaire par un fluide de refroidissement comme de l'eau. Malheureusement, les éléments rigides participant à la constitution des plaques bipolaires en graphite sont assez fragiles aux chocs, en particulier pendant les manipulations lors de l'assemblage de la pile. La couche réalisée en matériau graphite souple, dont il a été fait état précédemment, est en outre tout particulièrement difficile à manipuler de façon industrielle. Tout ceci pénalise de façon importante les coûts de fabrication de telles plaques bipolaires.

Des plaques bipolaires en acier, notamment en acier inox ou recouvertes d'acier inox sont également connues pour ce type d'applications. Si elles sont certes beaucoup plus robustes mécaniquement que des plaques en graphite, elles doivent être toutefois recouvertes de revêtements de protection protégeant le métal contre la corrosion, capables d'adhérer au métal tout en offrant une conductivité électrique suffisante, ce qui rend la formulation de tels revêtements ainsi que leurs procédés de dépôt particulièrement complexes à mettre au point.

De telles plaques bipolaires et/ou leurs revêtements de protection et/ou des procédés de dépôts de tels revêtements ont par exemple été décrits dans les documents brevet US 6 372 376, US 6 379 476, US 6 537 359, US 7 365 121, US 7 910 262, WO 02/13300.

L'objet de la présente invention est de proposer un procédé de dépôt nouveau qui permet l'obtention d'un revêtement de protection pour plaque bipolaire qui répond aux exigences décrites ci-dessus, tout en conférant avantageusement à ce revêtement non seulement souplesse et flexibilité, mais aussi des propriétés auto-obturantes particulièrement avantageuses.

3. BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

Ainsi, selon un premier objet, la présente invention concerne un procédé de dépôt sur un substrat dont au moins la surface est au moins en partie métallique, d'un revêtement adhésif au métal, hydrophobe et électriquement conducteur, ledit revêtement étant à base de microparticules électriquement conductrices et d'une matrice polymère P comportant au moins un polymère fluoré thermoplastique P1 et une résine thermodurcissable P2, ledit procédé comportant au moins les étapes suivantes :

- dans un premier récipient, dissoudre le polymère P1 dans un solvant organique, dit premier solvant, de ce polymère ;
- dans un deuxième récipient, disperser les microparticules électriquement conductrices dans un solvant organique du polymère P1, dit deuxième solvant, identique ou différent du premier solvant ;
- ajouter, dans le premier récipient, la résine thermodurcissable P2 à l'état liquide;
- mélanger le contenu des premier et deuxième récipients puis déposer le mélange ainsi obtenu sur le substrat ;
- réticuler la résine et éliminer les solvants, pour obtention du revêtement final visé.

Ce procédé de l'invention est avantageusement mis en œuvre pour le dépôt d'un tel revêtement sur une plaque bipolaire en acier, en particulier en acier inox, pour pile à combustible.

L'invention concerne également tout substrat dont au moins la surface est au moins en partie métallique et revêtue d'un revêtement adhésif au métal, hydrophobe et électriquement conducteur, susceptible d'être obtenu par le procédé de l'invention, en particulier toute plaque bipolaire en acier, en particulier en acier inox, pour pile à combustible.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description détaillée et des exemples de réalisation qui suivent.

5 4. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Dans la présente demande, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages en masse (ou en poids, de manière équivalente).

10 L'expression « x et/ou y » signifie « x » ou « y » ou les deux (c'est-à-dire « x et y »). Tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « entre a et b » représente le domaine de valeurs allant de plus de « a » à moins de « b » (c'est-à-dire bornes « a » et « b » exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « de a à b » signifie le domaine de valeurs allant de « a » jusqu'à « b » (c'est-à-dire incluant les bornes strictes « a » et « b »).

