

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 146 145**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
②1 N° d'enregistrement national : **23 01657**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 L 75/04 (2023.01), C 08 J 5/12, H 01 M 4/02, 4/04**

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 Date de dépôt : 23.02.23.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 30.08.24 Bulletin 24/35.

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) : *COATEX Société par Action Simplifiée*  
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : CORFIAS ZUCCALLI Catherine, LIU Haifeng, MICHAUD Guillaume, ROBIN Gaël et SUAU Jean-Marc.

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

⑦4 **COMPOSITION**  
⑦5 **COMPOSITION AQUEUSE D'ANODE STABILISÉE.**  
L'invention concerne une composition aqueuse d'anode stabilisée au moyen d'un agent rhéologique polyuré-

thane qui comprend des particules ou des fibres métalliques ou de carbone graphite et un agent liant. L'invention concerne également une méthode de fabrication d'une anode au moyen de cette composition aqueuse ainsi que l'anode obtenue.

FR 3 146 145 - A1



## Description

### **Titre de l'invention : COMPOSITION AQUEUSE D'ANODE STABILISÉE**

- [0001] L'invention concerne une composition aqueuse d'anode stabilisée au moyen d'un agent rhéologique polyuréthane qui comprend également un agent liant et des particules ou des fibres métalliques ou de carbone graphite. L'invention concerne également une méthode de fabrication d'une anode au moyen de cette composition aqueuse ainsi que l'anode obtenue.
- [0002] On connaît des compositions d'anode qui comprennent généralement du carbone ou un métal sous forme de particules associées à une composition liante. Cette composition liante doit pouvoir lier efficacement le carbone ou le métal à un substrat pour former une anode. Les compositions liantes les plus courantes comprennent un polymère styrène-butadiène et permettent de fixer les particules actives sur un substrat métallique. Le pouvoir liant, la résistance mécanique ou la résistance électrochimique sont particulièrement recherchés tant lors de la fabrication que lors de l'utilisation d'une anode. En effet, la qualité du revêtement de composition d'anode appliqué sur le substrat métallique est essentielle à l'efficacité optimale de l'anode ainsi qu'à sa durabilité maximale. Le comportement thixotropique ou le comportement rhéologique dans le temps d'une composition aqueuse d'anode doit donc être contrôlé du mieux possible.
- [0003] Il est également avantageux de disposer de compositions d'anode polyvalentes et qui conservent leurs propriétés rhéologiques lorsque leurs conditions d'utilisation diffèrent.
- [0004] Une application aisée et homogène des compositions d'anode est nécessaire afin d'obtenir une couche homogène et de limiter ou d'éviter les défauts à la surface de l'anode, afin d'aboutir à une couche conductrice homogène et particulièrement efficace. Le nivellement de surface, la restructuration et le comportement d'écoulement d'une composition aqueuse d'anode doivent être bien maîtrisés.
- [0005] Il est donc indispensable de pouvoir disposer de compositions d'anode dont la rhéologie est très bien contrôlée. En effet, outre les difficultés d'application, une viscosité excessive entraîne généralement de nombreux défauts de la couche déposée à la surface de l'anode. Une viscosité insuffisante conduit aux mêmes types de problème et entraîne également des écoulements incontrôlés de la composition d'anode lors de son application.
- [0006] Les compositions d'anode doivent également être stables et homogènes lors de leur préparation, de leur stockage ou de leur application. Sédimentation, formation

d'agglomérats ou d'agrégats, séparation des ingrédients doivent donc être limitées ou évitées.

- [0007] Fréquemment, ces compositions d'anode comprennent du silicium afin d'augmenter la capacité des anodes préparées. Lors des cycles de charge-décharge des batteries contenant ces anodes, il est habituel de constater une déformation pouvant conduire à une altération irréversible de l'anode, en particulier du fait de l'augmentation de volume du silicium. La tolérance à la déformation est donc également une propriété recherchée.
- [0008] La compatibilité des différents ingrédients des compositions d'anode est également un facteur important lors de la préparation des compositions d'anode ainsi qu'au moment de préparer les anodes au moyen de ces compositions.
- [0009] Les compositions d'anode de l'état de la technique ne sont pas toujours satisfaisantes. Il existe donc un besoin de disposer de compositions d'anode qui permettent d'apporter des solutions à tout ou partie des problèmes des compositions d'anode de l'état de la technique.
- [0010] Ainsi, l'invention fournit une composition aqueuse T d'anode comprenant :
- \* au moins un agent rhéologique R comprenant au moins un polymère uréthane P hydrosoluble, non-ionique, préparé par une réaction de polymérisation :
    - a) d'au moins un composé isocyanate (a) choisi indépendamment parmi un composé diisocyanate (a1), un composé polyisocyanate (a2) et leurs combinaisons ;
    - b) d'au moins un composé (b) de formule I :  
 [Chem 1]  

$$\text{R-X}_n\text{-OH}$$
 (I)  
 dans laquelle :
      - R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>-alkyl linéaire, un groupement C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>-alkyl ramifié, un groupement C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>-cycloalkyl, un groupement C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>-alkényl linéaire, un groupement C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>-alkényl ramifié, un groupement C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>-cycloalkényl, un groupement C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>-aryl et leurs combinaisons,
      - X représente indépendamment un groupement alkoxyté choisi parmi oxyéthylène, oxypropylène, oxybutylène et leurs combinaisons,
      - n représente 0 ou un nombre allant de 1 à 500 ;
    - c) d'au moins un composé (c) polyhydroxylé et polyalkoxylé ;
  - \* au moins un matériau E choisi parmi des fibres métalliques, des particules métalliques, des fibres de carbone graphite, des particules de carbone graphite, des particules de silicium et leurs combinaisons ; et

\* au moins un agent L liant du matériau E choisi parmi un polymère L1 sous la forme d'un latex non-hydrosoluble, un polymère hydrosoluble L2 et leurs combinaisons.

[0011] De manière essentielle selon l'invention, la composition d'anode comprend au moins un agent rhéologique R comprenant un polymère uréthane P préparé au moyen d'un composé isocyanate (a) choisi parmi un composé diisocyanate (a1), un composé polyisocyanate (a2) et leurs combinaisons.

[0012] De manière préférée pour la composition T selon l'invention, le composé diisocyanate (a1) est choisi parmi :

- les composés diisocyanates aromatiques symétriques, de préférence 2,2'-diisocyanate de diphénylméthylène (2,2'-MDI) ; 4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (4,4'-MDI) ; 4,4'-dibenzyl diisocyanate (4,4'-DBDI) ; 2,6-diisocyanate de toluène (2,6-TDI) ; m-xylylène diisocyanate (m-XDI) ;
- les composés diisocyanates alicycliques symétriques, de préférence méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (H<sub>12</sub>MDI) ;
- les composés diisocyanates aliphatiques symétriques, de préférence diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), diisocyanate de pentaméthylène (PDI) ;
- les composés diisocyanates aromatiques dissymétriques, de préférence 2,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (2,4'-MDI) ; 2,4'-dibenzyl diisocyanate (2,4'-DBDI) ; 2,4-diisocyanate de toluène (2,4-TDI) ;
- les composés diisocyanates alicycliques dissymétriques, de préférence diisocyanate d'isophorone (IPDI).

[0013] De manière préférée selon l'invention, le composé (a1) est choisi parmi IPDI, HDI, H<sub>12</sub>MDI et leurs combinaisons.

[0014] Également de manière préférée pour la composition T selon l'invention, le composé polyisocyanate (a2) comprend strictement plus de 2 fonctions isocyanates ou plus de 2,2 fonctions isocyanates ou bien encore plus de 2,5 fonctions isocyanates. De manière plus préférée, le composé polyisocyanate (a2) comprend plus de 2,6 fonctions isocyanates ou plus de 2,7 fonctions isocyanates ou plus de 3 fonctions isocyanates. De manière bien plus préférée, le composé polyisocyanate (a2) comprend de 2,2 à 6 fonctions isocyanates, de 2,2 à 4 fonctions isocyanates, de 2,2 à 3,5 fonctions isocyanates, de 2,5 à 6 fonctions isocyanates, de 2,2 à 5 fonctions isocyanates, de 2,5 à 4 fonctions isocyanates, de 2,5 à 3,5 fonctions isocyanates, notamment de 2,6 à 3,3 fonctions isocyanates.

[0015] De manière plus préférée, le composé polyisocyanate (a2) est choisi parmi :

- le triphenylmethane-4,4',4''-triisocyanate ou le 1,1',1''-methylidynetris (4-isocyanatobenzene) ;
- un composé isocyanurate, notamment un composé isocyanurate d'un composé choisi parmi :

\* les composés diisocyanates aromatiques symétriques, de préférence 2,2'-diisocyanate de diphénylméthylène (2,2'-MDI) ; 4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (4,4'-MDI) ; 4,4'-dibenzyl diisocyanate (4,4'-DBDI) ; 2,6-diisocyanate de toluène (2,6-TDI) ; m-xylylène diisocyanate (m-XDI) ;

\* les composés diisocyanates alicycliques symétriques, de préférence méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (H<sub>12</sub>MDI) ;

\* les composés diisocyanates aliphatiques symétriques, de préférence diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), diisocyanate de pentaméthylène (PDI) ;

\* les composés diisocyanates aromatiques dissymétriques, de préférence 2,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (2,4'-MDI) ; 2,4'-dibenzyl diisocyanate (2,4'-DBDI) ; 2,4-diisocyanate de toluène (2,4-TDI) ;

- un composé trimère de biurée, notamment un composé trimère de biurée d'un composé choisi parmi :

\* les composés diisocyanates aromatiques symétriques, de préférence 2,2'-diisocyanate de diphénylméthylène (2,2'-MDI) ; 4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (4,4'-MDI) ; 4,4'-dibenzyl diisocyanate (4,4'-DBDI) ; 2,6-diisocyanate de toluène (2,6-TDI) ; m-xylylène diisocyanate (m-XDI) ;

\* les composés diisocyanates alicycliques symétriques, de préférence méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (H<sub>12</sub>MDI) ;

\* les composés diisocyanates aliphatiques symétriques, de préférence diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), diisocyanate de pentaméthylène (PDI) ;

\* les composés diisocyanates aromatiques dissymétriques, de préférence 2,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (2,4'-MDI) ; 2,4'-dibenzyl diisocyanate (2,4'-DBDI) ; 2,4-diisocyanate de toluène (2,4-TDI) ;

\* les composés diisocyanates alicycliques dissymétriques, de préférence diisocyanate d'isophorone (IPDI).

