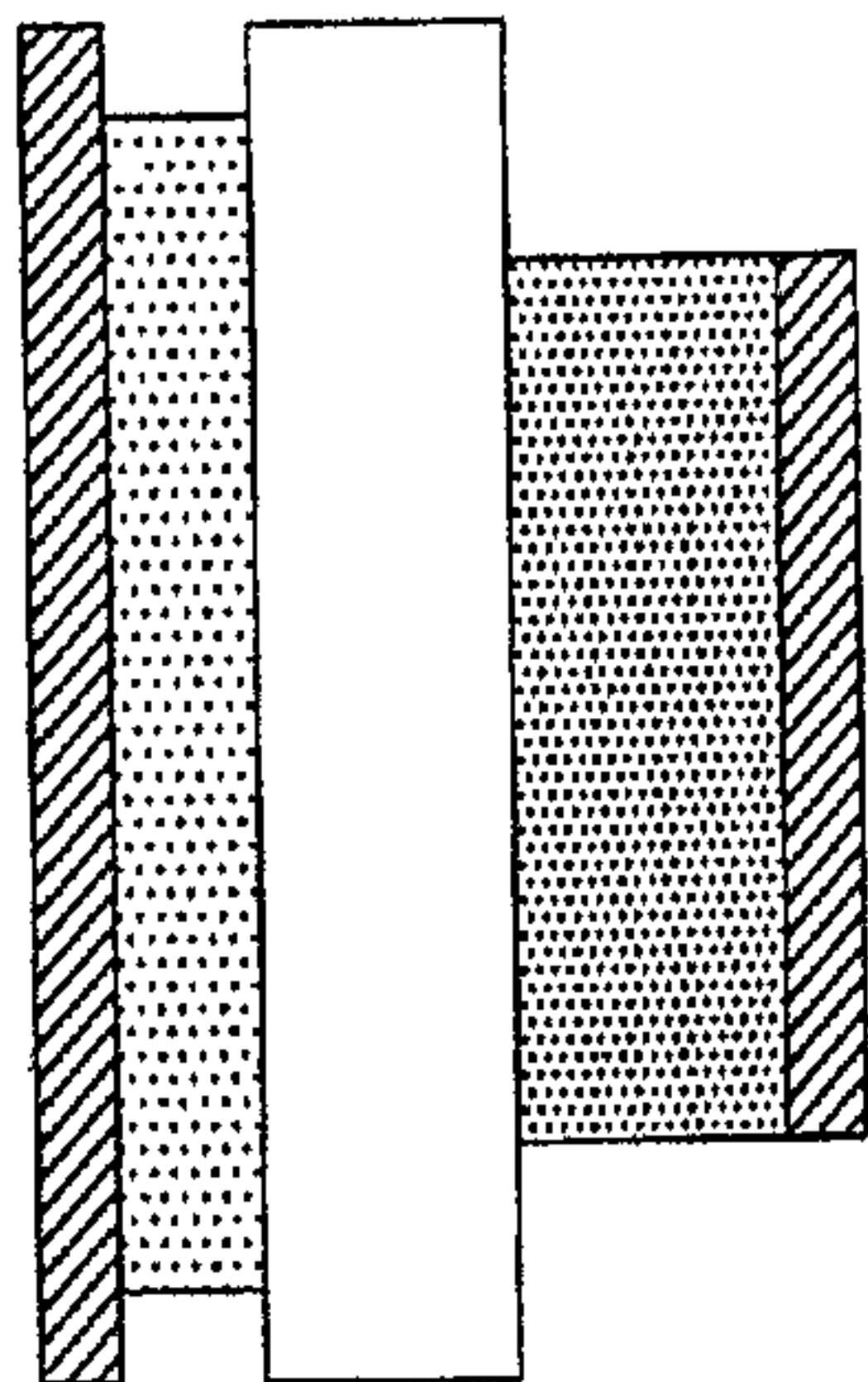








(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1997/12/30
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1998/07/09
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2007/11/13
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 1998/08/27
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: CA 1997/001008
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1998/029358
 (30) Priorités/Priorities: 1996/12/30 (CA2,194,127);
 1997/03/05 (CA2,199,231)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C04B 41/83* (2006.01),
C08J 7/04 (2006.01), *C09D 11/00* (2006.01),
H01B 1/04 (2006.01), *H01M 4/96* (2006.01)
 (72) Inventeurs/Inventors:
 MICHOT, CHRISTOPHE, FR;
 ARMAND, MICHEL, CA;
 GAUTHIER, MICHEL, CA;
 CHOQUETTE, YVES, CA
 (73) Propriétaire/Owner:
 HYDRO-QUEBEC, CA
 (74) Agent: OGILVY RENAULT LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : **MATERIAUX CARBONES MODIFIES EN SURFACE**
 (54) Title: **SURFACE MODIFIED CARBONATE MATERIALS**



-  Cathode: V_2O_5 + carbone greffé ($e = 89 \mu m$)
-  Collecteur de courant: acier inox ($e = 2 mm$)
-  Anode: lithium métallique ($e = 50 \mu m$)
-  Électrolyte polymère: POE/LiTFSI 15/1 ($e = 50 \mu m$)

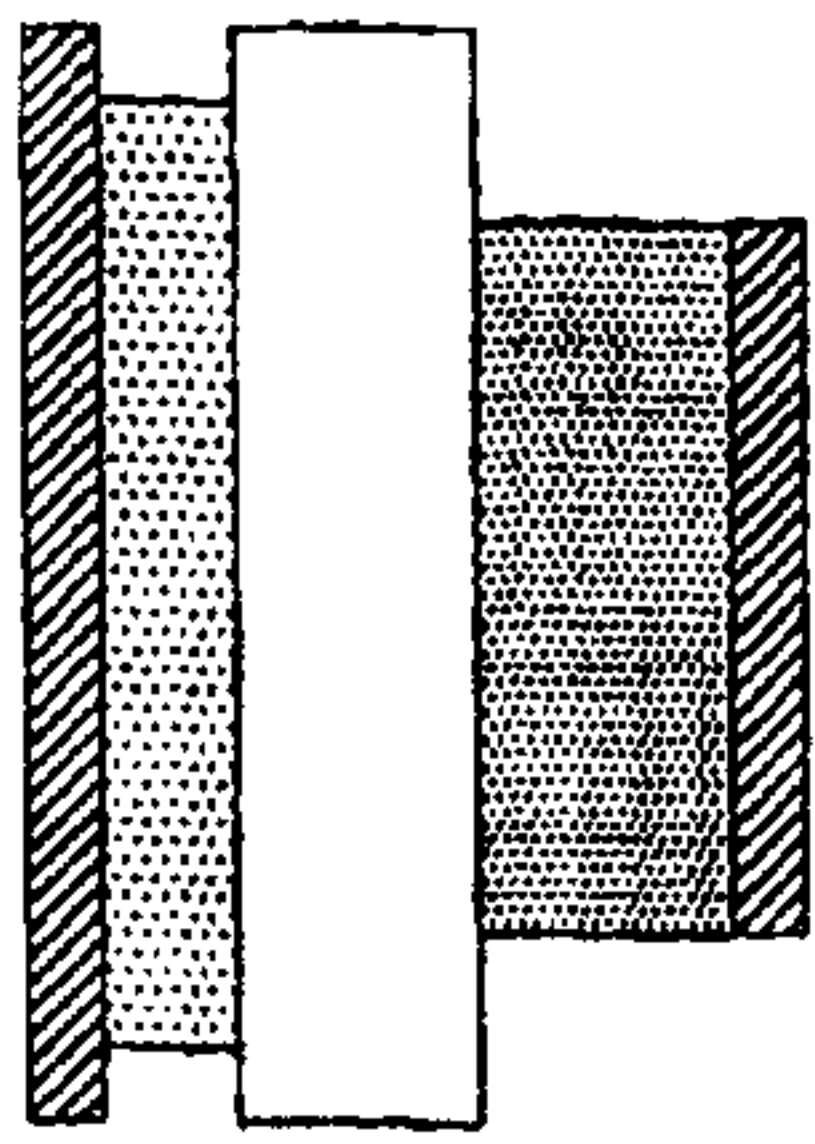
(57) **Abrégé/Abstract:**

Greffage d'un polymère à la surface d'un matériau carboné comportant des fonctions carboxyles, amines et/ou hydroxyles à sa surface. On met ce matériau en suspension dans une solution comprenant le polymère à greffer, lequel comporte une fonction carboxyle, amine et/ou hydroxyle, la solution comprenant aussi un solvant du polymère. On effectue ensuite un traitement provoquant la déshydratation en une fonction carboxyle, d'une fonction amine et/ou hydroxyle et l'on greffe ainsi le polymère sur le matériau carboné par des liens esters ou amides. Utilisation dans la cathode ou l'anode d'un générateur électrochimique, dans un matériau polymère peu polaire, dans une encre, et comme dépôt conducteur sur un plastique flexible utilisé comme contact électrique, comme protection électromagnétique ou comme protection antistatique.

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C04B 41/00</p>	<p>A2</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 98/29358 (43) Date de publication internationale: 9 juillet 1998 (09.07.98)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CA97/01008 (22) Date de dépôt international: 30 décembre 1997 (30.12.97) (30) Données relatives à la priorité: 2,194,127 30 décembre 1996 (30.12.96) CA 2,199,231 5 mars 1997 (05.03.97) CA (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): HYDRO-QUEBEC [CA/CA]; 75, boulevard René-Lévesque Ouest, Montreal, Québec H2Z 1A4 (CA). (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf CA US): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MICHOT, Christophe [FR/FR]; 8, rue Nicolas Chorier, F-38000 Grenoble (FR). ARMAND, Michel [FR/CA]; 2965, rue Fendall, Montréal, Québec H3T 1N2 (CA). GAUTHIER, Michel [CA/CA]; 237, rue Saint-Ignace, La Parie, Québec J5R 1E6 (CA). CHOQUETTE, Yves [CA/CA]; 940, rue Albert-Lozeau, Sainte-Julie, Québec J3E 1PE (CA).</p>		<p>(74) Mandataires: MARCOUX, Paul etc.; Swabey Ogilvy Renault, 1981 Avenue McGill College, Montréal, Québec H3A 2Y3 (CA). (81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.</i></p>
<p>(54) Title: SURFACE MODIFIED CARBONATE MATERIALS (54) Titre: MATERIAUX CARBONES MODIFIES EN SURFACE</p>		
<div style="display: flex; align-items: flex-start;">  <div style="margin-left: 20px;"> <p>CATHODE V₂O₅ + GRAFTED CARBON</p> <p>■ Cathode: V₂O₅ + carbone greffé (e = 89 μm)</p> <p>CURRENT COLLECTOR : STAINLESS STEEL</p> <p>▨ Collecteur de courant: acier inox (e = 2 mm)</p> <p>ANODE : METAL LITHIUM</p> <p>▤ Anode: lithium métallique (e = 50 μm)</p> <p>POLYMER ELECTROLYTE</p> <p>□ Électrolyte polymère: POE/LiTFSI 15/1 (e = 50 μm)</p> </div> </div>		
<p>(57) Abstract</p> <p>Disclosed is a method for grafting a polymer onto the surface of a carbonate material with carboxyl, amine, and/or hydroxyl functions on its surface. Said material is placed in suspension in a solution including the polymer to be grafted, which has a carboxyl, amine, and/or hydroxyl function, said solution also being comprised of a polymer solvent. A process which stimulates the dehydration into a carboxyl function of an amine and/or hydroxyl function is then performed, and the polymer is grafted onto the carbonate material using ester or amide links. The invention can be used in the cathode or naode of an electrochemical generator, in polymer materials with low polar properties, in ink, and also as a conductive coating on flexible plastic used as an electrical contact, as electromagnetic shielding, or as static protection.</p>		

(57) Abrégé

Greffage d'un polymère à la surface d'un matériau carboné comportant des fonctions carboxyles, amines et/ou hydroxyles à sa surface. On met ce matériau en suspension dans une solution comprenant le polymère à greffer, lequel comporte une fonction carboxyle, amine et/ou hydroxyle, la solution comprenant aussi un solvant du polymère. On effectue ensuite un traitement provoquant la déshydratation en une fonction carboxyle, d'une fonction amine et/ou hydroxyle et l'on greffe ainsi le polymère sur le matériau carboné par des liens esters ou amides. Utilisation dans la cathode ou l'anode d'un générateur électrochimique, dans un matériau polymère peu polaire, dans une encre, et comme dépôt conducteur sur un plastique flexible utilisé comme contact électrique, comme protection électromagnétique ou comme protection antistatique.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

MATÉRIAUX CARBONÉS MODIFIÉS EN SURFACE.