15 Un premier objet de la présente invention est donc un procédé de dépôt sur un substrat dont au moins la surface est au moins en partie métallique, d'un revêtement adhésif au métal, hydrophobe (anti-corrosion) et électriquement conducteur, ce revêtement (donc par définition solide) étant à base de microparticules électriquement conductrices et d'une matrice polymère P comportant au moins un polymère fluoré thermoplastique P1 et une résine (ou composition de résine) thermodurcissable P2, ledit procédé comportant au moins les étapes suivantes :

- 25 - dans un premier récipient, dissoudre le polymère P1 dans un solvant organique, dit premier solvant, de ce polymère ;
- dans un deuxième récipient, disperser les microparticules électriquement conductrices dans un solvant organique du polymère P1, dit deuxième solvant, identique ou différent du premier solvant ;
- ajouter, dans le premier récipient, la résine thermodurcissable P2 à l'état liquide;
- 30 - mélanger le contenu des premier et deuxième récipients puis déposer le mélange (suspension) ainsi obtenu sur le substrat ;
- réticuler la résine et éliminer les solvants, pour obtention du revêtement final visé à l'état solide.

35 Préférentiellement, le polymère P1 comporte au moins un homopolymère ou un copolymère de fluorure de vinylidène (en abrégé « PVDF »), c'est-à-dire est constitué au moins en partie (i.e., partiellement ou en totalité) par un tel polymère. Ce type de polymère est bien connu, disponible commercialement, généralement sous forme de poudre ou de pastilles, par exemple auprès de la société Solvay sous la dénomination commerciale « Solef ». C'est

notamment un liant habituel connu pour des plaques bipolaires non pas en métal, mais en graphite.

De préférence, la masse moléculaire moyenne en masse « Mw » de ce polymère P1 est comprise entre 100 000 et 1 000 000 g/mol, plus préférentiellement dans un domaine de 200 000 à 800 000 g/mol.

De préférence, le polymère P1 présente une température de transition vitreuse (Tg) inférieure à 50°C, plus préférentiellement inférieure à 0°C. Selon un autre mode de réalisation préférentiel, combiné ou non au précédent, il présente une température de fusion (Tf) inférieure à 250°C, plus préférentiellement inférieure à 200°C.

Le premier solvant, par définition solvant organique du polymère fluoré thermoplastique P1, est choisi de préférence dans le groupe constitué par tétrahydrofurane (THF), méthyl-éthyl-cétone (MEK), diméthyl-formamide (DMF), diméthyl-acétamide (DMA), diméthyl-sulfoxyde (DMSO), tétraméthyl-urée (TMU), N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), N-éthyle-2-pyrrolidone (NEP), triméthyl-phosphate et les mélanges de tels solvants ; plus préférentiellement, ce solvant est la NMP.

Les microparticules électriquement conductrices peuvent être organiques ou inorganiques par exemple métalliques. A titre d'exemples de telles microparticules métalliques, peuvent être citées les particules de nickel, ou encore de nitrures de métaux tels que nickel, aluminium ou titane.

De préférence, ces microparticules ont une taille moyenne en masse qui est comprise entre 1 µm et 100 µm, plus préférentiellement comprise entre 1 et 50 µm, en particulier entre 2 et 25 µm.

Par « taille », on entend ici le diamètre dans le cas de particules sphériques, par exemple sous forme de poudre, ou la longueur (ou plus grande dimension) dans le cas de particules anisométriques, par exemple sous forme de bâtonnets ou de plaquettes.

Pour l'analyse de la granulométrie et le calcul de la taille moyenne des microparticules (ou diamètre moyen pour des microparticules supposées sensiblement sphériques), différentes méthodes connues sont applicables, par exemple par diffraction laser (par exemple selon la norme ISO-8130-13).

On peut aussi utiliser de manière simple, et préférentielle, une analyse de la granulométrie par un tamisage mécanique ; l'opération consiste à tamiser une quantité définie d'échantillon (par exemple 200 g) sur une table vibrante pendant 30 min avec des diamètres de tamis

différents (par exemple, selon une raison de progression égale à 1,26, avec des mailles de 500, 400, ..., 100, 80, 63 μm , etc.) ; les refus récoltés sur chaque tamis sont pesés sur une balance de précision ; on en déduit le % de refus pour chaque diamètre de maille par rapport au poids total de produit ; la taille médiane (ou diamètre médian) est finalement calculée de manière connue à partir de l'histogramme de la distribution granulométrique.