[0016] De manière plus préférée selon l'invention, le composé (a2) est choisi parmi triphénylméthane-4,4',4''-triisocyanate, 1,1',1''-méthylidynetris (4-isocyanatobenzène), un isocyanurate de HDI, un isocyanurate d'IPDI, un isocyanurate de PDI, un trimère de biurée de HDI, un trimère de biurée d'IPDI, un trimère de biurée de PDI.

[0017] De manière préférée pour la composition T selon l'invention, le composé (b) est un composé de formule I dans laquelle :

- R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-alkyl linéaire, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-alkyl ramifié, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-cycloalkyl, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-alkényl linéaire, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-alkényl ramifié, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-cycloalkényl, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>36</sub>-aryl et leurs combinaisons, de préférence

- R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-

alkyl linéaire, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-alkyl ramifié, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-cycloalkyl, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-alkényl linéaire, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-alkényl ramifié, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-cycloalkényl, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-aryl et leurs combinaisons ; ou

- X représente indépendamment un groupement alkoxyté choisi parmi un groupement éthoxyté, un groupement propoxyté, un groupement butoxyté et leurs combinaisons ; de préférence X représente un groupement éthoxyté ou une combinaison de groupements éthoxytés et de groupements propoxytés, plus préférentiellement X représente un groupement éthoxyté ; ou

- n représente 0 ou un nombre allant de 1 à 300, de préférence de 1 à 150 ou de 1 à 100, plus préférentiellement de 1 à 50 ou de 1 à 25.

[0018] De manière plus préférée pour la composition T selon l'invention, le composé (b) est un composé de formule I dans laquelle :

- R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-alkyl linéaire, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-alkyl ramifié, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-cycloalkyl, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-alkényl linéaire, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-alkényl ramifié, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-cycloalkényl, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>36</sub>-aryl et leurs combinaisons, de préférence

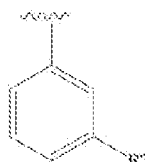
- R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-alkyl linéaire, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-alkyl ramifié, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-cycloalkyl, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-alkényl linéaire, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-alkényl ramifié, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-cycloalkényl, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-aryl et leurs combinaisons ; et

- X représente indépendamment un groupement alkoxyté choisi parmi un groupement éthoxyté, un groupement propoxyté, un groupement butoxyté et leurs combinaisons ; de préférence X représente un groupement éthoxyté ou une combinaison de groupements éthoxytés et de groupements propoxytés, plus préférentiellement X représente un groupement éthoxyté ; et

- n représente 0 ou un nombre allant de 1 à 300, de préférence de 1 à 150 ou de 1 à 100, plus préférentiellement de 1 à 50 ou de 1 à 25.

[0019] Selon l'invention, le groupement R peut également représenter un radical de formule :

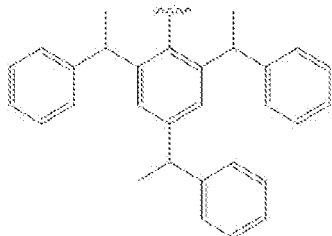
[Chem]



dans laquelle R'' représente un groupement hydrocarboné de formule C<sub>15</sub>H<sub>31-x</sub> dans laquelle x représente 0, 2, 4, 6 ; pouvant ainsi comprendre 0, 1, 2 ou 3 insaturations éthyléniques (double liaison). Un tel radical est avantageusement un groupement

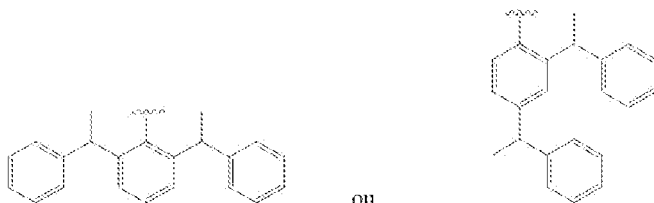
cardanyl dérivé du cardanol. Selon l'invention, le groupement R peut également représenter un groupement pentastyrylcumylphényle, un groupement tristyrylphényle (TSP) de formule :

[Chem]



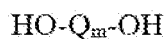
ou un groupement distyrylphényle (DSP) de formule :

[Chem]



[0020] Selon l'invention, le polymère uréthane P est préparé au moyen d'au moins un composé (c) polyhydroxylé et polyalkoxylé. De manière préférée pour la composition T selon l'invention, le composé (c) peut être un composé (c1) de formule II :

[Chem 2]



(II)

dans laquelle :

- Q représente indépendamment un résidu oxyalkylène ;
- m représente indépendamment un nombre allant de 30 à 1 000.

[0021] De manière plus préférée pour la composition T selon l'invention, le composé (c) peut être un composé (c1) de formule II dans laquelle :

- Q représente indépendamment un résidu oxyéthylène ; ou
- m représente indépendamment un nombre allant de 50 à 600, de préférence de 100 à 600.

[0022] De manière plus préférée pour la composition T selon l'invention, le composé (c) peut être un composé (c1) de formule II dans laquelle Q représente indépendamment un résidu oxyéthylène et m représente indépendamment un nombre allant de 50 à 600, de préférence de 100 à 600.

[0023] Également de manière préférée pour la composition T selon l'invention, le composé (c) peut être un composé (c1) de formule II associé à un composé non-alkoxylé (c2) comprenant au moins trois groupements hydroxyles. De manière préférée pour la com-

position T selon l'invention, le composé (c2) comprend trois groupements hydroxyles. De manière plus préférée, il est choisi parmi glycérol, pentaérythritol et leurs combinaisons.

- [0024] Également de manière préférée pour la composition T selon l'invention, le composé (c) peut être un composé polyalkoxylé (c3) comprenant au moins trois groupements hydroxyles. Le composé polyalkoxylé (c3) est différent du composé (c2). De manière plus préférée, le composé polyalkoxylé (c3) comprend trois groupements hydroxyles. De manière bien plus préférée, le composé (c3) est choisi parmi glycérol polyéthoxylé, pentaérythritol polyéthoxylé et leurs combinaisons.
- [0025] Selon l'invention, le composé (c) peut être mis en œuvre sous la forme d'une ou plusieurs combinaisons de composés (c1), (c2) et (c3).
- [0026] De manière essentielle selon l'invention, le composé polyhydroxylé (c) est un composé polyalkoxylé. De manière préférée pour la composition T selon l'invention, le composé (c) comprend de 10 à 500 alkoxylation, de préférence de 20 à 400 alkoxylation ou de 10 à 300 alkoxylation. Plus préférentiellement, le composé (c) comprend de 20 à 250 alkoxylation.
- [0027] Également de manière préférée, le composé (c) est polyéthoxylé ou est polyéthoxylé-polypropoxylé ou est polyéthoxylé-polybutoxylé. De manière plus préférée, le composé (c) est polyéthoxylé.
- [0028] Selon l'invention, le composé (c) comprend généralement de 10 à 500 éthoxylation, de préférence de 20 à 400 éthoxylation ou de 10 à 300 éthoxylation. Plus préférentiellement, le composé (c) comprend de 20 à 250 éthoxylation.
- [0029] La masse molaire du composé (c) peut varier assez largement, notamment en fonction du nombre d'alkoxylation que le composé (c) comprend. De manière préférée, le composé (c), (c1) ou (c3) a indépendamment une masse moléculaire en poids ( $M_w$ ) mesurée par CES allant de 1 500 g/mol à 40 000 g/mol. De manière plus préférée, leur masse moléculaire en poids va de 2 000 g/mol à 25 000 g/mol, plus préférentiellement de 2 000 g/mol à 20 000 g/mol ou de 2 000 g/mol à 15 000 g/mol ou de 2 000 g/mol à 12 000 g/mol. Bien plus préférentiellement, leur masse moléculaire en poids va de 4 000 g/mol à 20 000 g/mol ou de 4 000 g/mol à 15 000 g/mol ou de 4 000 g/mol à 12 000 g/mol.
- [0030] Selon l'invention, le poids ou masse moléculaire est déterminé par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) ou en anglais *Size Exclusion Chromatography* (SEC). Une prise d'essai de la solution de composé correspondant à 90 mg de matière sèche est introduite dans un flacon de 10 mL. On ajoute de la phase mobile, additionnée de 0,04 % de diméthylformamide (DMF), jusqu'à une masse totale de 10 g. La composition de cette phase mobile est la suivante :  $\text{NaHCO}_3$ : 0,05 mol/L,  $\text{NaNO}_3$ : 0,1 mol/L, triéthanolamine : 0,02 mol/L,  $\text{NaN}_3$  0,03 % massique. La chaîne de CES est composée d'une

pompe isocratique de type « Waters » 510, dont le débit est réglé à 0,8 mL/min, d'un passeur d'échantillons « Waters » 717+, d'un four contenant une précolonne de type Guard Column Ultrahydrogel « Waters » de 6 cm de longueur et de 40 mm de diamètre intérieur, suivie d'une colonne linéaire de type Ultrahydrogel « Waters » de 30 cm de longueur et de 7,8 mm de diamètre intérieur. La détection est assurée au moyen d'un réfractomètre différentiel de type RI « Waters » 410. Le four est porté à la température de 60°C et le réfractomètre est porté à la température de 45°C. Le dispositif de CES est étalonné avec une série d'étalons polyacrylate de sodium fournis par Polymer Standards Service de poids moléculaire au sommet de pic compris entre 900 g/mol et 2 250 000 g/mol et d'indice de polymolécularité compris entre 1,4 et 1,7. La courbe d'étalonnage est de type linéaire et prend en compte la correction obtenue grâce au marqueur de débit : le diméthylformamide (DMF). L'acquisition et le traitement du chromatogramme sont effectués par l'utilisation du logiciel « PSS WinGPC Scientific » v 4.02. Le chromatogramme obtenu est intégré dans la zone correspondant à des poids moléculaires supérieurs à 250 g/mol.