Domaine technique

5 La présente invention est relative à un nouveau
procédé de greffage de polymères à la surface de
matériaux carbonés et à l'application des matériaux
ainsi obtenus comme additif conducteur électronique
en particulier dans les générateurs
10 électrochimiques, comme dépôt conducteur
électronique ou comme encre.

Art antérieur

15 Les matériaux carbonés jouent un rôle majeur
dans de nombreux domaines, citons par exemple: les
éléments de structure (matériau composite à base de
fibre de carbone,...), les pigments (encre, toner,
peinture,...), les électrodes (capacité à double
20 couche, électrolyse de l'aluminium,...), les
échangeurs ioniques (élimination des métaux lourds,
purification de l'eau,...), les supports de
catalyseurs (pile à combustible,...), les charges
minérales (industrie du caoutchouc, pneu,...),...

25 Cette large palette d'applications est
inhérente aux propriétés physico-chimiques
particulières des matériaux carbonés : résistance
thermique, bonne conductivité électrique, large
gamme de surface spécifique (typiquement de l'ordre
30 du m^2/g au millier de m^2/g), pouvoir colorant,...

 Parmi tous les paramètres physico-chimiques
caractérisant un matériau carboné, un des plus
important est son état de surface qui conditionne au
final l'interface entre le matériau carboné et le
35 milieu environnant. Il est ainsi bien connu que

-2-

différents groupements fonctionnels peuvent être présent à la surface d'un matériau carboné ou introduit postérieurement à sa synthèse par divers procédés: chimiques (oxydation, sulfonation,...), physico-chimiques (traitement électrolytique, plasma, ...) ou thermiques.

On peut ainsi introduire à la surface des matériaux carbonés diverses fonctions: radicaux, carbanions, acides carboxyliques, acides sulfoniques, acides phosphoniques, hydroxyles, amines, pyridines, halogènes, anhydrides, lactones, pyrones, quinones, etc. La concentration de ces différents groupements à la surface du carbone varie typiquement de 0,1 à 10 meq/g de carbone. Il est donc possible de contrôler et de modifier in fine les propriétés de surface de ces matériaux, par exemple leur caractère acide-base ou leur caractère hydrophile-hydrophobe. On consultera à ce sujet l'ouvrage de I.N. Ermolenko, I.P. Lyublner & N.V. Gulko: Chemically Modified Carbon Fibers, VCH Publishers Inc., New-York, 1990. Ainsi, les poudres de carbone portant des fonctions carboxyliques à leur surface trouvent un débouché important dans le domaine des pigments pour les imprimantes à jet d'encre à haut débit (Voir Notice Technique Degussa AG: "Pigmentruße/Pigment Blacks").

Les possibilités de fonctionnalisation d'un matériau carboné sont ainsi suffisamment variées pour envisager d'initier de nombreuses réactions chimiques à partir de sa surface. Parmi toutes les opportunités de modifier les propriétés interfaciales, le greffage de polymères est d'un intérêt tout particulier. Par exemple, la présence à la surface de diverses particules ultrafines (carbone, oxyde de titane, silice, ferrite,...) d'un polymère greffé permet d'améliorer la dispersibilité

-3-

des matériaux ainsi modifiés dans les solvants organiques ou les matrices polymères adéquates. On peut ainsi obtenir des dispersions colloïdales de whisker de carbone très stables dans le tétrahydro-
5 furane en greffant à leur surface ≈ 1 g de polystyrène par gramme de carbone (N. Tsubokawa, T. Yoshihara, Y. Sone, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, Vol. 30, 561-567, 1992).

Différentes stratégies de synthèse ont été
10 mises en œuvre pour greffer des polymères à la surface d'un matériau carboné. On peut distinguer deux grandes familles : l'initiation de la polymérisation d'un monomère à partir d'un groupement fonctionnel présent à la surface du
15 carbone et le greffage d'un prépolymère contenant au moins une fonction chimique capable de réagir avec la surface du carbone.

Dans le premier cas, de nombreux travaux se sont attachés à initier la polymérisation de
20 monomères par voie anionique, cationique ou radicalaire, le plus souvent en modifiant un groupement fonctionnel existant sur un matériau carboné pour le rendre actif vis à vis du type de polymérisation envisagée. Citons par exemple les
25 possibilités offertes à partir d'une fonction carboxylate facilement introduite par oxydation d'un matériau carboné : transformation en sel de métal alcalin (Li, Na, K, Cs, Rb,...) pour la polymérisation par voie anionique, transformation en
30 sel d'acylium (perchlorate d'acylium, hexafluorure d'antimoine d'acylium,...) pour la polymérisation par voie cationique ou la transformation en peroxyesters pour la polymérisation par voie radicalaire.

35 Dans le second cas, d'autres travaux se sont attachés à greffer des prépolymères contenant une

fonction chimique capable de réagir sur un groupement présent à la surface du carbone, la plupart du temps en modifiant le groupement présent sur le carbone pour le rendre réactif. Citons par exemple les possibilités offertes par transformation de fonctions carboxyliques en isocyanate, en époxyde, en chlorure d'acide,... permettant ainsi de greffer par exemple un polyéthylène glycol, un alcool polyvinylique, une polyéthylène imine, un silicone diol, un silicone diamine,...

Ces différents procédés de synthèse ne sont pas complètement satisfaisant, la nécessité de modifier chimiquement le groupement fixé sur le carbone et/ou le polymère que l'on souhaite greffer rend ces synthèses complexes et coûteuses à mettre en oeuvre à grande échelle. De plus, les greffages initiés par polymérisation posent le problème des terminaisons de chaîne dont la réaction postérieure peut être défavorable au fonctionnement des systèmes intégrant ces matériaux carbonés. Ils nécessitent également de séparer les chaînes greffées sur le carbone, des chaînes polymères qui se sont formées en solution.

Résumé de l'invention

Afin de pallier à ces limitations, les inventeurs ont étudiés ce problème et proposent, dans la présente invention, un nouveau procédé de préparation de matériaux carbonés greffés par des polymères qui consistent à attacher à la surface de matériaux carbonés des segments polymères via des liens esters ou amides par un mécanisme de déshydratation facile à mettre en oeuvre.

L'invention s'intéresse à un générateur électrochimique constitué d'une anode, d'une cathode et d'un électrolyte,

-4a-

caractérisé en ce que l'anode et/ou la cathode comporte un matériau carboné greffé à sa surface au moyen de liens esters ou amide par un ou des polymères, caractérisé en ce que le matériau carboné comporte des fonctions carboxyles, amines et/ou hydroxyles à sa surface, et ledit ou lesdits polymère(s) comporte(nt) au moins une fonction carboxyle, amine et/ou hydroxyle.

L'invention s'intéresse aussi à un générateur électrochimique constitué d'une anode, d'une cathode et d'un électrolyte, caractérisé en ce que l'anode et/ou la cathode comporte un matériau carboné obtenu suivant un procédé de greffage d'un ou de polymère(s) à la surface d'un matériau carboné, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on met un matériau carboné comportant des fonctions carboxyles, amines et/ou hydroxyles à sa surface, en suspension dans une solution comprenant un ou des polymère(s) à greffer sur ledit matériau carboné, ledit ou lesdits polymère(s) comportant au moins une fonction carboxyle, amine et/ou hydroxyle, ladite solution comprenant aussi un solvant dudit ou desdits polymère(s), et l'on traite le tout dans des conditions favorisant une réaction de déshydratation entre une fonction carboxyle, et une fonction amine et/ou hydroxyle, de façon à greffer au moins un desdits polymères sur le matériau carboné par des liens esters ou amides.

L'invention s'intéresse également à un procédé de greffage d'au moins un polymère à la surface d'un matériau carboné, caractérisé en ce que l'on met un matériau carboné comportant des fonctions carboxyles, amines et/ou hydroxyles à sa surface, en suspension dans une solution comprenant au moins un

-4b-

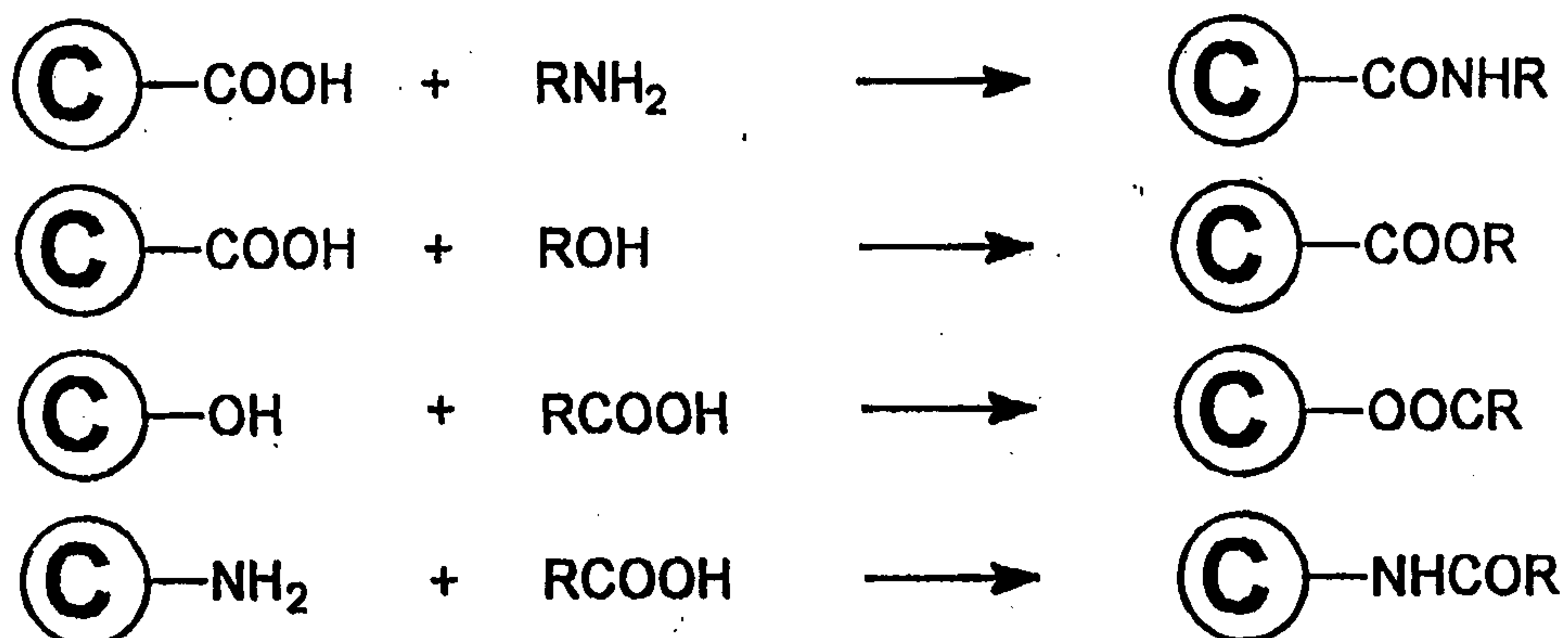
polymère à greffer sur ledit matériau carboné, ledit polymère comportant au moins une fonction carboxyle, amine et/ou hydroxyle, ladite solution comprenant aussi un solvant dudit polymère, et l'on traite le tout dans des conditions favorisant une réaction de déshydratation par chauffage entre une fonction carboxyle, et une fonction amine et/ou hydroxyle, de façon à greffer au moins un desdits polymères sur le matériau carboné par des liens esters ou amides.