Ces microparticules électriquement conductrices comportent préférentiellement au moins des microparticules de graphite, c'est-à-dire sont constituées au moins en partie (i.e., partiellement ou dans leur totalité) de graphite. Ces dernières peuvent se présenter sous forme de poudre et/ou sous forme lamellaire, par exemple sous forme de graphite exfolié de préférence de taille moyenne en masse comprise entre 2 et 15 μm et d'épaisseur comprise entre 50 et 150 nm (nanomètre).

Selon l'invention, les microparticules électriquement conductrices sont donc dispersées, c'est-à-dire mises en suspension, dans un deuxième récipient. On utilise pour cette dispersion un solvant organique du polymère P1, dit deuxième solvant, qui peut être identique ou différent du premier solvant. Avantageusement, premier et deuxième solvants sont identiques.

De manière générale, par « résine » ou « résine thermodurcie » P2, on entend dans la présente demande la (au moins une) résine en tant que telle et toute composition à base de cette résine (ou mélange de résines) et comportant au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) additif(s). Cette résine, dans le revêtement final solide, est bien entendu réticulée (thermodurcie), en d'autres termes sous la forme d'un réseau de liaisons tridimensionnelles, dans un état propre aux polymères dits thermodurcissables (par opposition aux polymères dits thermoplastiques).

La résine thermodurcissable (produit de départ) utilisée est généralement liquide à 20°C ; elle est utilisée préférentiellement avec un solvant, en particulier le styrène, afin d'ajuster sa viscosité selon les conditions particulières de mise en œuvre de l'invention.

Le terme « liquide » dans la présente demande qualifie toute substance qui, à température ambiante (20°C) et sous pression atmosphérique, est dans l'état liquide c'est-à-dire a la capacité de prendre à terme, disons pour fixer les idées en moins d'une heure, la forme de son contenant ; par opposition, toute substance ne remplissant pas ce critère est considérée comme « solide » (à 20°C).

Il s'agit par définition d'une résine réticulable (i.e., durcissable) susceptible d'être réticulée, durcie par toute méthode connue, par exemple par rayonnement ou par traitement thermique, généralement en présence d'un système initiateur de polymérisation tel qu'un photo-initiateur ou un thermo-initiateur. On utilise de préférence un initiateur du type thermique, plus préférentiellement un peroxyde organique tel qu'un peroxyester, à titre d'exemple un méthyle

éthyle cétone peroxyde (MEKP), un cumène hydroperoxyde (CHP) ou encore un mélange des deux à différents ratios, initiateur auquel peuvent être associés un accélérateur de réticulation, par exemple du type aniline (e.g. diméthyl-aniline ou DMA), ou un promoteur de réticulation par exemple un composé de cobalt (e.g. naphthénate de cobalt).

5

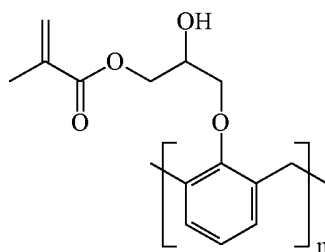
De préférence, la résine P2 comporte au moins une résine vinylester, en particulier du type époxyvinylester, c'est-à-dire est constituée au moins en partie (i.e., en tout ou partie) par une telle résine vinylester. On utilise plus particulièrement une résine époxyvinylester qui au moins pour partie est à base (c'est-à-dire greffée sur une structure du type) novolaque (encore appelée phénoplaste) et/ou bisphénolique, en d'autres termes préférentiellement une résine vinylester à base novolaque, bisphénolique, ou novolaque et bisphénolique, plus préférentiellement encore une résine vinylester du type bisphénol-époxy.