- [0031] Lors de la préparation du polymère P, les quantités des différents composés mis en œuvre lors de la réaction de polymérisation peuvent varier assez largement. De manière préférée pour la composition T selon l'invention, la réaction de polymérisation met en œuvre de 20 % molaire à 74,9 % molaire de composé (a) ou de 25 % molaire à 79,9 % molaire de composé (b) ou de 0,1 % molaire à 55 % molaire de composé (c) par rapport à la quantité molaire totale de composés (a), (b) et (c).
- [0032] De manière plus préférée, la réaction de polymérisation met en œuvre de 25 % molaire à 60 % molaire de composé (a) ou de 35 % molaire à 70 % molaire de composé (b) ou de 5 % molaire à 40 % molaire de composé (c) par rapport à la quantité molaire totale de composés (a), (b) et (c).
- [0033] Également de manière préférée, la réaction de polymérisation met en œuvre :
- de 20 % molaire à 74,9 % molaire, de préférence de 25 % molaire à 60 % molaire, de composé (a),
  - de 25 % molaire à 79,9 % molaire, de préférence de 35 % molaire à 70 % molaire, de composé (b), et
  - de 0,1 % molaire à 55 % molaire, de préférence de 5 % molaire à 40 % molaire, de composé (c),
- par rapport à la quantité molaire totale de composés (a), (b) et (c).
- [0034] De manière essentielle lors de la préparation du polymère P, la réaction de polymérisation met en œuvre les composés (a), (b) et (c). D'autres monomères peuvent également être utilisés.
- [0035] De manière préférée pour la composition T selon l'invention, la réaction de polymérisation peut également mettre en œuvre au moins un composé supplémentaire (d) ré-

ticulant, de préférence un composé (d) comprenant au moins 3 groupements fonctionnels choisis parmi OH, SH, amine primaire, amine secondaire et leurs combinaisons. Plus préférentiellement, le composé (d) est choisi parmi diéthanolamine, triéthanolamine, triméthylolpropane, glycérol, pentaérythritol et leurs combinaisons.

- [0036] De préférence, le composé (d) est mis en œuvre en une quantité de moins de 5 % molaire, de préférence de 0,01 % molaire à 5 % molaire, en particulier de 0,1 % molaire à 5 % molaire, par rapport à la quantité molaire totale de monomères.
- [0037] Selon l'invention, l'agent rhéologique R comprend au moins un polymère uréthane P seul ou combiné à un ou plusieurs autres ingrédients. L'agent R peut comprendre un support, notamment un support liquide qui peut être choisi parmi eau, solvants organiques polaires et leurs combinaisons. Ces solvants peuvent être choisis parmi glycol, butylglycol, butyldiglycol, monopropylenglycol, ethylenglycol, carbonate de méthyle, carbonate d'éthyle, carbonate de propyle, esters, cétones, ethylenediglycol, produits « Dowanol » dont le numéro CAS est 34590-94-8, produits « Texanol » dont le numéro CAS est 25265-77-4 et leurs combinaisons. De préférence, l'agent R comprend de l'eau en combinaison avec le polymère P. L'agent R peut également comprendre au moins un autre ingrédient choisi parmi un composé amphiphile, notamment un composé tensio-actif, de préférence un composé tensio-actif hydroxylé, par exemple alkyl-polyalkylenglycol, notamment alkyl-polyéthylenglycol et alkyl-polypropylenglycol ; un dérivé de polysaccharide, par exemple cyclodextrine, dérivé de cyclodextrine, polyéthers, alkyl-glucosides ; un composé hydrotrope, un agent anti-mousse, un agent biocide et leurs combinaisons. De préférence selon l'invention, l'agent anti-mousse est choisi parmi silice, composés tensio-actifs, dérivés siliconés et leurs combinaisons.
- [0038] Outre l'agent rhéologique R, la composition aqueuse T d'anode selon l'invention comprend au moins un matériau E. De manière préférée pour la composition T selon l'invention, le matériau E est choisi parmi silicium, carbone graphite ou graphitique, carbone hexagonal, carbone rhomboédrique et leurs combinaisons, éventuellement dopé par au moins un élément, de préférence choisi parmi lithium, silicium, germanium et leurs combinaisons.
- [0039] Le matériau E préféré est choisi parmi carbone graphite, silicium et leurs combinaisons.
- [0040] Également de manière préférée pour la composition T selon l'invention, le matériau E est sous forme de particules, de préférence de particules dont la taille moyenne en volume, mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DDL), est inférieure à 200  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 150  $\mu\text{m}$  ou inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , ou bien va de 50  $\mu\text{m}$  à 200  $\mu\text{m}$ . La taille moyenne en volume est généralement mesurée par diffusion dynamique de la lumière.

- [0041] Outre le matériau E et l'agent rhéologique R, la composition aqueuse T d'anode selon l'invention comprend au moins un agent L liant du matériau E qui peut être un polymère L1 sous la forme d'un latex non-hydrosoluble ou un polymère hydrosoluble L2.
- [0042] De manière préférée pour la composition T selon l'invention, le polymère L1 est choisi parmi un polymère gomme de styrene-butadiene (SBR), latex de phenylpropane, copolymère ethylene/ethylene-acetate (EVA), latex acrylique, latex méthacrylique, latex acrylonitrile, polyméthyl-methacrylate, latex de polymère ASE non-hydrosoluble, latex de polymère HASE non-hydrosoluble et leurs combinaisons.
- [0043] Préférentiellement pour la composition T selon l'invention, le polymère L1 est un polymère styrène-butadiène.
- [0044] Préférentiellement pour la composition T selon l'invention, le polymère hydrosoluble L2 est un latex acrylique. Également de manière préférée pour la composition T selon l'invention, le polymère hydrosoluble L2 est indépendamment choisi parmi un polymère ASE (*alkali-swellable emulsion* ou émulsion alcali-gonflable) hydrosoluble, un polymère HASE (*hydrophobically-modified alkali-swellable emulsion* ou émulsion alcali-gonflable modifiée hydrophobe) hydrosoluble, un polymère acrylique hydrosoluble, alcool polyvinylique (PVA), poly(oxyde d'ethylene) (PEO), carboxymethyl cellulose (CMC), polyacrylate de sodium, acide polyacrylique modifié, homopolymère d'acrylamide, copolymère d'acrylamide et leurs combinaisons. De manière plus préférée, le polymère hydrosoluble L2 est préparé par au moins une réaction de polymérisation en émulsion avec un monomère anionique hydrosoluble.
- [0045] Préférentiellement pour la composition T selon l'invention, le polymère L2 est choisi parmi un polymère ASE hydrosoluble, polyacrylate de sodium, acide polyacrylique modifié, copolymère d'acrylamide et leurs combinaisons.
- [0046] Selon l'invention, le polymère L2 est hydrosoluble, de préférence hydrosoluble à un pH supérieur ou égal à 6 ou supérieur ou égal à 7.
- [0047] Selon l'invention, le polymère hydrosoluble L2 peut être préparé en présence d'au moins un composé initiateur, par une réaction de polymérisation d'au moins un monomère anionique M1 choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, un oligomère d'acide acrylique, un sel d'acide acrylique, un sel d'acide méthacrylique et leurs combinaisons, et éventuellement d'au moins un monomère différent du monomère M1. De préférence, l'autre monomère différent du monomère M1 est choisi indépendamment parmi un monomère anionique M2, un monomère organosoufré M3, un monomère non-ionique M4, un monomère réticulant M5 et leurs combinaisons.
- [0048] De préférence, le monomère anionique M2, différent du monomère anionique M1, est choisi parmi acide maléique, un sel d'acide maléique, acide itaconique, un sel d'acide itaconique, acide crotonique, un sel d'acide crotonique et leurs combinaisons.