L'invention s'intéresse aussi à procédé de greffage d'au moins un polymère à la surface d'un matériau carboné, caractérisé en ce que l'on met un matériau carboné comportant des fonctions carboxyles, amines et/ou hydroxyles à sa surface, en suspension dans une solution comprenant au moins un polymère à greffer sur ledit matériau carboné, ledit polymère comportant au moins une fonction carboxyle, amine et/ou hydroxyle, ladite solution comprenant aussi un solvant dudit polymère choisi parmi la diméthylformamide, la diméthylacétamide, le tétrachloroéthane, le tétrachlorocarbène, le chloroforme, le benzène, le toluène et le chlorobenzène, et l'on traite le tout dans des conditions favorisant une réaction de déshydratation entre une fonction carboxyle, et une fonction amine et/ou hydroxyle, de façon à greffer au moins un desdits polymères sur le matériau carboné par des liens esters ou amides.

L'invention s'intéresse aussi à l'application de ces matériaux comme additif de conduction électronique en particulier dans les générateurs électrochimiques, comme dépôt anticorrosion et/ou conducteur électronique sur différents supports (plastique, aluminium,...) et aux encres en particulier aux encres offset.

Description de l'invention

La présente invention propose un nouveau procédé permettant de greffer à partir de fonctions carboxyles, amines ou hydroxyles présentes à la surface de matériaux carbonés sous forme de poudres ou de fibres, des polymères portant au moins une fonction carboxylique, hydroxyle ou amine, les différentes possibilités étant résumées dans le schéma réactionnel ci-dessous. On effectue ainsi un lien chimique via une liaison ester ou amide.



L'originalité de ce procédé réside dans le fait que la réaction est effectuée de façon à ce que le carbone que l'on souhaite modifié par des segments polymères soit en suspension dans une solution contenant le polymère que l'on souhaite greffer et dans le fait que le solvant est choisi de façon à pouvoir effectuer à une température adéquate la réaction de déshydratation entre une fonction carboxyle et une fonction amine et/ou hydroxyle.

Parmi les solvants, la diméthylformamide ou la diméthylacétamide se prêtent bien à ce type de

réaction, ils permettent de dissoudre de nombreux polymères et on a pu montrer que la réaction s'effectuait en quelques heures à des températures de l'ordre de 100-150°C. Une alternative est offerte
5 par l'utilisation de solvant permettant d'effectuer une distillation azéotropique comme le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le benzène, le toluène, le chlorobenzène ou le tétrachloroéthane. Ces solvants permettent d'effectuer la réaction de
10 déshydratation en quelques heures, au maximum à la température d'ébullition du solvant, soit pour ces quatres solvants à des températures comprises entre 61 et 147°C.

Parmi les carbones fonctionnalisés, on obtient
15 les carbones portant des fonctions amines en traitant des fibres ou des poudres de carbone par des gaz azotés (ammoniac, amines,...) tels que décrit par exemple par Loskutov & Kuzin (*Synthesis and Properties of Ion-Exchange Materials*, (1968),
20 Chmutov, K.V. ed., Moscow: Nauka, 95-101), cependant les carbones portant des fonctions hydroxyles ou carboxyles sont plus faciles d'accès, ils sont aisément obtenus par oxydation et sont disponibles sous formes de poudres auprès de différents
25 fournisseurs (Cabot, Columbian Carbon, Degussa,...). Le FW 200 de la société Degussa se prête parfaitement à cette application du fait de la quantité relativement importante de groupements carboxyles à sa surface de l'ordre de 0,6 mmoles/g.

30 Parmi les polymères portant au moins une fonction amine, carboxyle ou hydroxyle, on préfère les polymères comportant une seule fonctionnalité capable de réagir avec la surface du carbone. Certaines familles sont particulièrement
35 intéressantes pour cette application et en particulier les polyoxyalkylèneamines

-7-

commercialisées par la société Huntsman sous le nom de Jeffamine® d'une masse molaire comprise entre 600 et 2100 g/mole (Voir notice technique Huntsman: "The Jeffamine® Polyoxyalkyleneamines"), les
5 polyoxyalkylènes monoalcools comme le poly(éthylène glycol) méthyl éther et le poly(propylène glycol) monobutyl éther, les polyalkanediols monoalcools. C'est ainsi qu'on peut utiliser un polymère hydrophile choisi notamment parmi les
10 polyoxyalkylènes monoamines, les polyalkylènes monoalcools et les polyalkanediols monoalcools. On peut aussi utiliser un polymère hydrophobe choisi parmi les polyalkènes monoalcools comme le polyéthylène monoalcool.

15 Une classe particulière de monoamine ou de monoalcool est aussi d'un grand intérêt pratique, il s'agit non pas de polymères mais de monomères intégrant une fonction amine ou une fonction alcool et une fonction éther de vinyle (étant inclus par
20 extension les alkyls vinylics éthers qu'on peut utiliser en tout ou en partie pour remplacer les polymères). Comme monoamine on considère en particulier l'éther vinylique du 3-amino-1-propanol et comme monoalcool plus particulièrement l'éther
25 vinylique de l'éthylèneglycol, l'éther vinylique du butanediol, l'éther vinylique du cyclohexanediméthanol, l'éther vinylique du diéthylèneglycol et l'éther vinylique de l'hexanediol, commercialisés par la société BASF. Le
30 carbone ainsi modifié peut ensuite être co-réticulé avec des éthers vinyliques ou des alkyls vinylics éthers mono- ou polyfonctionnels et/ou des monomères insaturés mono- ou polyfonctionnels (maléimide, fumarate,...) permettant ainsi d'intégrer le carbone
35 dans un réseau macromoléculaire. La réticulation avec des éthers vinyliques ou des alkyls vinylics

ether peut être déclenchée par l'activation d'un
amorceur de photopolymérisation sous l'effet d'un
rayonnement actinique, y compris un rayonnement β .
Comme photoamorceur on peut par exemple mentionner
5- les iodoniums, les sulfoniums, les phosphoniums, les
organo-métalliques permettant de libérer un acide
sous l'effet d'un rayonnement actinique. On peut
par exemple utiliser comme amorceur, les diaryl
substitués ou non, les phénacyl-dialkyl sulfonium
10 substitués ou non, les arènes-ferrocénium substitués
ou non. La réticulation peut aussi s'effectuer en
présence d'un amorceur radicalaire libérant des
radicaux sous l'effet de la chaleur, phénomène bien
connu de l'homme de l'art, ou encore elle peut être
15 effectuée après avoir mis les différents composants
sous forme d'un film mince, lequel peut être déposé
sur un support plastique, céramique ou métallique.
Par exemple, le support peut être de l'aluminium, du
nickel ou du cuivre, ou une feuille de
20 polypropylène, de polyéthylène, de polyéthylène
téréphtalate, de polyimide. Le greffage d'une
fonction éther vinylique étant plus intéressant que
de nombreux autres groupements polymérisables, une
polymérisation mettant en jeu un mécanisme de type
25 cationique présente en effet de nombreux avantages.
En particulier, elle est rapide, même à basse
température, le taux d'utilisation du monomère est
élevé et la sensibilité aux contaminants
atmosphériques, notamment l'oxygène est faible par
30 comparaison aux polymérisations radicalaires ou
anioniques.

Suivant le procédé général préféré, on fait une
distillation azéotropique d'une suspension de
carbone portant des fonctions carboxyles en solution
35 dans le toluène ou dans le benzène du polymère
monofonctionnel portant une fonction amine ou

-9-

hydroxyle en stœchiométrie. Après 24 heures au reflux, le carbone greffé est récupéré par filtration du milieu réactionnel puis séché. Il peut être éventuellement lavé par agitation dans un solvant comme l'éther pur ou en mélange avec un co-solvant comme l'acétate d'éthyle par exemple. Lorsque le carbone greffé est soluble dans le benzène ou le toluène, on le récupère par reprecipitation du milieu réactionnel dans l'éther, filtration et séchage.

On a ainsi obtenu des particules de carbones greffés par différents segments polymères et en particulier du FW 200 greffé avec de la Jeffamine® monoaminé M-600 (≈ 600 g/mole), M-715, M-1000, M-2005, M-2070, avec du polyéthylène monoalcool, avec du poly(propylène glycol) monobutyl éther, avec du poly(éthylène glycol) méthyl éther, avec l'éther vinylique du 3-amino-1-propanol ou avec l'éther vinylique de l'hexanediol.

De plus, les inventeurs ont pu mettre en évidence l'intérêt de ces matériaux carbonés comme additifs de conduction électronique dans les générateurs électrochimiques. En effet, les systèmes électrochimiques doivent assurer au sein de leurs électrodes un transport simultané d'électrons et d'ions pour permettre la réalisation des réactions d'oxydo-réduction à l'origine de leur fonctionnement.

Si l'on se restreint, par souci de simplification, aux générateurs électrochimiques, il est bien connu, par exemple pour les batteries alcalines Zn/MnO₂ ou les batteries au lithium, que l'ajout d'un conducteur électronique au sein de la cathode est un élément essentiel de leur fonctionnement. Ce conducteur électronique mélangé avec le matériau électroactif et le liant pour

-10-

former une électrode composite permet aux générateurs de délivrer une puissance compatible avec l'utilisation envisagée pour ces systèmes.

5 Le matériau carboné le plus utilisée pour cette application est le noir de carbone, tel le noir de Shawinigan, dont l'arrangement tridimensionnel en chapelet assure une conductivité électronique élevée à la composite pour des taux d'addition de l'ordre de 10% en volume. Les carbones du type Ketjenblack®
10 de la société AKZO permettent également de conférer une conductivité électronique importante à une composite par dispersion au sein de celle-ci. Contrairement au noir de Shawinigan de faible surface spécifique ($\approx 10 \text{ m}^2/\text{g}$), ces carbones
15 présentent une surface spécifique importante de 300 à 600 m^2/g . Dans ce cas, la conductivité électronique élevée induite par le Ketjenblack® est liée à la morphologie particulière des grains de carbone en "coquillage". Il est en effet couramment
20 admis qu'une telle morphologie permet d'assurer une conduction électronique élevée par effet tunnel entre les différents grains, sans nécessité une structuration importante des grains de carbone. Citons également comme additif permettant une
25 conductivité électronique, les graphites de surface spécifique élevée de la société Lonza.

Ces matériaux carbonés remplissent leur rôle dans les générateurs électrochimiques, les technologies utilisées dans leur fabrication
30 permettant de réaliser des composites aptes à en assurer le fonctionnement. Malgré cela, ces matériaux présentent encore de nombreux inconvénients en terme de mise en oeuvre.

Ainsi, tous les types de carbone décrit
35 précédemment nécessitent la mise en oeuvre de systèmes mécaniques présentant une force de

-11-

cisaillement relativement élevée pour empâter les matériaux de cathode avec le carbone comme dans les batteries Zn/MnO₂ ou pour disperser de façon homogène le mélange composite matériau d'insertion, carbone et polymère dans les batteries au lithium à électrolytes polymères. De plus, il est bien connu que l'addition de carbone augmentent très rapidement la viscosité des matrices polymères les contenant à des taux inférieurs à 10% en volume pour le Ketjenblack® K600 par exemple. Ceci conduit en général à l'apparition d'une porosité dans la cathode, préjudiciable à sa densité d'énergie volumique en particulier dans les batteries à électrolytes polymères. De plus, le carbone a un effet dilatant dans une matrice polymère ce qui rend l'extrusion des matrices le contenant particulièrement difficile.