10

Une résine époxyvinylester à base novolaque (partie entre crochets dans la formule I ci-dessous) répond par exemple, de manière connue, à la formule (I) qui suit :

15

(I)

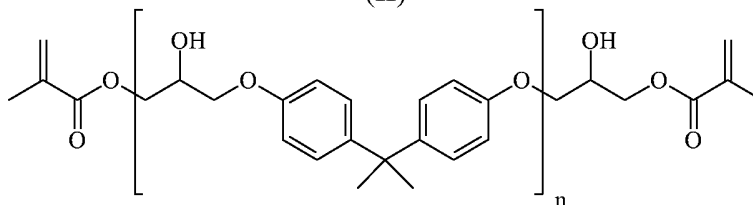


20

Une résine époxyvinylester à base bisphénolique A (partie entre crochets de la formule (II) ci-dessous) répond par exemple à la formule (le "A" rappelant que le produit est fabriqué à l'aide d'acétone):

25

(II)



30

Une résine époxyvinylester de type bisphénolique a montré d'excellents résultats ; à titre d'exemples d'une telle résine, on peut citer notamment les résines de série « DION 9100 » commercialisées par la société Reichhold (contenant environ 45% de styrène), pour diverses

applications, en particulier pour la fabrication de composites stratifiés à base de fibres de verre.

Préférentiellement, la résine P2 présente à l'état final réticulé, thermodurcie, une température de transition vitreuse T_g qui est comprise entre 30°C et 150°C, plus préférentiellement comprise entre 80°C et 150°C, en particulier entre 90°C et 130°C.

La résine (ou composition de résine) P2 est donc ajoutée dans le premier récipient à l'état liquide, telle que ou de préférence dans un solvant approprié, plus préférentiellement dans du styrène ; le solvant permet avantageusement, selon les modes de réalisation particuliers de l'invention, d'ajuster la viscosité de la résine, et donc celle de la peinture finale à l'état de suspension pour une application optimale de cette dernière avant sa réticulation ultérieure.

Enfin, après mélangeage du contenu des premier et deuxième récipients, le dépôt du mélange final obtenu (suspension) sur le substrat métallique pourra être conduit selon différentes méthodes générales bien connues de l'homme du métier, par exemple par application à l'aide d'un pinceau, par immersion dans un bain, ou encore par pulvérisation.

La réticulation finale de la résine P2 et donc la solidification du revêtement peut être conduite par toute méthode appropriée. Elle est conduite de préférence par chauffage, typiquement à une température supérieure à 100°C, ce qui permet d'éliminer le ou les solvant(s) utilisé(s) en même temps que se produit la réticulation. Cette dernière est opérée de préférence en présence d'un système thermo-initiateur de polymérisation, par exemple un composé peroxyde.

Grâce à son domaine de T_g spécifique, la résine P2 confère au revêtement final solide non seulement souplesse et flexibilité, mais aussi des propriétés auto-obturantes (« *self-sealing* ») grâce à une haute déformabilité, ce qui constitue un avantage notable pour les applications anti-corrosion, en particulier pour une application de peinture de plaque bipolaire pour pile à combustible. Elle limite également la perméabilité de ce revêtement ou de cette peinture à haute température.

Dans ce procédé conforme à l'invention, on a de préférence au moins une caractéristique qui suit, plus préférentiellement l'ensemble des caractéristiques qui suivent qui est vérifié(e) :

- le taux global de matrice polymère P (soit P1 plus P2 tous deux solides) représente 5% à 25%, plus préférentiellement 5% à 20% en poids du revêtement final solide ;
- le taux de microparticules électriquement conductrices représente 75% à 95%, plus préférentiellement 80 à 95%, en poids de ce revêtement final solide ;

- le taux (% en masse) de polymère P1, dans le revêtement final solide, est compris entre 1% et 15%, plus préférentiellement entre 2 et 10% ;
- le taux de résine P2 (solide) est quant à lui préférentiellement compris entre 2% et 15%, plus préférentiellement entre 5 et 12% ;
- 5 - le rapport pondéral P2/P1 est compris entre 0,2 et 5, plus préférentiellement entre 0,4 et 2,5.

Les températures de fusion (Tf) et de transition vitreuse (Tg) indiquées précédemment sont mesurées de manière connue par DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), au second
10 passage, par exemple et sauf indications différentes spécifiées dans la présente demande, selon la norme ASTM D3418 de 1999 (appareil DSC "822-2" de Mettler Toledo ; atmosphère azote ; échantillons préalablement portés (10°C/min) de -80°C à la température maximale visée (par exemple 200°C), puis refroidis rapidement (en 10 min) jusqu'à -80°C, avant enregistrement final de la courbe de DSC de -80°C à la température maximale visée
15 (par exemple 200°C), selon une rampe de 10°C/min.