- [0049] Également de préférence, le monomère organosoufré M3 est choisi parmi un monomère sulfoné M3a, un monomère sulfaté M3b, et leurs combinaisons. Plus préférentiellement, le monomère organosoufré M3 est choisi parmi acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), acide allyl-sulfonique, alkylene-sulfonates, alkylenearylsulfonates notamment le styrène-sulfonate, vinyl-sulfonate, methallyl-sulfonate, allyl-sulfonate, methallyl-sulfate, allyl-sulfate, 2-sulfoethyl méthacrylate, acide 3-allyloxy-2-hydroxy-1-propanesulfonique, 3 sulfopropyl méthacrylate, leurs sels et leurs combinaisons.
- [0050] Également de préférence, le monomère non-ionique M4 est choisi parmi acétate de vinyl, un ester en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> d'un composé dérivé d'un acide choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide itaconique et l'acide crotonique, (par exemple methacrylate d'ethyl, methacrylate de methyl, methacrylate de butyl, acrylate d'ethyl, acrylate de methyl, acrylate de butyl), hydroxyethylmethacrylate, hydroxyethylacrylate, hydroxypropylmethacrylate, hydroxypropylacrylate, un monomère azoté (par exemple acrylonitrile, methacrylamide, acrylamide, vinyl-lactame, N-méthylol acrylamide), styrène et leurs combinaisons.
- [0051] Également de préférence, le monomère M5 comprend au moins 2 groupements éthyléniques polymérisables. Plus préférentiellement, le monomère réticulant M5 est choisi parmi les monomères aromatiques polyvinyliques (par exemple divinylbenzène, et diallyle phtalate) ; éthers polyalcényliques (triallyl pentaérythritol, diallyl pentaérythritol, diallyl saccharose, octaallyl sucrose, triméthylolpropane diallyl ether) ; esters polyinsaturés de polyalcools ou esters polyinsaturés de polyacides (par exemple triméthylolpropane tri(méth)acrylate, triméthylolpropane, di(méth)acrylates de polyéthylène-glycol) ; esters diacryliques, esters diméthacryliques dérivés de polyols notamment choisis parmi pentaérythritol, sorbitol, saccharose ; naphtalène divinyle, trivinylbenzène, 1,2,4-trivinylcyclohexane, triallyl pentaérythritol, pentaérythritol diallylique, saccharose diallylique, éther diallylique de triméthylolpropane, di(méth)acrylate de 1,6-hexanediol, allyl(méth)acrylate, diallyle itaconate, diallyle fumarate, diallyle maléate, diméthacrylate de butanediol, di(méth)acrylate d'éthylène, poly(éthylène glycol) di(méth)acrylate, triméthylolpropane tri(méth)acrylate, méthylènebis(méth)acrylamide, triallylcyanurates, phtalate de diallyle, divinylbenzène ; diallyle phtalate (DAP) ; diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) ; méthylène bis acrylamide (MBA) ; divinylbenzène (DVB) ; bicyclopentenylxyethyl-methacrylate (FRA) ; triméthylol propane triallyl ether (APE) et leurs combinaisons.
- [0052] De manière préférée selon l'invention, le polymère L2 est préparé à partir :
- de 2 % en poids à 100 % en poids, de préférence de 5 % en poids à 98 % en poids, d'au moins un monomère M1, et
  - de 0 à 98 % en poids, de préférence de 2 % en poids à 95 % en poids, d'au moins

un autre monomère, différent du monomère M1, de préférence d'au moins un autre monomère choisi parmi monomère M2, monomère M3, monomère M4, monomère M5 et leurs combinaisons.

- [0053] Également de manière préférée, le polymère hydrosoluble L2 a une masse moléculaire moyenne en poids Mw (mesurée par CES) inférieure à 1 000 000 g/mol, de préférence inférieure à 800 000 g/mol ou inférieure à 500 000 g/mol, plus préférentiellement inférieure à 100 000 g/mol ou inférieure à 50 000 g/mol.
- [0054] Également préférentiellement, le polymère hydrosoluble L2 a une masse moléculaire moyenne en poids Mw (mesurée par CES) supérieure à 2 000 g/mol ou supérieure à 5 000 g/mol. Plus préférentiellement, le polymère hydrosoluble L2 a une masse moléculaire moyenne en poids Mw (mesurée par CES) allant de 2 000 g/mol à 1 000 000 g/mol, de préférence de 2 000 g/mol à 800 000 g/mol ou de 2 000 g/mol à 500 000 g/mol, plus préférentiellement de 2 000 g/mol à 100 000 g/mol ou de 2 000 g/mol à 50 000 g/mol. Bien plus préférentiellement, le polymère hydrosoluble L2 a une masse moléculaire moyenne en poids Mw (mesurée par CES) allant de 5 000 g/mol à 1 000 000 g/mol, de préférence de 5 000 g/mol à 800 000 g/mol ou de 5 000 g/mol à 500 000 g/mol, plus préférentiellement de 5 000 g/mol à 100 000 g/mol ou de 5 000 g/mol à 50 000 g/mol.
- [0055] Selon l'invention, le polymère L2 peut être préparé dans un solvant polaire, notamment un solvant choisi parmi eau, alcool, toluène, une cétone, un solvant chloré, un ester et leurs combinaisons.
- [0056] Généralement lors de la préparation du polymère L2, la réaction de polymérisation est réalisée à une température supérieure à 30°C et inférieure à 130°C, de préférence inférieure à 100°C ou inférieure à 90°C ou bien inférieure à 80°C ou à 75°C.
- [0057] Selon l'invention, le polymère L2 est préparé en présence d'au moins un composé initiateur choisi parmi un peroxyde (par exemple peroxyde d'hydrogène), un hydroperoxyde (par exemple hydroperoxyde de *tert*-butyl), un persulfate (par exemple persulfate de sodium, persulfate d'ammonium, persulfate de potassium), leurs combinaisons et leurs associations avec un sel métallique, de préférence un sel métallique choisi parmi un sel de fer (par exemple Fe II ou Fe III), un sel de cuivre (par exemple Cu I ou Cu II) et leurs combinaisons.
- [0058] Selon l'invention, le polymère L2 peut être préparé en présence d'un agent de transfert de chaîne, de préférence en présence d'un composé choisi parmi alcool isopropylique, mercaptan, dodécyl-mercaptan, acide phosphoreux, phosphite, par exemple phosphite de sodium, acide hypophosphoreux, hypophosphite, par exemple hypophosphite de sodium, bisulfite, par exemple bisulfite de sodium, un iodure d'alkyle, un bromure d'alkyle.
- [0059] Le polymère L2 peut être non-neutralisé ou bien être partiellement ou totalement

neutralisé, de préférence neutralisé au moyen d'un ion monovalent, d'un ion divalent ou de leurs combinaisons, plus préférentiellement au moyen d'au moins un composé choisi parmi LiOH, NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO, CaO, ZnO et leurs combinaisons. Le polymère L2 peut également être partiellement ou totalement neutralisé au moyen d'une amine choisie parmi amine tertiaire, amine secondaire, amine primaire et leurs combinaisons. Le pH du polymère L2 est généralement inférieur à 12 ou inférieur à 11 ou bien va de 2 à 12 ou de 5 à 11. Son pKa est généralement inférieur à 3,5 ou bien va de 1,5 à 2,5.

- [0060] Au sein de la composition T selon l'invention, les quantités des ingrédients peuvent varier. De manière préférée selon l'invention, la composition T comprend :
- de 0,2 % en poids sec à 5 % en poids sec d'agent rhéologique R,
  - de 85 % en poids sec à 99,5 % en poids sec de matériau E et
  - de 0,3 % en poids sec à 10 % en poids sec d'agent liant, notamment d'agent liant L, par rapport à la quantité totale en poids sec d'agent rhéologique R, d'agent liant, notamment d'agent liant L, et de matériau E.
- [0061] La composition T selon l'invention comprend au moins un agent liant L. De manière préférée, la composition T selon l'invention peut comprendre au moins un autre composé liant différent de l'agent L ou bien elle peut ne comprendre aucun autre composé liant autre que l'agent liant L. De préférence lors de la mise en œuvre d'un autre composé liant, différent de l'agent liant L, il est choisi parmi cellulose notamment carboxyméthyl-cellulose (CMC), hydroxy-cellulose (notamment hydroxyméthylcellulose ou hydroxyéthylcellulose), alginate, poly(allylamine, HCl), pectine, amilopectine, gomme de guar et leurs combinaisons.
- [0062] La composition T selon l'invention peut également comprendre au moins un autre composé choisi parmi un polymère (méth)acrylique peigne, du polyéthylène, un composé liant fluoré, par exemple un composé choisi parmi fluorure de polyvinylidène (PVDF), poly(vinyl-pyrrolidone), polytétrafluoroéthylène (PTFE), chlorotrifluoroéthylène (ECTFE), polyéthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), éthylène-propylène fluoré (FEP), perfluoro-alcoxy (PFA), polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), fluoracrylates, fluorosilicones et leurs combinaisons.
- [0063] La composition T selon l'invention peut également comprendre au moins un acide organique ou un acide minéral, de préférence un acide choisi parmi acide sulfurique, acide phosphorique, acide phosphoreux, acide hypophosphoreux, acide acétique, acide lactique et leurs combinaisons.
- [0064] La composition T selon l'invention peut également comprendre au moins un agent dispersant du matériau E, de préférence choisi parmi un homopolymère d'acide (méth)acrylique, un copolymère d'acide (méth)acrylique et d'au moins un autre monomère et leurs combinaisons ; plus préférentiellement un agent dispersant ayant

une masse moléculaire en poids mesurée par CES allant de 3 000 g/mol à 2 000 000 g/mol, en particulier allant de 5 000 g/mol à 900 000 g/mol. Selon l'invention, l'agent dispersant est avantageusement mis en œuvre en une quantité en poids sec allant de 0,05 % en poids à 5 % en poids, de préférence de 0,1 % en poids à 2 % en poids, par rapport à la quantité totale en poids sec d'agent rhéologique R, d'agent liant, notamment d'agent liant L, de matériau E et d'agent dispersant.