On a pu montrer que la substitution des carbones utilisés habituellement dans les générateurs électrochimiques par des poudres de carbone greffées par une quantité suffisante d'un polymère adéquat était bénéfique et résolvait les problèmes exposés plus haut.

On a en particulier, évalué les performances du FW 200 greffé par de la Jeffamine M-2070 (FW-200/J-2070), composée majoritairement de polyoxyde d'éthylène. Ce matériau se présente sous l'aspect d'une poudre compacte d'aspect brillant aisément dispersable dans les solvants organiques, cet aspect étant caractéristique d'un recouvrement total de la surface du carbone par le polymère. A titre de comparaison, le FW-200 greffé par de la Jeffamine M-1000 (FW-200/J-1000) présente un aspect mat.

Dans un premier temps, on a déterminé la conductivité d'une pastille compactée de

-12-

FW-200/J-2000. Il est en effet couramment admis que la modification de la surface du carbone diminue drastiquement sa conductivité. De façon suprenante, la conductivité d'une pastille compactée de FW-200/J-2000 est $\approx 2.10^{-2} \Omega.cm^{-1}$ soit $\approx 50 S^{-1}.cm$, ce qui est comparable à la conductivité observée pour de nombreuses fibres de carbone par exemple, alors que ce matériau contient en fait une fraction volumique de seulement 29% de carbone.

À l'inverse, pour une concentration volumique de 29% en volume et au vu de la surface spécifique élevée du FW-200 supérieure à $300 m^2/g$, il a été surprenant de constater l'aspect homogène et la bonne tenue mécanique de la pastille obtenue.

On a ainsi pu réaliser des cathodes composites de batterie au lithium à électrolytes polymères contenant un matériau d'insertion, un dérivé du polyoxyde d'éthylène et le FW-200/J-2000 ne présentant pas de porosité résiduelle contrairement à une cathode similaire utilisant le noir de Shawinigan à la même fraction volumique. On a également pu réaliser une cathode directement par compaction entre le FW-200/J-2000 et un matériau d'insertion. Cette cathode ne présentait pas de porosité résiduelle. Ces cathodes ont permis de fabriquer des batteries au lithium de performances similaires à celle utilisant du noir de Shawinigan.

Ces matériaux sont également utiles comme additif de conduction électronique dans les anodes ou les cathodes des batteries Li-Ion utilisant du carbone en lieu et place du lithium.

De plus, on a pu mettre en évidence que l'extrusion d'une matrice de polyoxyde d'éthylène contenant le FW-200/J-2000 et le sel de lithium de la bis(trifluorométhanesulfonyl)imide était beaucoup

-13-

plus aisé que la même matrice contenant une fraction volumique de noir de Shawinigan.

Le FW-200/J-2000 présente aussi un intérêt pratique indéniable pour les piles Zn/MnO₂ saline.

5 En effet, l'appauvrissement en eau de la cathode lors de la décharge est un facteur qui limite les performances de ces batteries. Or, les segments de polyoxyde d'éthylène hydrophile permettent de conserver tout au long de la décharge une

10 hydratation suffisante de la cathode. Il en résulte un meilleur fonctionnement de ces piles primaires.

Les carbones greffés par des chaînes de polyoxyde d'éthylène sont aussi intéressants du fait de leur bonne dispersabilité et de la stabilité des

15 suspensions colloïdales obtenues comme pigment en milieu aqueux.

Les carbones greffés par des chaînes alkyles sont particulièrement avantageux comme additifs dans les polymères peu polaires comme les caoutchoucs

20 nitriles.

Les carbones comportant des fonctions éthers vinyliques polymérisables sont particulièrement intéressants pour effectuer des dépôts conducteurs ou pour les encres offset. On peut ainsi préparer

25 des suspensions de carbone comportant des fonctions éthers vinyliques dans des solvants réactifs comportant des fonctions éthers vinyliques et contenant un photoamorceur. Après avoir déposé ces suspensions sur un support quelconque, on obtient

30 des dépôts de carbone en irradiant la surface avec une lampe U.V. Ces dépôts sont particulièrement utiles pour effectuer une protection contre la corrosion des collecteurs d'aluminium utilisés dans les batteries au lithium à électrolytes liquides,

35 gels ou polymères ; on préfère alors des solvants peu polaires limitant la diffusion des ions. D'autre

-14-

part, ils permettent de réaliser des encres d'imprimerie à fixation rapide suite à une irradiation U.V. pour les procédés offset. Ils permettent également d'effectuer des dépôts conducteurs sur les anodes de lithium utilisés dans les batteries au lithium à électrolytes polymères.

Le procédé mis en œuvre est versatile et il est également possible d'obtenir des carbones greffés avec différents polymères ou fonctions. On peut ainsi obtenir par exemple du FW-200 greffé en partie avec de la Jeffamine M-2000 et en partie avec l'éther vinylique du 3-amino-1-propanol, permettant ainsi de co-réticuler in-fine ce carbone avec un solvant réactif ou une matrice polymère adéquate.

De plus, il est bien sur évident que l'intérêt de ce procédé s'étend au greffage de polymères intégrant dans leurs chaînes des fonctionnalités quelconques tels des couples rédox, des anions délocalisés, des molécules complexantes des cations métalliques, des molécules à propriétés optiques.

Les exemples suivants servent à illustrer la mise en oeuvre de la présente invention et les applications en découlant. Ils ne présentent aucun caractère limitatif et l'homme de l'art est tout à fait capable d'imaginer des variantes sans sortir du cadre de l'invention.

L'invention est aussi illustrée sans caractère limitatif par les dessins annexés, dans lesquels:

la figure 1 illustre un générateur électrochimique incorporant un carbone greffé selon l'invention;

la figure 2 est une courbe de cyclage obtenue avec un générateur selon la figure 1;

la figure 3 illustre un générateur électrochimique incorporant un autre type de carbone greffé selon l'invention; et

-15-

la figure 4 est une courbe de cyclage obtenue avec un générateur selon la figure 3.

Exemple 1

À une suspension dans 600 ml de toluène de
5 200 g d'un carbone oxydé, le FW 200 (commercialisé par la société Degussa), présentant 0,61 mmoles/g de groupements carboxyliques en surface (122 mmoles de groupements carboxyliques), on a ajouté 136 g (122 mmoles) d'un polyoxyalkylène monoaminé, la
10 Jeffamine[®] M-1000 (J-1000, commercialisé par la société Huntsman), d'une masse moléculaire moyenne de 1116 g/mole. La masse moléculaire de la Jeffamine[®] a été déterminée par titration par l'acide chlorhydrique. Auparavant, l'eau et
15 l'ammoniaque présent dans la Jeffamine[®] ont été éliminés par bullage d'argon sec à 60°C pendant 24 heures, une mesure de la quantité résiduelle d'eau par titrage Karl-Fischer inférieure à 100 ppm a confirmé la validité de ce procédé. On a alors
20 effectué une distillation azéotropique de la suspension en maintenant une agitation à l'aide d'une olive en Teflon[®] aimanté. Après \approx 30 mn, le solvant a commencé à refluer dans le Dean-Stark et l'on a observé après \approx 10 mn l'apparition des
25 premières gouttes d'eau. Après 20 heures au reflux, la quantité d'eau recueillie était \approx 2,1 ml en accord avec la quantité attendue (2,2 ml pour l'amidification de 122 mmoles de -COOH) et l'on n'a plus vu apparaître de nouvelles gouttes d'eau. Le
30 reflux a été maintenu pendant 4 heures. Après refroidissement le milieu réactionnel a été concentré à 200 ml et jeté dans 1 l d'éther. On a alors récupéré le carbone greffé par filtration, celui-ci a ensuite été séché sous vide.

35 Une analyse du matériau obtenu par spectroscopie infrarouge à réflexion multiple a

-16-

confirmé la présence d'une bande d'absorption typique des amides et la disparition de la bande relative au groupements carboxyliques observée sur un spectre de référence du carbone oxydé non greffé.

5 D'autre part une microanalyse du carbone greffée a donné une bonne conformité avec le résultat théorique (Tableau 1).

10 Tableau 1: microanalyse du FW 200 greffé par de la Jeffamine® M-1000

Carbone	%C	%H	%O	%N
FW 200 greffé J-1000	78,09	4,17	16,05	0,76
résultat théorique(a)	79,20	3,90	15,30	0,50

(a) On suppose la Jeffamine® M-1000 composée de 3 motifs oxyde de propylène pour 19 motifs oxyde d'éthylène (Notice technique Huntsman: "The Jeffamine Polyoxyalkyleneamines").

15

Ce carbone greffé contient 40% en poids de polymère, il se disperse aisément dans les solvants organiques et l'eau mais l'on observe une décantation du carbone après quelques minutes

20 lorsque l'on cesse d'agiter la dispersion.

Exemple 2

Suivant un procédé similaire à celui décrit dans l'exemple 1, on a fait réagir 50 g de FW 200 (commercialisé par la société Degussa), présentant

25 0,61 mmoles/g de groupements carboxyliques en surface (30,5 mmoles de groupements carboxyliques), avec 67,7 g (30,5 mmoles) de Jeffamine® M-2070 (J-2070, commercialisé par la société Huntsman) d'une masse moléculaire moyenne de 2219 g, purifiée

30 et caractérisée tel que décrit dans l'exemple 1. On a obtenu un matériau d'aspect brillant indiquant que la surface est enrobée de Jeffamine® M-2070.

-17-

Une analyse par spectroscopie infrarouge à réflexion multiple a confirmé le greffage de la Jeffamine® M-2070 par des liens amides. On a obtenu un résultat de microanalyse du carbone greffé conforme avec le résultat théorique escompté pour ce matériau (Tableau 2).

Tableau 2: microanalyse du FW 200 greffé par de la Jeffamine® M-2070

Carbone	%C	%H	%O	%N
FW 200 greffé J-2070	73,10	4,90	21,30	0,78
résultat théorique(a)	73,40	5,50	19,50	0,40

(a) On suppose la Jeffamine® M-2070 composée de 10 motifs d'oxyde de propylène pour 32 d'oxyde d'éthylène (Notice Technique Huntsman: "The Jeffamine Polyoxyalkyleneamines).

Ce carbone greffé contient 58% en poids de polymère, il se disperse aisément dans les solvants organiques et l'eau. Les dispersions obtenus sont stables dans le temps. On a ainsi pu obtenir une encre en milieu aqueux utile pour les stylos à encre ou à billes.

Exemple 3

À une suspension dans 300 ml de benzène de 200 g d'un carbone oxydé, le FW 200 de la société Degussa, présentant 0,61 meq/g de groupements carboxyliques en surface (122 mmols de groupements carboxyliques), on a ajouté 13,15 g (130 mmols) d'un éther vinylique monoaminé, l'éther vinylique du 3-amino-1-propanol $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (commercialisé par BASF). On a alors effectué une distillation azéotropique de la suspension en maintenant une agitation à l'aide d'une olive en Teflon® aimanté.

-18-

Après \approx 30 mn, le solvant a commencé à refluer dans le Dean-Stark et l'on a observé après \approx 10 mn l'apparition des premières gouttes d'eau. Après 12 heures au reflux, la quantité d'eau recueillie
5 était \approx 2,1 ml en accord avec la quantité attendue (2,2 ml pour l'amidification de 122 meq de $-\text{COOH}$) et l'on n'a plus vu apparaître de nouvelles gouttes d'eau. Le reflux a été maintenu pendant 2 heures. Après refroidissement, on a récupéré le carbone
10 greffé par filtration, celui-ci a ensuite été séché sous vide.

Une analyse du matériau obtenue par spectroscopie infrarouge à réflexion multiple a confirmé la présence d'une bande d'absorption
15 typique des amides ainsi que d'une bande d'absorption typique des éthers vinyliques et la disparition de la bande relative au groupements carboxyliques observée sur un spectre de référence du carbone oxydé non greffé.