La masse moléculaire moyenne en masse (Mw) est mesurée par SEC (*Size Exclusion Chromatography*). Pour rappel, cette technique permet de séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux. Les
20 macromolécules sont séparées suivant leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.

La SEC est couplée à un réfractomètre, elle donne dans ce cas des informations relatives. À partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses molaires moyennes en nombre
25 (Mn) et en poids (Mw) qui caractérisent la distribution de masses molaires du polymère, peuvent être déterminées et l'indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$) calculé via un étalonnage dit de Moore. Il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de polymère avant analyse. Celui-ci est simplement solubilisé dans le solvant d'élution à une concentration d'environ 1 g/L. La solution est ensuite filtrée sur un filtre de porosité 0,45 µm
30 avant injection. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique "WATERS alliance". Le solvant d'élution est le DMAC (diméthyle-acétamide), le débit de 0,7 ml/min, la température du système de 50°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS (1 colonne Styragel HMW7 + 1 colonne Styragel HMW6E + 2 colonnes Styragel HT6E). Le volume injecté de la solution d'échantillon de polymère est 100 µL. Le
35 détecteur est un réfractomètre différentiel "WATERS 2414" et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système "WATERS EMPOWER". Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée à partir de polystyrènes étalons commerciaux « PSS READY CAL-KIT ».

Le revêtement final obtenu selon le procédé de l'invention précédemment décrit peut comporter, de manière optionnelle, divers additifs connus notamment pour entrer dans la formulation de revêtements ou peintures pour plaques bipolaires de piles à combustible, par exemple des promoteurs d'adhésion, des agents anticorrosion.

5

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre sur tout type de substrat dont au moins la surface est au moins en partie métallique.

10

Le procédé de l'invention est tout particulièrement mis en œuvre pour le dépôt d'une peinture sur une plaque bipolaire pour pile à combustible, cette plaque étant par exemple en acier, plus préférentiellement en acier inox revêtu optionnellement d'une fine couche métallique (donc couche intermédiaire) en un autre métal tel que par exemple du nickel, comme cela est expliqué plus en détail dans les exemples de réalisation qui suivent.

15

L'épaisseur du revêtement final solide, sur une telle plaque bipolaire, est de préférence comprise entre 10 et 60 μm , plus préférentiellement entre 15 et 50 μm . Lorsque l'acier inox est préalablement recouvert d'une couche intermédiaire d'un autre métal, par exemple du nickel, cette couche intermédiaire a une épaisseur comprise de préférence entre 2 et 20 μm , plus préférentiellement dans un domaine de 5 à 15 μm .

20

5. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

25

Dans les exemples qui suivent, on décrit le dépôt, conformément au procédé de l'invention, d'une peinture sur une plaque bipolaire pour pile à combustible PEM.

30

Une plaque en acier inox (316 L, dimensions 25x25 cm) a été préalablement revêtue d'une fine couche intermédiaire de nickel, de manière connue par voie électrolytique, d'épaisseur égale à environ 10 μm . Puis la peinture a été déposée selon le procédé précédemment décrit, en appliquant successivement les étapes détaillées qui suivent.

a) Préparation d'une solution de PVDF (à 5% dans NMP)

35

Dans un premier récipient (bouteille en verre teinté marron, de 100 ml, équipée d'un couvercle) ont été ajoutés 10 g de PVDF sous forme de poudre ("Solef 5320" de la société Solvay, Mw égal à environ 530 000 ; Tg égale à environ -40°C ; Tf égale à environ 160°C), puis 200 ml de NMP anhydre (qualité « Biotech », Sigma-Aldrich). Le tout a été agité (agitateur magnétique, durant toute une nuit) jusqu'à ce que le PVDF soit totalement dissous.