- [0065] De manière particulièrement avantageuse, l'agent rhéologique R selon l'invention permet de contrôler la viscosité de la composition T selon l'invention. De manière préférée, la composition T selon l'invention a une viscosité, mesurée à 25°C et à 0,01 s<sup>-1</sup> selon la méthode des exemples, supérieure à 2 mPa.s, de préférence supérieure à 5 mPa.s. Également de manière préférée, la composition T selon l'invention a une viscosité, mesurée à 25°C et à 0,01 s<sup>-1</sup> selon la méthode des exemples, inférieure à 50 mPa.s ou inférieure à 100 mPa.s.
- [0066] De manière également préférée, la composition T selon l'invention a une viscosité, mesurée à 25°C et à 1 000 s<sup>-1</sup> selon la méthode des exemples, supérieure à 0,1 mPa.s, de préférence supérieure à 0,2 mPa.s. De manière également préférée, la composition T selon l'invention a une viscosité, mesurée à 25°C et à 1 000 s<sup>-1</sup> selon la méthode des exemples, inférieure à 5 mPa.s ou inférieure à 1 mPa.s.
- [0067] De manière également particulièrement avantageuse, l'agent rhéologique selon l'invention permet de contrôler la viscoélasticité de la composition T selon l'invention. Selon l'invention, on mesure la variation de l'angle de déphasage  $\delta$  (°), obtenu par le rapport du module de perte  $G''$  sur le module élastique  $G'$  ( $\tan \delta = G'' / G'$ ), en fonction de la variation de la contrainte de cisaillement. On quantifie les modules élastiques  $G'$  et de perte  $G''$  en réalisant des mesures de viscoélasticité à 1 Hz au moyen d'un rhéomètre équipé d'un mobile cône-plan (CP35) sous contrainte imposée.
- [0068] De manière préférée, la composition T selon l'invention a un angle de déphasage à 1 Hz, mesuré à 25°C et à 0,01 Pa selon la méthode des exemples, supérieur à 30°, de préférence supérieur à 50° ; ou inférieur à 90°. De manière également préférée, la composition T selon l'invention a un angle de déphasage à 1 Hz, mesuré à 25°C et à 100 Pa selon la méthode des exemples, supérieur à 60°, de préférence supérieur à 70° ou inférieur à 90°.
- [0069] L'invention concerne également la préparation de la composition aqueuse T selon l'invention. Ainsi, l'invention fournit une méthode de préparation d'une composition aqueuse T comprenant :
- la préparation d'un agent liant L,
  - la préparation d'un agent rhéologique R,
  - l'addition d'au moins un matériau E choisi parmi des fibres métalliques, des particules métalliques, des fibres de carbone graphite, des particules de carbone

graphite et leurs combinaisons, de préférence le matériau E est choisi parmi silicium, carbone graphite ou graphitique, carbone hexagonal, carbone rhomboédrique et leurs combinaisons, éventuellement dopé par au moins un élément, de préférence choisi parmi lithium, silicium, germanium et leurs combinaisons.

- [0070] La composition aqueuse T selon l'invention peut constituer un ingrédient essentiel lors de la fabrication d'une anode. Ainsi, l'invention fournit une méthode de fabrication d'une anode comprenant :
- l'application sur un substrat d'au moins une composition T selon l'invention,
  - le séchage puis le calandrage du substrat enduit.
- [0071] De manière préférée selon l'invention, le substrat est un substrat métallique, de préférence un substrat en métal choisi parmi cuivre, titane, argent, zinc, nickel et leurs combinaisons. De manière plus préférée selon l'invention, le substrat est un substrat en cuivre.
- [0072] De manière préférée selon l'invention, la méthode de fabrication selon l'invention comprend l'application de la composition T réalisée à un pH inférieur à 7 ou à un pH allant de 4 à 6,5.
- [0073] De manière préférée selon l'invention, l'application de la composition T sur le substrat est réalisée à une épaisseur après séchage et calandrage, mesurée au moyen d'une jauge d'épaisseur de revêtement de 1  $\mu\text{m}$  à 1 000  $\mu\text{m}$ , qui est inférieure à 500  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 100  $\mu\text{m}$  ou inférieure à 20  $\mu\text{m}$ .
- [0074] Également de manière préférée selon l'invention, l'application de la composition T sur le substrat est réalisée à une épaisseur après séchage et calandrage, mesurée au moyen d'une jauge d'épaisseur de revêtement de 1  $\mu\text{m}$  à 1 000  $\mu\text{m}$ , qui est supérieure à 5  $\mu\text{m}$ .
- [0075] De manière plus préférée selon l'invention, l'application de la composition T sur le substrat est réalisée à une épaisseur après séchage et calandrage, mesurée au moyen d'une jauge d'épaisseur de revêtement de 1  $\mu\text{m}$  à 1 000  $\mu\text{m}$ , allant de 5  $\mu\text{m}$  à 500  $\mu\text{m}$ , de préférence de 5  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$  ou de 5  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$ .
- [0076] De manière particulièrement avantageuse selon l'invention, l'application de la composition T sur le substrat est homogène. De préférence, l'application de la composition T sur le substrat est homogène selon la méthode décrite dans les exemples.
- [0077] L'invention fournit également une anode fabriquée selon la méthode de fabrication selon l'invention.
- [0078] Selon l'invention, les caractéristiques particulières, avantageuses ou préférées de la composition T selon l'invention définissent des méthodes de préparation, des méthodes de fabrication et des anodes qui sont également particulières, avantageuses ou préférées.
- [0079] Les exemples qui suivent permettent d'illustrer les différents aspects de l'invention.

## EXEMPLES

### [0080] **Préparation de polymères uréthanes P selon l'invention et d'agents rhéologiques R selon l'invention**

#### **Copolymère P1 et agent rhéologique R1**

[0081] Dans un réacteur en verre de 2 L équipé d'une agitation mécanique, d'une pompe à vide, d'une entrée d'azote et chauffé au moyen d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'huile, on introduit un composé (c) (polyéthylène glycol – masse molaire 10 000 g/mol) (260,8 g) qui est chauffé à 95°C sous vide. Puis, sous agitation et atmosphère inerte, 0,17 g d'un catalyseur DBU

(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène) est ajouté puis un composé (b) de formule I dans laquelle n représente 4, X représente un groupement éthoxylé et R représente un groupement cardanyl (Surfaline CL4 Arkema) (25g) est additionné en 15 minutes. Puis, un composé diisocyanate (a1) (isophorone diisocyanate, IPDI) (16,8 g) est introduit au moyen d'une seringue et sous agitation à 150 tour/min. La réaction est poursuivie à 100°C pendant 1 heure.

[0082] Puis, on vérifie que le taux d'isocyanate est nul par un dosage en retour. On prélève 1 g du milieu réactionnel auquel on ajoute un excès de dibutylamine (solution aqueuse 1 molaire) qui réagit avec les fonctions isocyanates éventuellement présentes. La dibutylamine n'ayant éventuellement pas réagi est ensuite dosée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1 N. On peut alors en déduire la quantité de fonctions isocyanates présentes dans le milieu réactionnel. Si elle est non nulle, la réaction est prolongée par période de 15 minutes jusqu'à achèvement de la réaction. Le copolymère P1 obtenu est formulé à l'aide d'un composé tensio-actif de type alcool éthoxylé (« Emulan » HE51 « Basf ») (202 g), de 1 000 ppm d'un agent biocide (« Biopol » SMV « Chemipol »), de 1 000 ppm d'un agent anti-mousse (« Tego » 1488 « Evonik ») et d'eau (495 g). On obtient une composition aqueuse de contrôle rhéologique R1 constituée de 30 % en masse de copolymère P1 selon l'invention, de 20 % en masse de composé tensio-actif et de 50 % en masse d'eau.

#### **Copolymère P2 et agent rhéologique R2**

[0083] Dans un réacteur en verre de 2 L équipé d'une agitation mécanique, d'une pompe à vide, d'une entrée d'azote et chauffé au moyen d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'huile, on introduit un composé (c) (polyéthylène glycol – masse molaire 10 000 g/mol) (155,5 g) qui est chauffé à 95°C sous vide. Puis, sous agitation et atmosphère inerte, 0,33 g d'un catalyseur DBU est ajouté au milieu puis un composé (b) de formule I dans laquelle n représente 0 et R représente un groupement C<sub>12</sub>-alkyl linéaire (« Nacol » 12-96 « Sasol ») (3,5 g), un autre composé (b) de formule I dans laquelle n représente 0 et R représente un groupement 4-dodécanyl-cyclohexyl

(« Marlipal » VS18 « Sasol ») (7,0 g) et un troisième composé (b) de formule I dans laquelle n représente 0 et R représente un groupement n-octanyl (« Nacol » 8 « Sasol ») (0,65 g) sont additionnés simultanément en 15 minutes. Puis, un composé diisocyanate (a1) (IPDI) (11,0 g) est introduit au moyen d'une seringue et sous agitation à 150 tour/min. La réaction est poursuivie à 100°C pendant 1 heure.

[0084] Puis, on vérifie que le taux d'isocyanate est nul par un dosage en retour. Le copolymère P2 obtenu est formulé à l'aide de composés tensio-actifs de type alcool éthoxylé (« Emulan » HE51 « Basf ») (48,3 g) et (« Simulsol » Ox1008 « Seppic ») (48,3 g), de 1 000 ppm d'un agent biocide (« Biopol » SMV « Chemipol »), de 1 000 ppm d'un agent anti-mousse (« Tego » 1488 « Evonik ») et d'eau (725 g). On obtient une composition aqueuse de contrôle rhéologique R2 constituée de 17,5 % en masse de copolymère P2 selon l'invention, de 9,5 % en masse de composés tensio-actifs et de 73 % en masse d'eau.