20 Ce carbone greffé peut être co-réticulé avec des éthers vinyliques mono ou polyfonctionnels et/ou des monomères insaturés (maléimide, fumarate,...) permettant ainsi d'intégrer le carbone dans un réseau macromoléculaire.

25 Exemple 4

Suivant un procédé similaire à celui décrit dans l'exemple 1, on a fait réagir 164 g de FW 200 (100 mmoles de groupements carboxyliques) avec
166,4 g (75 mmoles) de Jeffamine® M-2070 (J-2070)
30 d'une masse moléculaire moyenne de 2219 g, purifiée et caractérisée tel que décrit dans l'exemple 1, et 2,53 g (25 mmoles) d'éther vinylique du 3-amino-1-propanol (commercialisé par la société BASF).

Une analyse du matériau obtenue par spectroscopie infrarouge à réflexion multiple a
35 confirmé la présence d'une bande d'absorption

-19-

typique des amides ainsi que d'une bande d'absorption typique des éthers vinyliques et la disparition de la bande relative au groupements carboxyliques observée sur un spectre de référence du carbone oxydé non greffé.

5 Ce matériau est particulièrement intéressant, il contient à la fois des segments polymères greffés de Jeffamine® M-2070 (50% en poids) en quantité suffisante pour assurer une dispersion aisée du
10 carbone et obtenir des suspensions stables et des fonctions éthers vinyliques permettant de co-réticuler ce carbone avec des éthers vinyliques mono ou polyfonctionnels et/ou des monomères insaturés (maléimide, fumarate,...).

15 **Exemple 5**

Dans un flacon en Nalgène, on a introduit 7 g (70% en poids) du carbone greffé obtenu à l'exemple 2 et 3 g (30% en poids) de poly(oxyde d'éthylène) de masse $M_w = 3.10^5$ puis 50 ml d'acétonitrile. On a
20 ajouté des rouleaux en zircone et le flacon a été mis en rotation sur un axe. Après 24 heures, on a obtenu une suspension stable du carbone dans la solution de poly(oxyde d'éthylène) dans l'acétonitrile. Cette suspension a alors été coulée
25 dans un anneau en verre déposé sur une feuille d'aluminium téfloné. Pendant le temps nécessaire pour évaporer le solvant (environ 24 heures), on n'a pas observé de sédimentation du carbone greffé. Une fois le solvant évaporé, le film obtenu a été séché
30 sous vide pendant 48 heures. Ce film qui contient en fait 29% en poids de matériau carboné (soit 20% en poids) présente de façon surprenante un aspect très homogène et une absence de porosité. Il présente une conductivité électronique supérieure à $10^{-3} \Omega.cm^{-1}$.

35 Ce résultat confirme l'intérêt des carbones greffés de l'invention pour réaliser des composites

-20-

en particulier pour les électrodes de batteries au lithium à électrolytes polymères.

Exemple 6

On a réalisé une cathode composite en co-
5 broyant le carbone greffé obtenu à l'exemple 2 avec
de l'oxyde de vanadium V_2O_5 . On a ensuite obtenu une
cathode composite compacte et non poreuse par
pressage sous 2 tonnes. On a alors découpé une
pastille à l'emporte-pièces et assemblé un
10 générateur électrochimique l'utilisant comme
cathode, un électrolyte polymère à base de polyoxyde
d'éthylène d'une masse molaire de $5 \cdot 10^6$ g/mole
contenant le sel de lithium de la bis(trifluoro-
méthanesulfonyl)imide à une concentration
15 O/Li = 15/1 et une anode de lithium. On alors déposé
des collecteurs de courant en acier inoxydable sur
chaque face ainsi qu'on le voit sur la figure 1.

On a scellé le tout dans un boîtier de pile
20 bouton, celui-ci permettant à la fois de protéger le
générateur de l'atmosphère et d'exercer une
contrainte mécanique sur les films. Cette batterie a
alors été placée dans une enceinte sous argon
installée dans une étuve à une température de 60°C .
25 Elle a ensuite été cyclée entre 1,8 et 3,3 V à un
régime de charge et de décharge de C/10 (capacité
nominale chargée ou déchargée en 10 heures). La
courbe de cyclage obtenue dans ces conditions est
donnée sur la figure 2.

30 Cette batterie a donné de très bonnes
performances en cyclage, ainsi après 600 cycles, on
a encore obtenu une capacité en décharge supérieure
à 70% de la capacité au dixième cycle. Ce résultat
35 confirme l'intérêt des carbones greffés de la

-21-

présente invention pour les batteries au lithium à électrolytes polymères.

Exemple 7

Dans un flacon en Nalgène, on a introduit 7 g
5 (70% en poids) du carbone greffé obtenu à l'exemple
4, 1 g (10% en poids) du diéther vinylique du
cyclohexanediméthanol (commercialisé par la société
BASF) et 2 g (20% en poids) de l'éther vinylique de
10 l'octadécyle (commercialisé par la société BASF)
ainsi que 50 mg du sel de diphényliodonium de la
bis(perfluorobutanesulfonyl)imide. Après avoir
ajouté 20 ml d'acétonitrile, l'ensemble a été broyé
par des rouleaux en zircone comme dans l'exemple 5.

Après 24 heures, la suspension obtenue a été
15 coulée, en boîte à gants sous argon, dans un anneau
en verre déposé sur une feuille d'aluminium,
préablement décapée, de 20 μm d'épaisseur.

Après quatre jours en boîte à gants, le film a été
irradié par un rayonnement U.V. à 254 nm, d'une
20 puissance de 1900 mW/cm^2 pendant 30 secondes, suivie
d'une période de 10 mn permettant la propagation des
espèces générées dans le milieu (postcure). On a
finalement obtenu un film d'une épaisseur de 11 μm
sur la feuille d'aluminium, dénommé par la suite F1.

25 Sur le même principe, on a réalisé un dépôt de
carbone greffé (40% en poids) tel qu'obtenu à
l'exemple 3 dans une matrice du diéther vinylique du
cyclohexanediméthanol (60% en poids). On a ainsi
obtenu un film d'une épaisseur de 8 μm sur la
30 feuille d'aluminium, dénommé par la suite F2.

On a alors réalisé un premier générateur
électrochimique utilisant une cathode composite à
base de dioxyde de vanadium (45% en volume), de noir
de Shawinigan (5% en volume) et de polyoxyde
35 d'éthylène (50% en poids). On a réalisé un film à
partir d'une suspension obtenue dans des conditions

-22-

similaires à celle décrite dans l'exemple 5. Après séchage sous vide pendant 72 heures, on a assemblé un générateur sur le même principe que celui décrit dans l'exemple 5, mais utilisant la composite du présent exemple comme cathode et une feuille d'aluminium recouverte d'un dépôt carbone/polymère (F1) comme collecteur de courant.

On a réalisé un second générateur électrochimique suivant le même principe mais utilisant et une feuille d'aluminium recouverte d'un dépôt carbone/polymère (F2) comme collecteur de courant. On se référera à la figure 3.

Sur le même principe, on a également réalisé à titre de comparaison un troisième générateur électrochimique utilisant une feuille d'aluminium nue préalablement décapée.

Ces trois générateurs ont été cyclés dans des conditions similaires à celle décrite dans l'exemple 6. Les courbes de cyclages obtenues dans ces conditions sont données sur la figure 4.

Comme l'illustre parfaitement cette exemple, les carbones greffés de la présente invention sont adaptés à la réalisation de dépôts anti-corrosion en particulier pour les collecteurs de courants des batteries au lithium à électrolytes polymères. Le dépôt de carbone ne contenant pas de segments polyoxyde d'éthylène est encore plus performant pour cette application, le caractère peu polaire et non solvatant de la matrice utilisé protégeant d'autant mieux de la corrosion le collecteur d'aluminium.

Exemple 8

On a réalisé trois piles Zn/MnO₂ de technologie saline utilisant un électrolyte composé d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium à une concentration 1 M et une cathode composite composé de 70% en volume de dioxyde de manganèse MnO₂ et de

-23-

30% en volume de carbone greffé obtenu à l'exemple 2.

Le premier générateur a été déchargé à un régime de décharge de C/10, le second a été déchargé par intermittence à un régime de C/10 pendant 1 heure suivit d'une pause de 24 heures et ainsi de suite. Le troisième générateur a été stocké.

On a pu observer une amélioration des performances de ces piles relativement à des piles standards en particulier lors du stockage, l'autodécharge passant de 20% à 5% par semestre, et la capacité extraite de la pile étant augmenté de plus de 25% en régime intermittent.

Exemple 9

On a réalisé une dispersion colloïdale stable de carbone greffé obtenu à l'exemple 3 (3% en poids) dans du poly-THF-divinyl éther de masse 290 (96% en poids) contenant le sel de bis(perfluorobutane-sulfonyl)imide de di(dodécylphényl)iodonium comme photoamorceur. Cette dispersion a été couché sur du papier et insolé par un rayonnement U.V. à 254 nm, d'une puissance de 1900 mW/cm² pendant quelques secondes. Le dépôt a pris quasi-instantanément en masse. On a également obtenu de bons résultat en diluant cet encre par de l'eau.

De telles compositions d'encres sont particulièrement intéressant pour l'imprimerie offset, de par l'absence de solvant organique dans le procédé. De plus la vitesse de polymérisation est compatible

Exemple 10

On a réalisé une solution dans la dichlorométhane d'un caoutchouc nitrile (96% en poids) en présence d'un carbone similaire à celui greffé avec du polyéthylène de masse 800, obtenu par

-24-

un procédé similaire à celui décrit dans l'exemple 1 en remplaçant la Jeffamine[®] monoaminé par un polyéthylène monoalcool de masse 800 (commercialisé par Aldrich). Le carbone greffé se disperse
5 aisément dans ce solvant. Après coulage de la solution visqueuse et séchage, on a obtenu une dispersion homogène de carbone dans le polymère.

Ce polymère a une conductivité de 10^{-6} S.cm.⁻¹ et des propriétés antistatiques.

10 Il est entendu que des modifications sont possibles sans sortir du cadre de la présente invention telle que définie dans les revendications qui suivent.

1. Générateur électrochimique constitué d'une anode, d'une cathode et d'un électrolyte, caractérisé en ce que l'anode et/ou la cathode comporte un matériau carboné greffé à sa surface au moyen de liens esters ou amide par un ou des polymères, caractérisé en ce que le matériau carboné comporte des fonctions carboxyles, amines et/ou hydroxyles à sa surface, et ledit ou lesdits polymère(s) comporte(nt) au moins une fonction carboxyle, amine et/ou hydroxyle.
2. Générateur électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit polymère porte une seule fonctionnalité.
3. Générateur électrochimique selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit polymère est un polymère hydrophile choisi parmi les polyoxyalkylènes monoamines, les polyoxyalkylènes monoalcools et les polyalkanediols.
4. Générateur électrochimique selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit polymère est un polymère hydrophobe choisi parmi les polyalkènes monoalcools.
5. Générateur électrochimique selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit polymère est choisi parmi les Jeffamine[®] monoamines, le poly (éthylène glycol) méthyl éther et le poly (propylène glycol) monobutyl éther.
6. Générateur électrochimique selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit polymère est choisi parmi le polyéthylène monoalcool.
7. Générateur électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les polymères sont dérivés de monomères comportant une fonction amine ou une fonction alcool et une fonction éther de vinyle ou alkyl vinyl éther.
8. Générateur électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'une partie du ou des polymères sont dérivés de monomères comportant une fonction amine ou une fonction alcool et une fonction éther de vinyle ou alkyl vinyl éther.