40

b) Préparation d'une suspension des microparticules conductrices (mélange conducteur)

Dans un deuxième récipient (bouteille en verre de 250 ml équipée d'un couvercle), 12,5 g de graphite en poudre (« M850 » de la société Asbury Carbons) de taille moyenne égale à environ 5 μm et 6,25 g de graphite expansé sous forme lamellaire (« MX15 », société Timcal, Suisse) de taille moyenne égale à environ 17 μm , ont été dispersés dans 50 ml de NMP, le tout agité pendant toute une nuit. Puis, à cette suspension de graphite, ont été ajoutés 6,25 g de particules de nickel (taille moyenne 3 μm ; produit Sigma-Aldrich N° 266981, pureté 99,7%), pour obtention d'une composition ayant l'apparence d'une pâte semi-solide, le tout agité (sans barreau magnétique) pendant 5 min avant introduction du mélange de polymères préparé à l'étape c) qui suit.

c) Préparation de la solution liquide PVDF/vinylester (mélange polymère)

Puis, dans le premier récipient de 100 ml, à 60,2 g de solution à 5% de PVDF préparée à l'étape a) ont été ajoutés 2,1 g de résine vinylester (« Dion 9100 » de Reichhold, Allemagne, à 45% de styrène ; Tg égale à environ 105°C), le tout agité (barreau magnétique) pendant 5 min. Enfin, 0,2 ml de thermo-initiateur CHP avec promoteur cobalt (« Trigonox 239 » de Akzo Nobel, solution à 45%) a été ajouté et la solution résultante (mélange polymère) agitée pendant 2 min.

d) Addition du mélange polymère au mélange conducteur

Enfin, la solution de polymère préparée à l'étape c) ci-dessus a été versée avec précaution (rinçage final du premier récipient avec 15 ml de solvant NMP) dans le deuxième récipient contenant la suspension des microparticules. Le deuxième récipient a été refermé et agité 5 min (sans barreau magnétique).

A ce stade, le mélange final ou peinture à l'état de suspension avait la composition suivante (% en masse) : 12,5 g de « M850 » (41.51%), 6,25 g de « MX15 » (20,76%), 6,25 g de Ni (20.76%), 2,1 g de « Dion 9100 » (6.98%) and 3,01 g de PVDF « Solef 5320 » (10 %), le tout donnant 30,11 g (100 %) de solide.

e) Dépôt de la peinture sur plaque bipolaire

Des échantillons de la peinture ainsi préparée ont été pulvérisés sur des plaques bipolaires à l'aide d'un pistolet de pulvérisation pneumatique (« Air Gupsa AZ3 HTE2 » de la société Anest Iwate Group ; Italie) en utilisant de l'azote comprimé (2,5 bar) comme gaz porteur. Les plaques étaient disposées verticalement dans un four préchauffé à 120°C, puis elles ont été traitées thermiquement à cette température pendant 60 min. Une fois le traitement terminé et

les plaques refroidies à température ambiante (20°C), l'épaisseur moyenne (sur 5 mesures) de la peinture ainsi déposée à l'état solide (débarassée de tout solvant) était d'environ 30 µm.

f) Mesures de conductivité électrique (tests ICR)

Chaque échantillon de plaque bipolaire testé, ainsi revêtu, a été disposé « en sandwich » entre deux couches GDL (« TGP-H-60 » de la société Torray) pour pile à combustible, elles-mêmes disposées entre deux électrodes de cuivre revêtues d'or (chacune de surface de contact utile de 10 cm²) alimentées par un appareil de mesure (micro-ohmmètre AOIP type « OM 15 ») injectant un courant de 1 A dans le circuit, entre les deux électrodes.

On a caractérisé la conductivité électrique en calculant la résistance dite de contact d'interface ou « ICR » (en mΩ.cm²) entre plaque et GDL en fonction de la pression de contact (50 à 200 N/cm²) exercée sur l'ensemble du dispositif plaque / GDL / électrodes lors de la mesure. Une telle méthode est bien connue, elle a été décrite dans de nombreuses publications, par exemple dans « *Effect of manufacturing processes on contact resistance characteristics of metallic bipolar plates in PEM fuel cells* », *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), 12370-12380 (voir notamment paragraphe 2.3), ou encore dans la demande de brevet WO 02/13300 (voir notamment Fig. 1 et 2).