### **Copolymère P3 et agent rhéologique R3**

[0085] Dans un réacteur en verre de 2 L équipé d'une agitation mécanique, d'une pompe à vide, d'une entrée d'azote et chauffé au moyen d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'huile, on introduit un composé (c) (polyéthylène glycol – masse moléculaire 10 000 g/mol) (271 g) qui est chauffé à 95°C sous vide. Puis, sous agitation et atmosphère inerte, un composé (b) de formule I dans laquelle n représente 0 et R représente un groupement C<sub>16</sub>-alkyl linéaire (« Nacol » 16-95 « Sasol ») (16,2 g) est additionné en 15 minutes. Puis, un composé diisocyanate (a1) (toluène diisocyanate, TDI) (11,6 g) est introduit au moyen d'une seringue et sous agitation à 150 tour/min. La réaction est poursuivie à 100°C pendant 1 heure.

[0086] Puis, on vérifie que le taux d'isocyanate est nul par un dosage en retour. Le copolymère P3 obtenu est formulé à l'aide d'un composé tensio-actif de type alcool éthoxylé (« Disponil » D8, « Cognis ») (198 g), de 1 000 ppm d'un agent biocide (« Biopol » SMV « Chemipol »), de 1 000 ppm d'un agent anti-mousse (« Tego » 1488 « Evonik ») et d'eau (500 g). On obtient une composition aqueuse de contrôle rhéologique R3 constituée de 30 % en masse de copolymère P3 selon l'invention, de 20 % en masse de composé tensio-actif et de 50 % en masse d'eau.

### **Copolymère P4 et agent rhéologique R4**

[0087] Dans un réacteur en verre de 2 L équipé d'une agitation mécanique, d'une pompe à vide, d'une entrée d'azote et chauffé au moyen d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'huile, on introduit un composé (c) (polyéthylène glycol – masse moléculaire 10 000 g/mol) (152,7 g) qui est chauffé à 95°C sous vide. Puis, sous agitation et atmosphère inerte, 0,2 g d'un catalyseur DBU est ajouté au milieu puis un composé (b) qui est un alcool de Guerbet polyramifié obtenu par dimérisation d'alcools ramifié

et linéaire en C<sub>12</sub> et C<sub>13</sub> (n° CAS 2041 102-78-5 – « Isofol » 2426S « Sasol ») (6,7 g), un autre composé (b) de formule I dans laquelle n représente 3, X représente un groupement éthoxylé et R représente un groupement tristyrylphényl (« Simulsol » TS 26 « Seppic ») (4,8 g) et un troisième composé (b) de formule I dans laquelle n représente 0 et R représente un groupement 2-butyl-1-octanol (n° CAS 3913-02-8 – « Isofol » 12 « Sasol ») (3,4 g) sont additionnés simultanément en 15 minutes. Puis, un composé diisocyanate (a1) (IPDI) (10,2 g) est introduit au moyen d'une seringue et sous agitation à 150 tour/min. La réaction est poursuivie à 100°C pendant 1 heure.

[0088] Puis, on vérifie que le taux d'isocyanate est nul par un dosage en retour. Le copolymère P4 obtenu est formulé à l'aide de composés tensio-actifs de type alcool éthoxylé (« Emulan » HE51 « Basf ») (48,3 g) et (« Simulsol » Ox1008 « Seppic ») (48,3 g), de 1 000 ppm d'un agent biocide (« Biopol » SMV « Chemipol »), de 1 000 ppm d'un agent anti-mousse (« Tego » 1488 « Evonik ») et d'eau (725 g). On obtient une composition aqueuse de contrôle rhéologique R4 selon l'invention constituée de 17,5 % en masse de copolymère P4 selon l'invention, de 9,5 % en masse de composés tensio-actifs et de 73 % en masse d'eau.

#### **Copolymère P5 et agent rhéologique R5**

[0089] Dans un réacteur en verre de 2 L équipé d'une agitation mécanique, d'une pompe à vide, d'une entrée d'azote et chauffé au moyen d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'huile, on introduit un composé (c) (polyéthylène glycol – masse moléculaire 10 000 g/mol) (151,3 g) qui est chauffé à 95°C sous vide. Puis, sous agitation et atmosphère inerte, 0,01 g d'un catalyseur DBU est ajouté puis un composé (b) de formule I dans laquelle n représente 0 et R représente un groupement tristyrylphényl (« Simulsol » TS 26 « Seppic ») (15,7 g) est additionné en 10 minutes. Puis, un composé diisocyanate (a1) (IPDI) (9.8 g) est introduit au moyen d'une seringue et sous agitation à 150 tour/min. La réaction est poursuivie à 100°C pendant 1 heure.

[0090] Puis, on vérifie que le taux d'isocyanate est nul par un dosage en retour. Le copolymère P5 obtenu est formulé à l'aide d'un composé tensio-actif de type alcool éthoxylé (« Simulsol » Ox1008 « Seppic ») (118 g), de 1 000 ppm d'un agent biocide (« Biopol » SMV « Chemipol »), de 1 000 ppm d'un agent anti-mousse (« Tego » 1488 « Evonik ») et d'eau (700 g). On obtient une composition aqueuse de contrôle rhéologique R5 selon l'invention constituée de 18 % en masse de copolymère P5 selon l'invention, de 12 % en masse de composé tensio-actif et de 70 % en masse d'eau.

[0091] **Préparation et caractérisation de compositions aqueuses d'anode T1 à T4 selon l'invention**

[0092] Dans un récipient en polypropylène de 500 mL adapté pour un agitateur (« Speedmixer » DAC 1100), on introduit 47 g d'eau et 2,06 g d'un agent dispersant de type acide polyacrylique (masse moléculaire 600 000 g/mol mesurée par CES) puis on

mélange pendant 1 minute à 800 tour/min. On ajoute 50 g de matériau E (poudre de graphite naturel de D50 17-19  $\mu\text{m}$  – « MSE Supply ») et on mélange pendant 1 minute et 30 secondes à 1 600 tour/min. On ajuste le pH à l'aide d'une solution aqueuse d'AMP (2-amino-2-méthyl-1-propanol) à 95 % en poids sec jusqu'à un pH de 6. On agite pendant 1 minute à 1 600 tour/min.

- [0093] On ajoute 2,08 g d'agent rhéologique R1 et on mélange pendant 1 minute à 1 600 tour/min. On ajoute 1,56 g d'agent liant L1 (latex styrène-butadiène - BM 451B « Zeon ») et on mélange pendant 1 minute à 800 tour/min. On obtient la composition d'anode T1 selon l'invention.
- [0094] De manière analogue, on prépare les compositions aqueuses d'anode T2, T3 et T4 en remplaçant l'agent rhéologique R1 respectivement par les agents rhéologiques R2 (3,85 g), R3 (2,08 g) et R4 (3,85 g) et en utilisant respectivement une quantité d'eau de 46 g, 47 g et 46 g pour les compositions T2, T3 et T4.
- [0095] À l'aide d'un rhéomètre (« Haake Mars III »), on détermine leurs profils rhéologiques en mesurant leur viscosité (mPa.s) à 25°C et différents gradients de vitesse au moyen d'un mobile cône-plan (CP60) sous contrainte imposée.
- [0096] On évalue également leur structure viscoélastique par mesure de la variation de l'angle de déphasage  $\delta$  ( $^\circ$ ), obtenu par le rapport du module de perte  $G''$  sur le module élastique  $G'$  ( $\tan \delta = G'' / G'$ ), en fonction de la variation de la contrainte de cisaillement. On quantifie les modules élastiques  $G'$  et de perte  $G''$  en réalisant des mesures de viscoélasticité à 1 Hz au moyen d'un rhéomètre (« Haake Mars III ») équipé d'un mobile cône-plan (CP35) sous contrainte imposée (Pa).
- [0097] On détermine également leur comportement thixotropique par évaluation de l'efficacité d'application au moyen de tests de thixotropie en 3 phases (3-ITT) stimulant le comportement de la composition d'anode au repos, durant l'application et lors de la restructuration après l'application. Ces mesures de viscosité (mPa.s) ont été réalisées à 25°C, en 3 phases au moyen d'un mobile cône-plan (CP35) :
- cisaillement préalable à 100  $\text{s}^{-1}$  de 10 secondes pour 5 points ;
  - repos sans cisaillement de 60 secondes pour 5 points ;
  - mesure à un faible gradient de cisaillement de 0,1  $\text{s}^{-1}$  afin de déterminer la viscosité de la composition au repos, avec une mesure de 180 secondes pour 20 points ;
  - mesure à un gradient de cisaillement de 1000  $\text{s}^{-1}$  afin de déterminer la viscosité de la composition lors de son application, avec une mesure de 30 secondes pour 20 points ;
  - mesure à un faible gradient de cisaillement de 0,1  $\text{s}^{-1}$  afin de révéler la rapidité avec laquelle l'échantillon se restructure, avec une mesure de 200 secondes pour 150 points ;
  - mesure à un faible gradient de cisaillement de 0,1  $\text{s}^{-1}$  afin de révéler le comportement de la structure sur un temps long d'acquisition, avec une mesure de 400 secondes pour 50 points.

[0098] Les résultats sont présentés respectivement dans les tableaux 1, 2 et 3.