9. Générateur électrochimique selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que les monomères sont choisis parmi l'éther vinylique du 3-amino-1-propanol, l'éther vinylique de l'éthylèneglycol, l'éther vinylique du butanediol, l'éther vinylique du cyclohexanediméthanol, l'éther vinylique du diéthylèneglycol et l'éther vinylique de l'hexanediol.
10. Générateur électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau carboné est du noir de carbone.
11. Générateur électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère à greffer comporte en outre dans sa chaîne d'autres fonctions.
12. Générateur électrochimique selon la revendication 11, caractérisé en ce que le polymère à greffer comporte dans sa chaîne d'autres fonctions choisies parmi les couples rédox, des anions délocalisés, des molécules complexantes des cations métalliques, ou des molécules à propriétés optiques.
13. Générateur électrochimique constitué d'une anode, d'une cathode et d'un électrolyte, caractérisé en ce que l'anode et/ou la cathode comporte un matériau carboné obtenu suivant un procédé de greffage d'un ou de polymère(s) à la surface d'un matériau carboné, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on met un matériau carboné comportant des fonctions carboxyles, amines et/ou hydroxyles à sa surface, en suspension dans une solution comprenant un ou des polymère(s) à greffer sur ledit matériau carboné, ledit ou lesdits polymère(s) comportant au moins une fonction carboxyle, amine et/ou hydroxyle, ladite solution comprenant aussi un solvant dudit ou desdits polymère(s), et l'on traite le tout dans des conditions favorisant une réaction de déshydratation entre une fonction carboxyle, et une fonction amine et/ou hydroxyle, de façon à greffer au moins un desdits polymères sur le matériau carboné par des liens esters ou amides.
14. Générateur électrochimique selon la revendication 13, caractérisé en ce que la réaction de déshydratation s'effectue par chauffage.

15. Générateur électrochimique selon la revendication 13, caractérisé en ce que le solvant du polymère est choisi parmi la diméthylformamide, la diméthylacétamide, le tétrachloroéthane, le tétrachlorocarbone, le chloroforme, le benzène, le toluène et le chlorobenzène.
16. Générateur électrochimique selon la revendication 14, caractérisé en ce que le chauffage s'effectue à une température comprise entre environ 60 et 150°C.
17. Générateur électrochimique selon la revendication 13, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi la diméthylformamide et la diméthylacétamide, et la réaction de déshydratation s'effectue par chauffage de la suspension de matériau carboné dans la solution du ou des polymère(s) dans ledit solvant à une température de l'ordre de 100 à 150°C.
18. Générateur électrochimique selon la revendication 13, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi le tétrachlorocarbone, le chloroforme, le benzène, le toluène, le chlorobenzène, et le tétrachloroéthane, et l'on effectue la réaction de déshydratation par distillation azéotrope de la suspension de matériau carboné dans la solution du ou des polymère(s) dans ledit solvant.
19. Générateur électrochimique selon la revendication 18, caractérisé en ce que la distillation azéotrope s'effectue au maximum à la température d'ébullition dudit solvant.
20. Générateur électrochimique selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit polymère porte une seule fonctionnalité.
21. Générateur électrochimique selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit polymère est un polymère hydrophile choisi parmi les polyoxyalkylènes monoamines, les polyoxyalkylènes monoalcools et les polyalkanediols.
22. Générateur électrochimique selon la revendication 21, caractérisé en ce que ledit polymère est un polymère hydrophobe choisi parmi les polyalkènes monoalcools.

23. Générateur électrochimique selon la revendication 22, caractérisé en ce que ledit polymère est choisi parmi les Jeffamine[®] monoamines, le poly (éthylène glycol) méthyl éther et le poly (propylène glycol) monobutyl éther.
24. Générateur électrochimique selon la revendication 22, caractérisé en ce que ledit polymère est choisi parmi le polyéthylène monoalcool.
25. Générateur électrochimique selon la revendication 13, caractérisé en ce que le ou les polymères sont dérivés de monomères comportant une fonction amine ou une fonction alcool et une fonction éther de vinyle ou alkyl vinyl éther.
26. Générateur électrochimique selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'une partie du ou des polymères sont dérivés de monomères comportant une fonction amine ou une fonction alcool et une fonction éther de vinyle ou alkyl vinyl éther.
27. Générateur électrochimique selon la revendication 25 ou 26, caractérisé en ce que les monomères sont choisis parmi l'éther vinylique du 3-amino-1-propanol, l'éther vinylique de l'éthylèneglycol, l'éther vinylique du butanediol, l'éther vinylique du cyclohexanediméthanol, l'éther vinylique du diéthylèneglycol et l'éther vinylique de l'hexanediol.
28. Générateur électrochimique selon la revendication 25 ou 26, caractérisé en ce que l'on réticule le matériau carboné modifié avec des éthers vinyliques ou des alkyls vinyls éthers mono-ou polyfonctionnels.
29. Générateur électrochimique selon la revendication 25 ou 26, caractérisé en ce que l'on réticule le matériau carboné modifié avec des éthers vinyliques ou des alkyls vinyls éthers mono-ou polyfonctionnels et des monomères insaturés mono-ou polyfonctionnels.
30. Générateur électrochimique selon la revendication 28, caractérisé en ce que la réticulation avec des éthers vinyliques ou des alkyls vinyls éther est déclenchée par

l'activation d'un amorceur de photopolymérisation sous l'effet d'un rayonnement actinique, y compris un rayonnement β .

31. Générateur électrochimique selon la revendication 30, caractérisé en ce que l'amorceur de photopolymérisation est choisi parmi les iodoniums, les sulfoniums, les phosphoniums, les organo-métalliques permettant de libérer un acide sous l'effet d'un rayonnement actinique.

32. Générateur électrochimique selon la revendication 31, caractérisé en ce que l'amorceur de photopolymérisation est choisi parmi les diaryliodoniums substitués ou non, les phénacyl-dialkyl sulfonium substitués ou non, les arène-ferrocénium substitué ou non.

33. Générateur électrochimique selon la revendication 29, caractérisé en ce que la réticulation est effectuée en présence d'un amorceur radicalaire libérant des radicaux sous l'effet de la chaleur.

34. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 28 à 33, caractérisé en ce que la réticulation est effectuée après avoir mis les le matériau carboné et le ou les polymère(s) à greffer sous forme d'un film mince.

35. Générateur électrochimique selon la revendication 34, caractérisé en ce que le film mince est déposé sur un support plastique, céramique ou métallique.

36. Générateur électrochimique selon la revendication 35, caractérisé en ce que le support est de l'aluminium, du nickel, du zinc, du lithium ou du cuivre.

37. Générateur électrochimique selon la revendication 35, caractérisé en ce que le support est une feuille de polypropylène, de polyéthylène, de polyéthylène téréphtalate, de polyimide, de polyacrylonitrile, de polychlorure de vinyle, de polyester, de polyéther, de nylon, d'acétate de polyvinyle, de polystyrène, de polyméthacrylate de méthyle, de polybutadiène, de polyisoprène ou de polyamide.

38. Générateur électrochimique selon la revendication 13, caractérisé en ce que le matériau carboné est du noir de carbone.
39. Générateur électrochimique selon la revendication 13, caractérisé en ce que le polymère à greffer comporte dans sa chaîne d'autres fonctions.
40. Générateur électrochimique selon la revendication 39, caractérisé en ce que le polymère à greffer comporte dans sa chaîne d'autres fonctions choisies parmi les couples rédox, des anions délocalisés, des molécules complexantes des cations métalliques, ou des molécules à propriétés optiques.
41. Générateur électrochimique selon la revendication 13, caractérisé en ce que ladite solution comprend aussi un monomère comportant une fonction amine ou une fonction alcool.
42. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendication 1 à 41, caractérisé en ce qu'il est de technologie Li-polymère ou Li-Ion.
43. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 21 et 24 à 41, caractérisé en ce qu'il est de technologie Li-polymère ou Li-Ion.
44. Générateur électrochimique selon la revendication 43, caractérisé en ce qu'il comporte en outre un collecteur de courant choisi parmi l'aluminium, le nickel, le zinc, le lithium et le cuivre.
45. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendication 1 à 41, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un générateur primaire Zn/MnO₂.
46. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 21 et 24 à 41, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un générateur primaire Zn/MnO₂ et caractérisé en ce qu'il est de technologie Li-polymère ou Li-Ion.

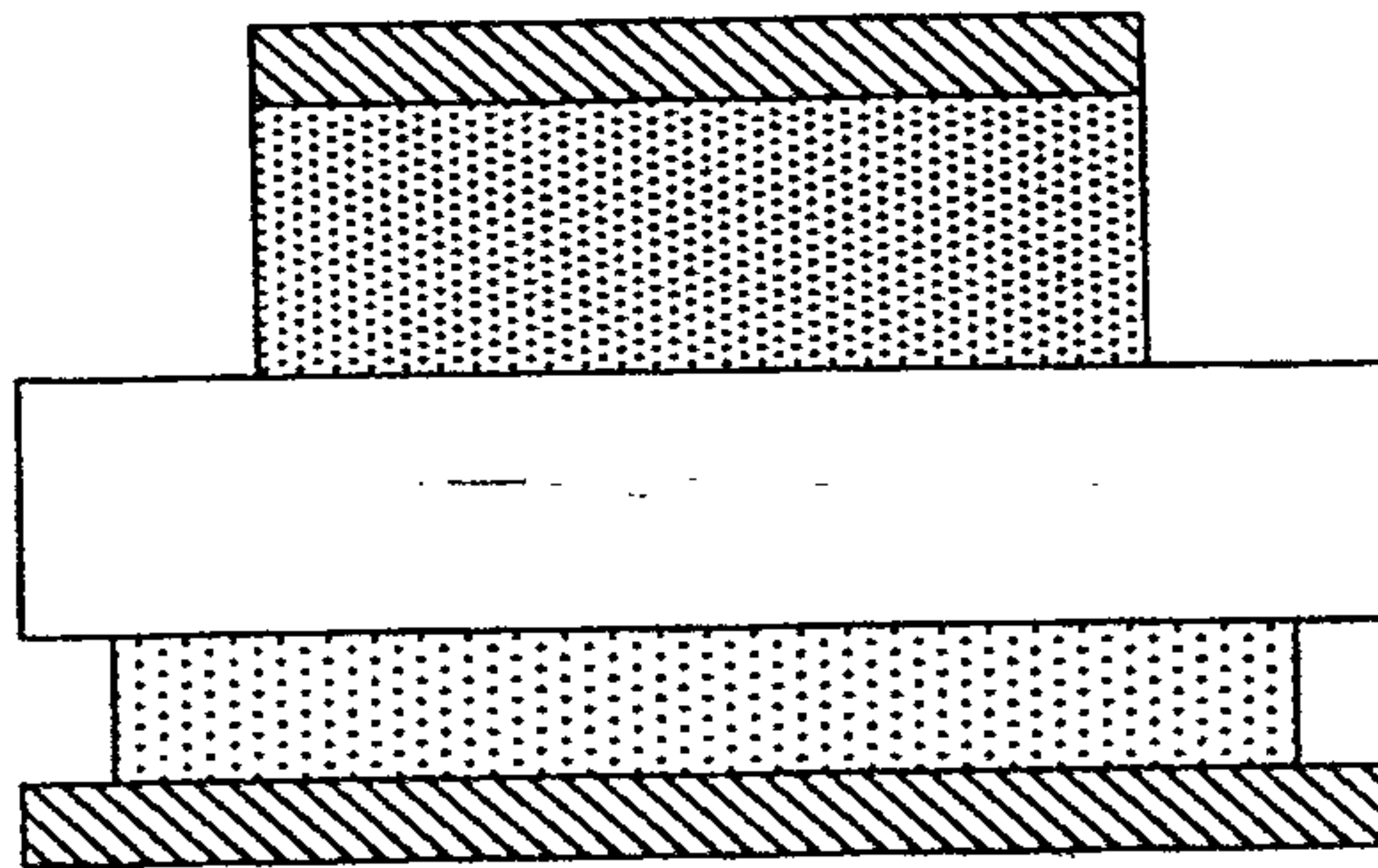
47. Générateur électrochimique selon la revendication 46 caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un collecteur de courant choisi parmi l'aluminium, le nickel, le zinc, le lithium et le cuivre.
48. Procédé de greffage d'au moins un polymère à la surface d'un matériau carboné, caractérisé en ce que l'on met un matériau carboné comportant des fonctions carboxyles, amines et/ou hydroxyles à sa surface, en suspension dans une solution comprenant au moins un polymère à greffer sur ledit matériau carboné, ledit polymère comportant au moins une fonction carboxyle, amine et/ou hydroxyle, ladite solution comprenant aussi un solvant dudit polymère, et l'on traite le tout dans des conditions favorisant une réaction de déshydratation par chauffage entre une fonction carboxyle, et une fonction amine et/ou hydroxyle, de façon à greffer au moins un desdits polymères sur le matériau carboné par des liens esters ou amides.
49. Procédé de greffage d'au moins un polymère à la surface d'un matériau carboné, caractérisé en ce que l'on met un matériau carboné comportant des fonctions carboxyles, amines et/ou hydroxyles à sa surface, en suspension dans une solution comprenant au moins un polymère à greffer sur ledit matériau carboné, ledit polymère comportant au moins une fonction carboxyle, amine et/ou hydroxyle, ladite solution comprenant aussi un solvant dudit polymère choisi parmi la diméthylformamide, la diméthylacétamide, le tétrachloroéthane, le tétrachlorocarbène, le chloroforme, le benzène, le toluène et le chlorobenzène, et l'on traite le tout dans des conditions favorisant une réaction de déshydratation entre une fonction carboxyle, et une fonction amine et/ou hydroxyle, de façon à greffer au moins un desdits polymères sur le matériau carboné par des liens esters ou amides.
50. Procédé selon la revendication 48, caractérisé en ce que le chauffage s'effectue à une température comprise entre environ 60 et 150°C.
51. Procédé selon la revendication 48 ou 49, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi la diméthylformamide et la diméthylacétamide, et la réaction de déshydratation s'effectue par chauffage de la suspension de matériau carboné dans la solution de polymère dans ledit solvant à une température de l'ordre de 100 à 150°C.