Les résultats obtenus (voir tableau ci-dessous) sont excellents pour l'homme du métier : ils se sont révélés immédiatement, sans optimisation particulière, aussi bons que ceux obtenus sur une peinture commerciale (peinture Acheson de Henkel, données entre parenthèses) pour les mêmes conditions opératoires.

Tableau

ICR (mΩ.cm ²) / Pression de contact (N/cm ²)			
50 N/cm ²	100 N/cm ²	150 N/cm ²	200 N/cm ²
22.8 (20.8)	16.3 (15.6)	13.6 (14.6)	11.5 (13.5)

En conclusion, le procédé de l'invention permet le dépôt d'un revêtement à conductivité électrique élevée, au moins aussi bonne que celle de solutions antérieures connues, ayant des propriétés d'adhésion au métal élevées et une forte hydrophobicité, gage de très bonnes propriétés anti-corrosion, ce revêtement présentant en outre souplesse et flexibilité, ainsi que des propriétés auto-obturantes avantageuses.

REVENDICATIONS

5 **1.** Procédé de dépôt sur un substrat dont au moins la surface est au moins en partie métallique, d'un revêtement adhésif au métal, hydrophobe et électriquement conducteur, à base de microparticules électriquement conductrices et d'une matrice polymère P comportant au moins un polymère fluoré thermoplastique P1 et une résine thermodurcissable P2, ledit procédé comportant au moins les étapes suivantes :

- 10 - dans un premier récipient, dissoudre le polymère P1 dans un solvant organique, dit premier solvant, de ce polymère ;
- dans un deuxième récipient, disperser les microparticules électriquement conductrices dans un solvant organique du polymère P1, dit deuxième solvant,
- 15 identique ou différent du premier solvant ;
- ajouter, dans le premier récipient, la résine thermodurcissable P2 à l'état liquide;
- mélanger le contenu des premier et deuxième récipients puis déposer le mélange ainsi obtenu sur le substrat ;
- 20 - réticuler la résine P2 et éliminer les solvants, pour obtention du revêtement final visé.

2. Procédé selon la revendication 1, le taux de matrice polymère P représentant 5% à 25%, de préférence 5 à 20%, en poids du revêtement.

25 **3.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, le taux de microparticules représentant 75% à 95%, de préférence 80 à 95%, en poids du revêtement.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, la taille moyenne en masse des microparticules étant comprise entre 1 et 100 μm , de préférence entre 1 et 50 μm .

30 **5.** Procédé selon la revendication 4, la taille moyenne en masse des microparticules étant comprise entre 2 et 25 μm .

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, les microparticules

35 comportant des microparticules de graphite.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, le polymère P1 ayant une masse moléculaire moyenne en poids notée « Mw » comprise entre 100 000 et 1 000 000 g/mol, de préférence dans un domaine de 200 000 à 800 000 g/mol.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, le polymère P1 comportant un homopolymère ou un copolymère de fluorure de vinylidène.
- 5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, le polymère P1 présentant une température de transition vitreuse inférieure à 50°C, de préférence inférieure à 0°C.
- 10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, le polymère P1 présentant une température de fusion inférieure à 250°C, de préférence inférieure à 200°C.
- 11 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, la température de transition vitreuse de la résine P2, à l'état réticulé, étant comprise entre 30°C et 150°C.
- 12 12. Procédé selon la revendication 11, la température de transition vitreuse de la résine P2, à l'état réticulé, étant comprise entre 80°C et 150°C.
- 15 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, la résine comportant une résine vinylester, de préférence une résine vinylester époxy bisphénol.
- 14 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, le rapport pondéral P2/P1 dans le revêtement étant compris entre 0,2 et 5, de préférence entre 0,4 et 2,5.
- 20 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, le taux de polymère P1 dans le revêtement étant compris entre 1% et 15%, de préférence entre 2 et 10%.
- 25 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, le taux de résine P2 dans le revêtement étant compris entre 2% et 15%, de préférence entre 5 et 12%.
- 17 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel le premier solvant et le deuxième solvant sont identiques.
- 30 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel le premier solvant est la N-Méthyl-2-Pyrrolidone.
- 19 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel le dépôt du mélange sur le substrat est conduit par pulvérisation.
- 35 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel la réticulation de la résine est conduite par traitement thermique.
- 40 21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel le traitement thermique est conduit en présence d'un thermo-initiateur, de préférence du type peroxyde.