[0099] [Tableaux1]

Composition	Viscosité (mPa.s) à					
	0,01 s <sup>-1</sup>	0,1 s <sup>-1</sup>	1 s <sup>-1</sup>	30 s <sup>-1</sup>	120 s <sup>-1</sup>	1 000 s <sup>-1</sup>
T1	19,8	15,2	9,9	2,6	0,92	0,23
T2	11,2	8,6	6,6	2,5	1,3	0,29
T3	13,7	8,3	2,8	0,83	0,52	0,22
T4	6,4	4,5	3,8	2,1	1,1	0,30

[0100] [Tableaux2]

Composition	Angle de déphasage $\delta$ (°) à				
	0,01 Pa	0,1 Pa	1 Pa	10 Pa	100 Pa
T1	57,8	56,8	61,9	72,5	84,3
T2	76,0	74,0	80,7	83,5	82,6
T3	68,8	68,9	81,4	81,2	88,2
T4	72,8	70,7	77,4	78,6	85,0

[0101] [Tableaux3]

Composition	Viscosité (mPa.s) à					
	100 s	250 s	270 s	285 s	500 s	800 s
	mesurée sous cisaillement de					
	0,1 s <sup>-1</sup>	0,1 s <sup>-1</sup>	1 000 s <sup>-1</sup>	0,1 s <sup>-1</sup>	0,1 s <sup>-1</sup>	0,1 s <sup>-1</sup>
T1	22,5	24,3	0,28	16,0	21,7	22,3
T2	9,1	11,7	0,32	6,7	16,4	17,3
T3	4,9	7,9	0,23	1,9	7,7	12,6
T4	5,7	8,1	0,32	4,5	11,4	15,9

[0102] **Préparation et caractérisation d'une anode selon l'invention**

[0103] Une feuille de cuivre de 12  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est enduite d'une épaisseur humide de 200  $\mu\text{m}$  de composition aqueuse d'anode T1 selon l'invention à l'aide d'un applicateur manuel 4 ouvertures sur une table d'application sous vide et à une vitesse de 10 mm/s. La feuille enduite est ensuite séchée pendant 24 heures dans une enceinte climatique à une température de 25°C et à une hygrométrie de 50 %. Une fois séchée, la feuille enduite est calandré recto et verso à une pression de 25 kg/cm<sup>2</sup> et à une vitesse de dé-

filement de

0,1 m/s au moyen d'une calandreuse (« Gester »). On découpe des disques de 12 mm de diamètre au moyen d'une découpeuse de précision.

[0104] De manière analogue, on prépare des anodes au moyen des compositions aqueuses d'anode T2, T3 et T4 en remplaçant la composition T1 par l'une de ces compositions selon l'invention.

[0105] Immédiatement après préparation, on évalue l'homogénéité et l'adhérence de la couche de composition par contrôle visuel des anodes préparées : aucun agrégat ni aucune hétérogénéité de surface n'est visible à la surface de la couche observée de face à la lumière du jour. La couche ne présente pas de défaut d'adhérence.

[0106] La composition aqueuse T d'anode selon l'invention comprenant l'agent rhéologique R possède un comportement thixotropique qui permet une application aisée et efficace lors de la préparation d'une anode. La composition aqueuse d'anode selon l'invention permet de préparer une anode ayant une surface active régulière, homogène et stable.

## Revendications

[Revendication 1]

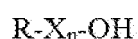
Composition aqueuse T d'anode comprenant :

\* au moins un agent rhéologique R comprenant au moins un polymère uréthane P hydrosoluble, non-ionique, préparé par une réaction de polymérisation :

a) d'au moins un composé isocyanate (a) choisi indépendamment parmi un composé diisocyanate (a1), un composé polyisocyanate (a2) et leurs combinaisons ;

b) d'au moins un composé (b) de formule I :

[Chem 1]



(I)

dans laquelle :

- R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>-alkyl linéaire, un groupement C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>-alkyl ramifié, un groupement C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>-cycloalkyl, un groupement C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>-alkényl linéaire, un groupement C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>-alkényl ramifié, un groupement C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>-cycloalkényl, un groupement C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>-aryl et leurs combinaisons,

- X représente indépendamment un groupement alkoxyté choisi parmi oxyéthylène, oxypropylène, oxybutylène et leurs combinaisons,

- n représente 0 ou un nombre allant de 1 à 500 ;

c) d'au moins un composé (c) polyhydroxylé et polyalkoxylé ;

\* au moins un matériau E choisi parmi des fibres métalliques, des particules métalliques, des fibres de carbone graphite, des particules de carbone graphite, des particules de silicium et leurs combinaisons ; et

\* au moins un agent L liant du matériau E choisi parmi un polymère L1 sous la forme d'un latex non-hydrosoluble, un polymère hydrosoluble L2 et leurs combinaisons.

[Revendication 2]

Composition T selon la revendication 1 pour laquelle :

\* le composé diisocyanate (a1) est choisi parmi :

- les composés diisocyanates aromatiques symétriques, de préférence 2,2'-diisocyanate de diphenylméthylène (2,2'-MDI) ; 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (4,4'-MDI) ; 4,4'-dibenzyl diisocyanate (4,4'-DBDI) ; 2,6-diisocyanate de toluène (2,6-TDI) ; m-xylène diisocyanate (m-XDI) ;

- les composés diisocyanates alicycliques symétriques, de préférence méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (H<sub>12</sub>MDI) ;

- les composés diisocyanates aliphatiques symétriques, de préférence diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), diisocyanate de pentaméthylène (PDI) ;

- les composés diisocyanates aromatiques dissymétriques, de préférence 2,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (2,4'-MDI) ; 2,4'-dibenzyl diisocyanate (2,4'-DBDI) ; 2,4-diisocyanate de toluène (2,4-TDI) ;

- les composés diisocyanates alicycliques dissymétriques, de préférence diisocyanate d'isophorone (IPDI),

de manière préférée selon l'invention, le composé (a1) est choisi parmi IPDI, HDI, H<sub>12</sub>MDI et leurs combinaisons ; ou

\* le composé polyisocyanate (a2) comprend strictement plus de 2 fonctions isocyanates ou plus de 2,2 fonctions isocyanates ou bien encore plus de 2,5 fonctions isocyanates ; de manière préférée, le composé polyisocyanate (a2) comprend plus de 2,6 fonctions isocyanates ou plus de 2,7 fonctions isocyanates ou plus de 3 fonctions isocyanates ; de manière bien plus préférée, le composé polyisocyanate (a2) comprend de 2,2 à 6 fonctions isocyanates, de 2,2 à 4 fonctions isocyanates, de 2,2 à 3,5 fonctions isocyanates, de 2,5 à 6 fonctions isocyanates, de 2,2 à 5 fonctions isocyanates, de 2,5 à 4 fonctions isocyanates, de 2,5 à 3,5 fonctions isocyanates, notamment de 2,6 à 3,3 fonctions isocyanates ; ou

\* le composé polyisocyanate (a2) est choisi parmi :

- le triphénylméthane-4,4',4''-triisocyanate ou le 1,1',1''-méthylidynetris (4-isocyanatobenzène) ;

- un composé isocyanurate, notamment un composé isocyanurate d'un composé choisi parmi :

\*\* les composés diisocyanates aromatiques symétriques, de préférence 2,2'-diisocyanate de diphénylméthylène (2,2'-MDI) ; 4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (4,4'-MDI) ; 4,4'-dibenzyl diisocyanate (4,4'-DBDI) ; 2,6-diisocyanate de toluène (2,6-TDI) ; m-xylylène diisocyanate (m-XDI) ;

\*\* les composés diisocyanates alicycliques symétriques, de préférence méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (H<sub>12</sub>MDI) ;

\*\* les composés diisocyanates aliphatiques symétriques, de préférence diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), diisocyanate de pentaméthylène (PDI) ;

\*\* les composés diisocyanates aromatiques dissymétriques, de préférence 2,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (2,4'-MDI) ;

2,4'-dibenzyl diisocyanate (2,4'-DBDI) ; 2,4-diisocyanate de toluène (2,4-TDI) ;

- un composé trimère de biurée, notamment un composé trimère de biurée d'un composé choisi parmi :

\*\* les composés diisocyanates aromatiques symétriques, de préférence 2,2'-diisocyanate de diphénylméthylène (2,2'-MDI) ; 4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (4,4'-MDI) ; 4,4'-dibenzyl diisocyanate (4,4'-DBDI) ; 2,6-diisocyanate de toluène (2,6-TDI) ; m-xylylène diisocyanate (m-XDI) ;

\*\* les composés diisocyanates alicycliques symétriques, de préférence méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (H<sub>12</sub>MDI) ;

\*\* les composés diisocyanates aliphatiques symétriques, de préférence diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), diisocyanate de pentaméthylène (PDI) ;

\*\* les composés diisocyanates aromatiques dissymétriques, de préférence 2,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (2,4'-MDI) ; 2,4'-dibenzyl diisocyanate (2,4'-DBDI) ; 2,4-diisocyanate de toluène (2,4-TDI) ;

\*\* les composés diisocyanates alicycliques dissymétriques, de préférence diisocyanate d'isophorone (IPDI) ;

\* de manière plus préférée le composé (a2) est choisi parmi triphénylmethane-4,4',4''-triisocyanate, 1,1',1''-methylidynetris (4-isocyanatobenzene), un isocyanurate de HDI, un isocyanurate d'IPDI, un isocyanurate de PDI, un trimère de biurée de HDI, un trimère de biurée d'IPDI, un trimère de biurée de PDI.

[Revendication 3]

Composition T selon l'une des revendications 1 ou 2 pour laquelle le composé (b) est un composé de formule I dans laquelle :

- R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-alkyl linéaire, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-alkyl ramifié, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-cycloalkyl, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-alkényl linéaire, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-alkényl ramifié, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-cycloalkényl, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>36</sub>-aryl et leurs combinaisons, de préférence

- R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-alkyl linéaire, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-alkyl ramifié, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-cycloalkyl, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-alkényl linéaire, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-alkényl ramifié, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-cycloalkényl, un groupement C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-aryl et leurs combinaisons ; ou

- X représente indépendamment un groupement alkoxyté choisi parmi un groupement éthoxyté, un groupement propoxyté, un groupement butoxyté et leurs combinaisons ; de préférence X représente un groupement éthoxyté ou une combinaison de groupements éthoxytés et de groupements propoxytés, plus préférentiellement X représente un groupement éthoxyté ; ou

- n représente 0 ou un nombre allant de 1 à 300, de préférence de 1 à 150 ou de 1 à 100, plus préférentiellement de 1 à 50 ou de 1 à 25.