52. Procédé selon la revendication 48 ou 49, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi le tétrachlorocarbone, le chloroforme, le benzène, le toluène, le chlorobenzène, et le tétrachloroéthane, et l'on effectue la réaction de déshydratation par distillation azéotropique de la suspension de matériau carboné dans la solution de polymère dans ledit solvant.
53. Procédé selon la revendication 52, caractérisé en ce que la distillation azéotropique s'effectue au maximum à la température d'ébullition dudit solvant.
54. Procédé selon la revendication 48 ou 49, caractérisé en ce que ledit polymère porte une seule fonctionnalité.
55. Procédé selon la revendication 48 ou 49, caractérisé en ce que ledit polymère est un polymère hydrophile choisi parmi les polyoxyalkylènes monoamines, les polyoxyalkylènes monoalcools, les polyalkanediols.
56. Procédé selon la revendication 55, caractérisé en ce que ledit polymère est un polymère hydrophobe choisi parmi les polyalkènes monoalcools.
57. Procédé selon la revendication 56, caractérisé en ce que ledit polymère est choisi parmi les Jeffamine[®] monoamines, le poly (éthylène glycol) méthyl éther et le poly (propylène glycol) monobutyl éther.
60. Procédé selon la revendication 57, caractérisé en ce que ledit polymère est choisi parmi le polyéthylène monoalcool.
59. Procédé selon la revendication 48 ou 49, caractérisé en ce que l'on remplace le polymère par un monomère comportant une fonction amine ou une fonction alcool et une fonction éther de vinyle ou alkyl vinyl éther.
60. Procédé selon la revendication 48 ou 49, caractérisé en ce que l'on remplace une partie du polymère par un monomère comportant une fonction amine ou une fonction alcool et une fonction éther de vinyle ou alkyl vinyl éther.

61. Procédé selon la revendication 59 ou 60, caractérisé en ce que le monomère est choisi parmi l'éther vinylique du 3-amino-1-propanol, l'éther vinylique de l'éthylèneglycol, l'éther vinylique du butanediol, l'éther vinylique du cyclohexanediméthanol, l'éther vinylique du diéthylèneglycol et l'éther vinylique de l'hexanediol.
62. Procédé selon la revendication 59 ou 60, caractérisé en ce que l'on réticule le matériau carboné modifié avec des éthers vinyliques ou des alkyls vinyls éthers mono-ou polyfonctionnels.
63. Procédé selon la revendication 59 ou 60, caractérisé en ce que l'on réticule le matériau carboné modifié avec des éthers vinyliques ou des alkyls vinyls éthers mono-ou polyfonctionnels et des monomères insaturés mono-ou polyfonctionnels.
64. Procédé selon la revendication 63, caractérisé en ce que la réticulation avec des éthers vinyliques ou des alkyls vinyls éther est déclenchée par l'activation d'un amorceur de photopolymérisation sous l'effet d'un rayonnement actinique, y compris un rayonnement β .
65. Procédé selon la revendication 64, caractérisé en ce que l'amorceur de photopolymérisation est choisi parmi les iodoniums, les sulfoniums, les phosphoniums, les organo-métalliques permettant de libérer un acide sous l'effet d'un rayonnement actinique.
66. Procédé selon la revendication 65, caractérisé en ce que l'amorceur de photopolymérisation est choisi parmi les diaryliodoniums substitués ou non, les phénacyl-dialkyl sulfonium substitués ou non, les arène-ferrocénium substitué ou non.
67. Procédé selon la revendication 64, caractérisé en ce que la réticulation est effectuée en présence d'un amorceur radicalaire libérant des radicaux sous l'effet de la chaleur.

68. Procédé selon les revendications 62 à 67, caractérisé en ce que la réticulation est effectuée après avoir mis le matériau carboné et le ou les polymère(s) à greffer sous forme d'un film mince.
69. Procédé selon la revendication 68, caractérisé en ce que le film mince est déposé sur un support plastique, céramique ou métallique.
70. Procédé selon la revendication 69, caractérisé en ce que le support est de l'aluminium, du nickel, du zinc, du lithium ou du cuivre.
71. Procédé selon la revendication 69, caractérisé en ce que le support est une feuille de polypropylène, de polyéthylène, de polyéthylène téréphtalate, de polyimide, de polyacrylonitrile, de polychlorure de vinyle, de polyester, de polyéther, de nylon, d'acétate de polyvinyle, de polystyrène, de polyméthacrylate de méthyle, de polybutadiène, de polyisoprène, de polyamide.
72. Procédé selon la revendication 48 ou 49, caractérisé en ce que le matériau carboné est du noir de carbone.
73. Procédé selon la revendication 48 ou 49, caractérisé en ce que le polymère à greffer comporte dans sa chaîne d'autres fonctions.
74. Procédé selon la revendication 73, caractérisé en ce que le polymère à greffer comporte dans sa chaîne d'autres fonctions choisies parmi les couples rédox, des anions délocalisés, des molécules complexantes des cations métalliques, ou des molécules à propriétés optiques.
75. Procédé selon la revendication 48 ou 49, caractérisé en ce que ladite solution comprend aussi un monomère comportant une fonction amine ou une fonction alcool.