- 22.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre pour le dépôt d'un revêtement sur une plaque bipolaire en acier, de préférence en acier inox, pour pile à combustible.
- 5 **23.** Substrat dont au moins la surface est au moins en partie métallique et revêtue d'un revêtement adhésif au métal, hydrophobe et électriquement conducteur, susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.
- 10 **24.** Substrat selon la revendication 23, caractérisé en ce qu'il consiste en une plaque bipolaire en acier, de préférence en acier inox, pour pile à combustible.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 817637
FR 1561418

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 2 884 570 A1 (TOYOTA AUTO BODY CO LTD [JP]) 17 juin 2015 (2015-06-17)	23,24	B05D5/12 B05D7/14 C09J9/02 C09J127/16 C09J163/00 C09D5/24 C09D5/08 C08K3/04 H01M8/021 H01M8/0202	
A	* alinéas [0031] - [0043] * * alinéas [0054] - [0062] * * alinéas [0069] - [0086] *	1-22		
X	US 2011/186340 A1 (KURAMOTO MASAFUMI [JP] ET AL) 4 août 2011 (2011-08-04)	23,24		
A	* alinéas [0011] - [0027] * * alinéas [0079] - [0090] * * alinéas [0116] - [0118] * * exemples 49-54 *	1-22		
X	US 2001/021547 A1 (SAKAIRI MIKIO [JP]) 13 septembre 2001 (2001-09-13)	23,24		
A	* alinéa [0007] * * alinéa [0016] * * alinéa [0028] * * alinéa [0030] * * alinéas [0056] - [0061] *	1-22		
X	US 2006/240305 A1 (HUANG CHUAN-DE [TW]) 26 octobre 2006 (2006-10-26)	23,24		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	* alinéa [0009] * * alinéas [0024] - [0029] *	1-22		H01M
X	US 2005/244700 A1 (ABD ELHAMID MAHMOUD H [US] ET AL) 3 novembre 2005 (2005-11-03)	23,24		
A	* alinéa [0009] * * alinéa [0018] * * alinéa [0019] * * revendications 1-5 *	1-22		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur		
27 juillet 2016		Crottaz, Olivier		
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>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</p>				

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1561418 FA 817637**

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 **27-07-2016**

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 2884570	A1	17-06-2015	EP 2884570 A1	17-06-2015
			JP 5930036 B2	08-06-2016
			JP W02014010491 A1	23-06-2016
			US 2015140204 A1	21-05-2015
			WO 2014010491 A1	16-01-2014

US 2011186340	A1	04-08-2011	CN 102473485 A	23-05-2012
			EP 2407980 A1	18-01-2012
			JP 5673536 B2	18-02-2015
			KR 20120022846 A	12-03-2012
			TW 201110145 A	16-03-2011
			US 2011186340 A1	04-08-2011
			WO 2011010659 A1	27-01-2011

US 2001021547	A1	13-09-2001	CN 1316481 A	10-10-2001
			HK 1040736 A1	10-03-2006
			JP 3633422 B2	30-03-2005
			JP 2001237006 A	31-08-2001
			KR 20010083236 A	31-08-2001
			TW 478207 B	01-03-2002
			US 2001021547 A1	13-09-2001

US 2006240305	A1	26-10-2006	CN 1851964 A	25-10-2006
			US 2006240305 A1	26-10-2006

US 2005244700	A1	03-11-2005	CN 1950963 A	18-04-2007
			DE 112005000978 T5	22-02-2007
			JP 4758986 B2	31-08-2011
			JP 2007536705 A	13-12-2007
			US 2005244700 A1	03-11-2005
			WO 2005112163 A2	24-11-2005