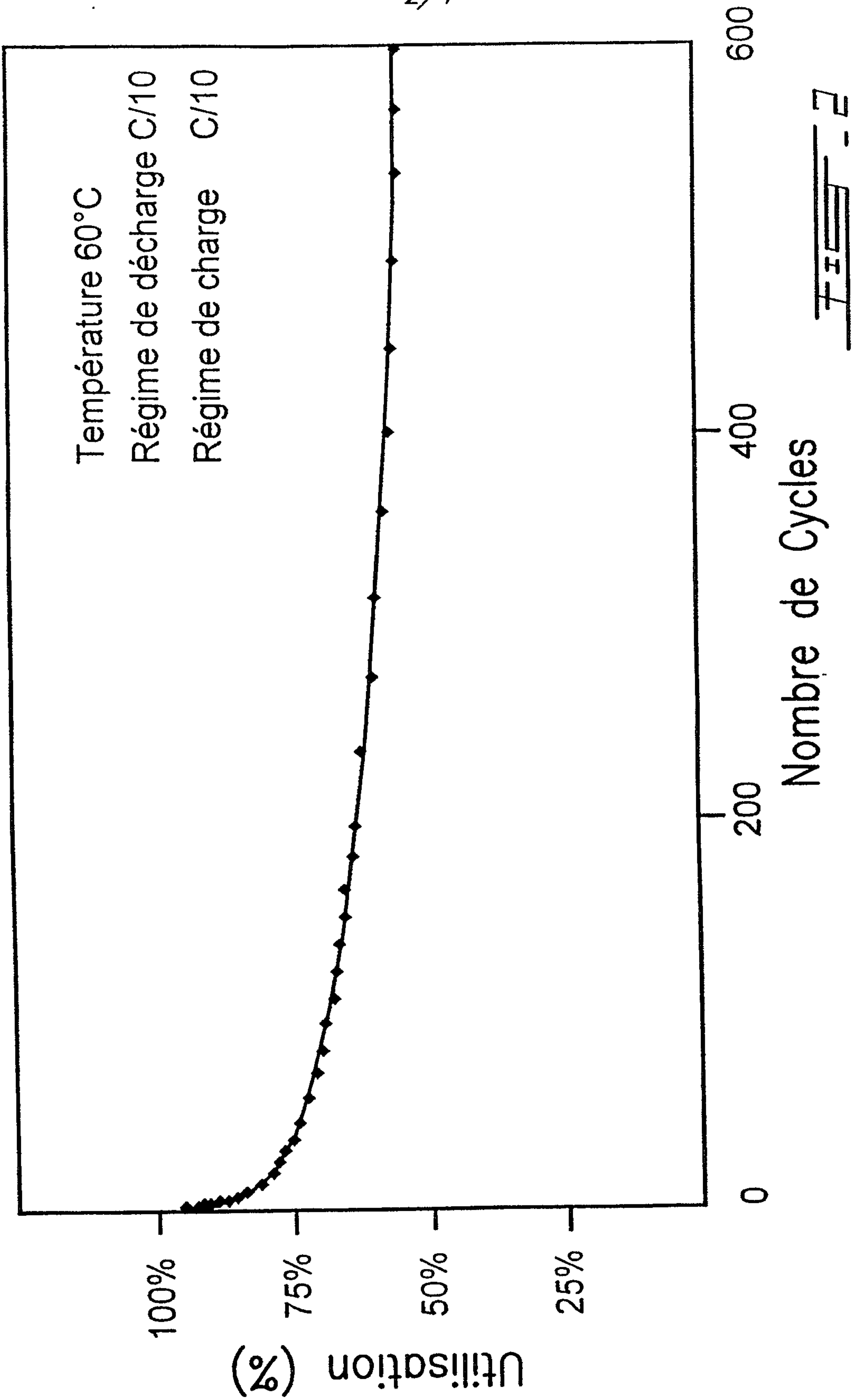
1/4



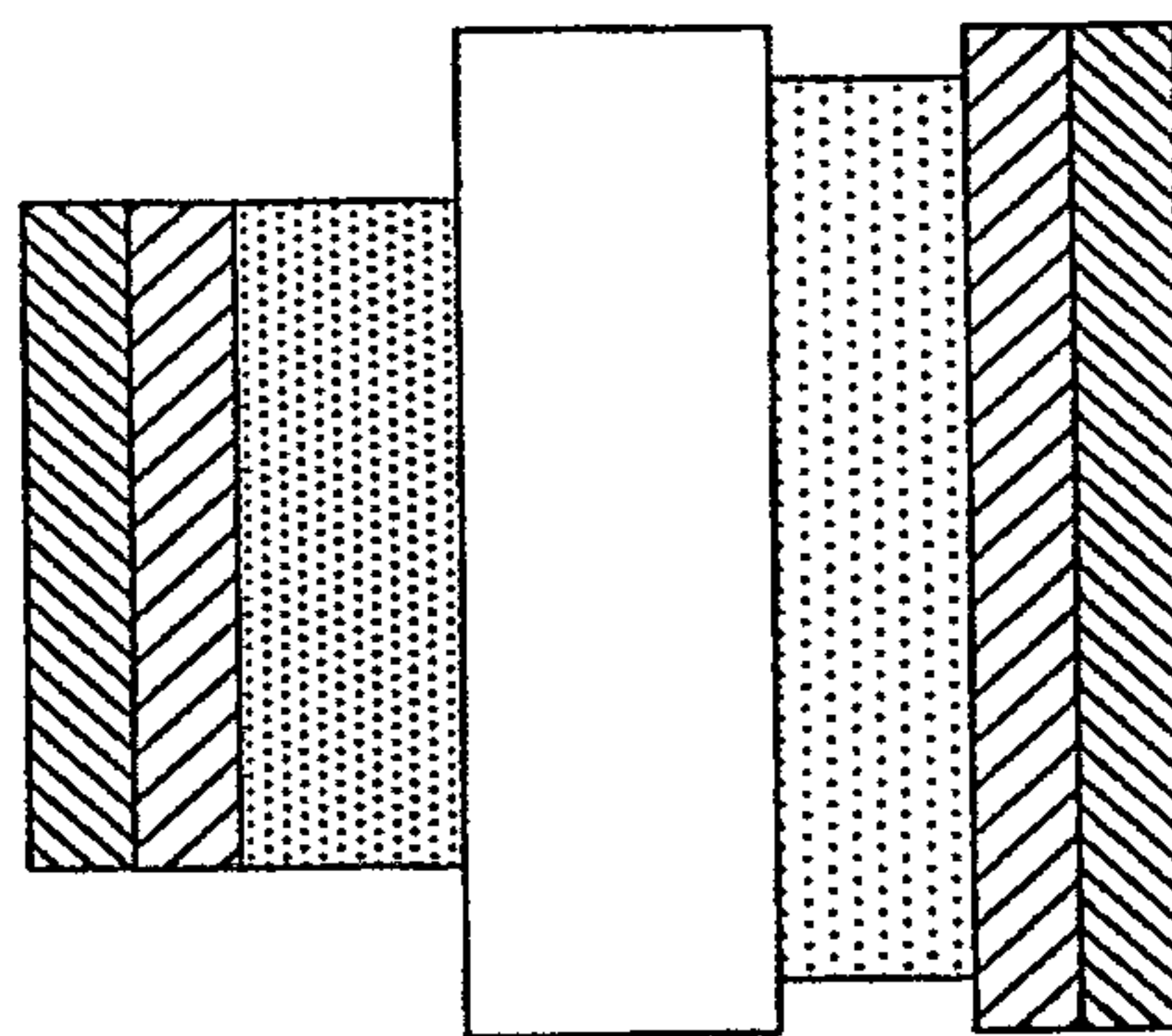
- Cathode: V_2O_5 + carbone greffé (e = 89 μm)
- ▨ Collecteur de courant: acier inox (e = 2 mm)
- ▤ Anode: lithium métallique (e = 50 μm)
- Électrolyte polymère: POE/LiTFSI 15/1 (e = 50 μm)






F I E S I

2/4

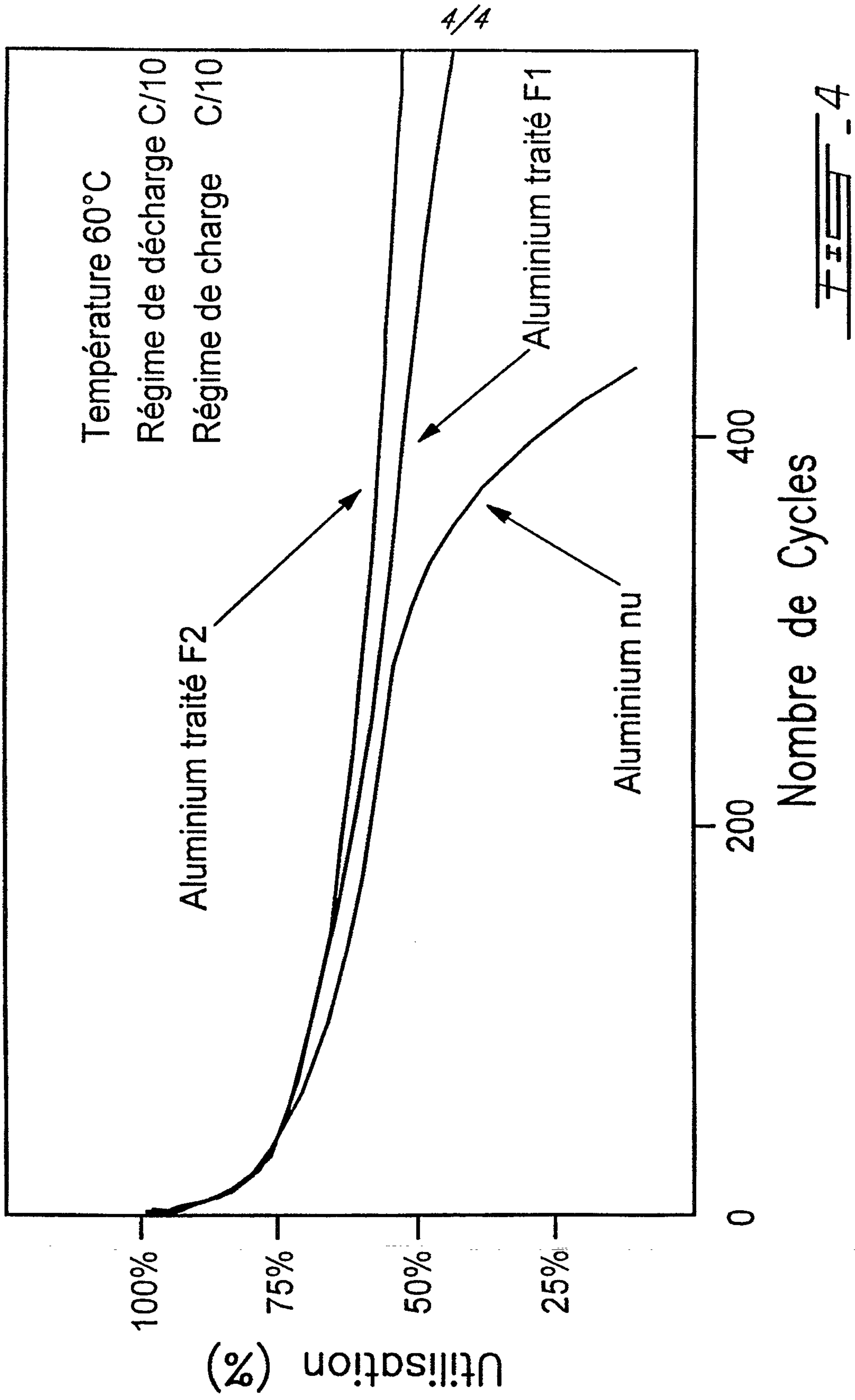


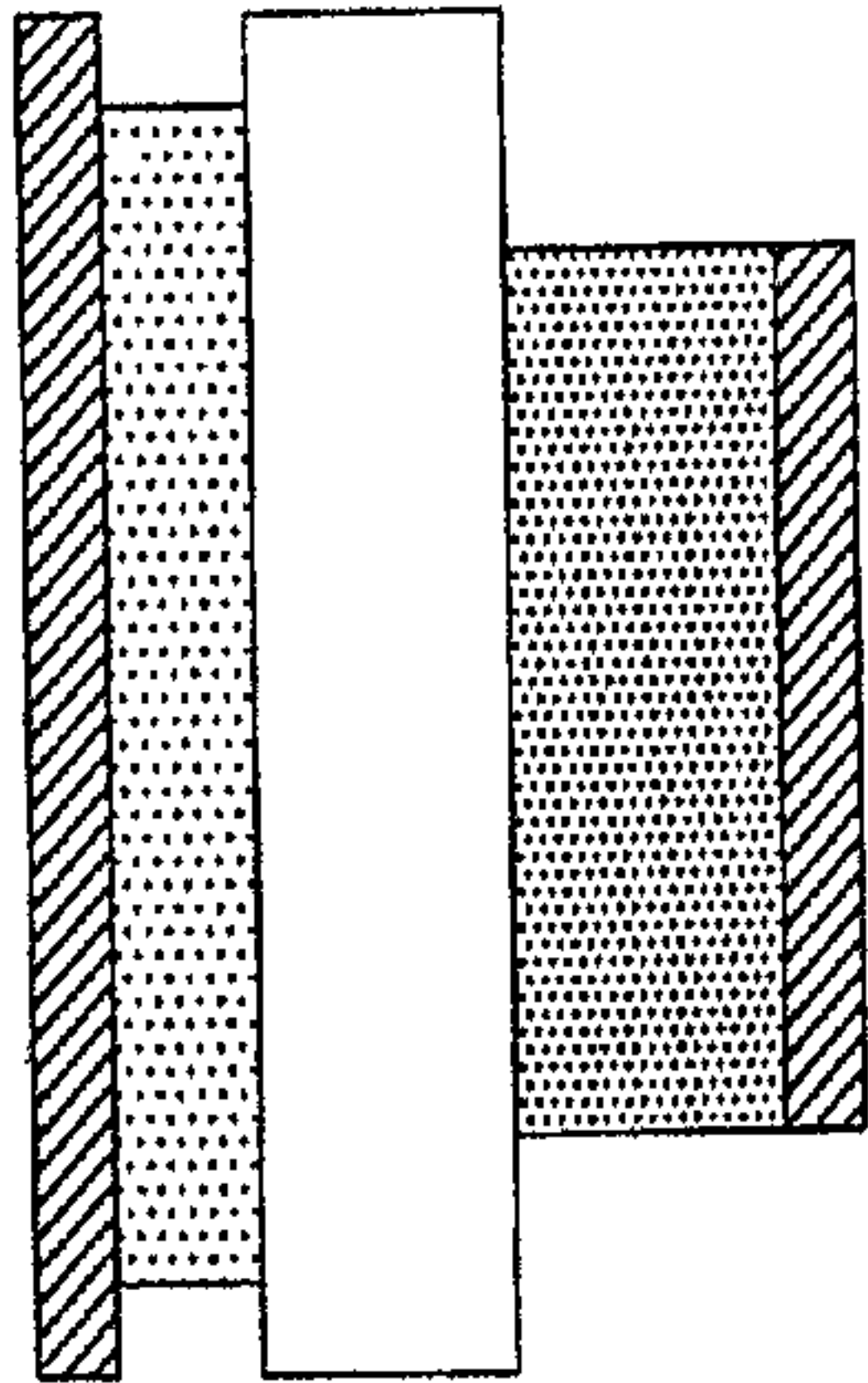
3/4



-  Dépôt de carbone sur aluminium
-  Cathode: V_2O_5 /carbone/POE-LiTFSI
-  Collecteur de courant: acier inox
-  Anode: lithium métallique
-  Électrolyte polymère: POE/LiTFSI 15/1

F I S S I - 3





- Cathode: V_2O_5 + carbone greffé ($e = 89 \mu\text{m}$)
- ▨ Collecteur de courant: acier inox ($e = 2 \text{ mm}$)
- Anode: lithium métallique ($e = 50 \mu\text{m}$)
- Électrolyte polymère: POE/LiTFSI 15/1 ($e = 50 \mu\text{m}$)