[Revendication 4]

Composition T selon l'une des revendications 1 à 3 pour laquelle le composé (c) est choisi parmi :

\* un composé (c1) de formule II :

[Chem 2]



(II)

dans laquelle :

- Q représente indépendamment un résidu oxyalkylène ;

- m représente indépendamment un nombre allant de 30 à 1 000 ;

\* un composé (c1) de formule II associé à un composé non-alkoxyté (c2) comprenant au moins trois groupements hydroxytes ;

\* un composé polyalkoxyté (c3) comprenant au moins trois groupements hydroxytes ;

\* leurs combinaisons.

[Revendication 5]

Composition T selon l'une des revendications 1 à 4 pour laquelle le composé (c) est choisi parmi :

\* un composé (c1) de formule II :

[Chem 2]



(II)

dans laquelle :

- Q représente indépendamment un résidu oxyéthylène ; ou

- m représente indépendamment un nombre allant de 50 à 600, de préférence de 100 à 600 ;

- ou bien dans laquelle Q représente indépendamment un résidu oxyéthylène et m représente indépendamment un nombre allant de 50 à 600, de préférence de 100 à 600 ;

\* un composé (c2) comprenant trois groupements hydroxytes, de manière préférée choisi parmi glycérol, pentaérythritol et leurs com-

binaisons ;

\* un composé polyalkoxylé (c3) différent du composé (c2) et comprenant trois groupements hydroxyles, de manière préférée un composé (c3) choisi parmi glycérol polyéthoxylé, pentaérythritol polyéthoxylé et leurs combinaisons.

[Revendication 6]

Composition T selon l'une des revendications 1 à 5 pour laquelle :

\* le composé (c) comprend de 10 à 500 alkoxylation, de préférence de 20 à 400 alkoxylation ou de 10 à 300 alkoxylation, plus préférentiellement de 20 à 250 alkoxylation, ou

\* le composé (c) est polyéthoxylé ou est polyéthoxylé-polypropoxylé ou est polyéthoxylé-polybutoxylé, de préférence le composé (c) est polyéthoxylé, ou

\* le composé (c) comprend de 10 à 500 éthoxylation, de préférence de 20 à 400 éthoxylation ou de 10 à 300 éthoxylation, plus préférentiellement de 20 à 250 éthoxylation, ou pour laquelle :

\* le composé (c), (c1) ou (c3) a indépendamment une masse moléculaire en poids (Mw) mesurée par CES allant de 1 500 g/mol à 40 000 g/mol, de préférence de 2 000 g/mol à 25 000 g/mol, plus préférentiellement de 2 000 g/mol à 20 000 g/mol ou de 2 000 g/mol à 15 000 g/mol ou de 2 000 g/mol à 12 000 g/mol, bien plus préférentiellement de 4 000 g/mol à 20 000 g/mol ou de 4 000 g/mol à 15 000 g/mol ou de 4 000 g/mol à 12 000 g/mol.

[Revendication 7]

Composition T selon l'une des revendications 1 à 6 pour laquelle la réaction de polymérisation met en œuvre :

- de 20 % molaire à 74,9 % molaire, de préférence de 25 % molaire à 60 % molaire, de composé (a) ou

- de 25 % molaire à 79,9 % molaire, de préférence de 35 % molaire à 70 % molaire, de composé (b), ou

- de 0,1 % molaire à 55 % molaire, de préférence de 5 % molaire à 40 % molaire, de composé (c),

par rapport à la quantité molaire totale de composés (a), (b) et (c).

[Revendication 8]

Composition T selon l'une des revendications 1 à 7 pour laquelle la réaction de polymérisation met également en œuvre au moins un

composé supplémentaire (d) réticulant, de préférence un composé (d) comprenant au moins 3 groupements fonctionnels choisis parmi OH,

SH, amine primaire, amine secondaire et leurs combinaisons, plus préférentiellement un composé (d) choisi parmi diéthanolamine, triéthanolamine, triméthylolpropane, glycérol, pentaérythritol et leurs com-

binaisons, de préférence moins de 5 % molaire, de préférence de 0,01 % molaire à 5 % molaire, en particulier de 0,1 % molaire à 5 % molaire, de composé (d) par rapport à la quantité molaire totale de monomères.

[Revendication 9]

Composition T selon l'une des revendications 1 à 8 pour laquelle :

- \* le matériau E est choisi parmi silicium, carbone graphite ou graphitique, carbone hexagonal, carbone rhomboédrique et leurs combinaisons, éventuellement dopé par au moins un élément, de préférence choisi parmi lithium, silicium, germanium et leurs combinaisons ; ou
- \* le matériau E est sous forme de particules, de préférence de particules dont la taille moyenne en volume, mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DDL), est inférieure à 200  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 150  $\mu\text{m}$  ou inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , ou bien va de 50  $\mu\text{m}$  à 200  $\mu\text{m}$ .

[Revendication 10]

Composition T selon l'une des revendications 1 à 9 pour laquelle :

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

[Revendication 11]

Composition T selon l'une des revendications 1 à 10 pour laquelle :

- \* le polymère L1 est un polymère styrène-butadiène, ou
- \* le polymère L2 est un latex acrylique, ou
- \* le polymère hydrosoluble L2 est préparé en présence d'au moins un composé initiateur, par une réaction de polymérisation d'au moins un monomère anionique M1 choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, un oligomère d'acide acrylique, un sel d'acide acrylique, un sel d'acide méthacrylique et leurs combinaisons, et éventuellement d'au moins un monomère différent du monomère M1, de préférence au moins un autre monomère différent du monomère M1 et choisi indé-

pendamment parmi :

- un monomère anionique M2, différent du monomère anionique M1, choisi parmi acide maléique, un sel d'acide maléique, acide itaconique, un sel d'acide itaconique, acide crotonique, un sel d'acide crotonique et leurs combinaisons,
- un monomère organosoufré M3, de préférence un monomère M3 choisi parmi un monomère sulfoné M3a, un monomère sulfaté M3b, et leurs combinaisons, plus préférentiellement un monomère organosoufré M3 choisi parmi acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), acide allyl-sulfonique, alkylènesulfonates, alkylènearyl-sulfonates notamment le styrène-sulfonate, vinyl-sulfonate, méthallyl-sulfonate, allyl-sulfonate, méthallyl-sulfate, allyl-sulfate, 2-sulfoethyl méthacrylate, acide 3-allyloxy-2-hydroxy-1-propanesulfonique, 3 sulfopropyl méthacrylate, leurs sels et leurs combinaisons,
- un monomère non-ionique M4 choisi parmi acétate de vinyl, un ester en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> d'un composé dérivé d'un acide choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide itaconique et l'acide crotonique, (par exemple méthacrylate d'ethyl, méthacrylate de methyl, méthacrylate de butyl, acrylate d'ethyl, acrylate de methyl, acrylate de butyl), hydroxyethylméthacrylate, hydroxyethylacrylate, hydroxypropylméthacrylate, hydroxypropylacrylate, un monomère azoté (par exemple acrylonitrile, méthacrylamide, acrylamide, vinyl-lactame, N-méthylol acrylamide), styrène et leurs combinaisons,
- un monomère réticulant M5, de préférence un monomère M5 comprenant au moins 2 groupements éthyléniques polymérisables, de préférence un monomère réticulant M5 choisi parmi les monomères aromatiques polyvinyliques (par exemple divinylbenzène, et diallyle phtalate) ; éthers polyalcényliques (triallyl pentaérythritol, diallyl pentaérythritol, diallyl saccharose, octaallyl sucrose, triméthylolpropane diallyl ether) ; esters polyinsaturés de polyalcools ou esters polyinsaturés de polyacides (par exemple triméthylolpropane tri(méth)acrylate, triméthylolpropane, di(méth)acrylates de polyéthylène-glycol) ; esters diacryliques, esters diméthacryliques dérivés de polyols notamment choisis parmi pentaérythritol, sorbitol, saccharose ; naphtalène divinyle, trivinylbenzène, 1,2,4-trivinylcyclohexane, triallyl pentaérythritol, pentaérythritol diallylique, saccharose diallylique, éther diallylique de triméthylolpropane, di(méth)acrylate de 1,6-hexanediol, allyl(méth)acrylate,

diallyle itaconate, diallyle fumarate, diallyle maléate, diméthacrylate de butanediol, di(méth)acrylate d'éthylène, poly(éthylène glycol) di(méth)acrylate, triméthylolpropane tri(méth)acrylate, méthylènebis(méth)acrylamide, triallylcyanurates, phtalate de diallyle, divinylbenzène ; diallyle phtalate (DAP) ; diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) ; méthylène bis acrylamide (MBA) ; divinylbenzène (DVB) ; bicyclopentényloxyethyl-methacrylate (FRA) ; triméthylol propane triallyl ether (APE) et leurs combinaisons, ou

- le polymère L2 est préparé à partir :

\*\* de 2 % en poids à 100 % en poids, de préférence de 5 % en poids à 98 % en poids, d'au moins un monomère M1, et

\*\* de 0 à 98 % en poids, de préférence de 2 % en poids à 95 % en poids, d'au moins un autre monomère, différent du monomère M1, de préférence d'au moins un autre monomère choisi parmi monomère M2, monomère M3, monomère M4, monomère M5 et leurs combinaisons, ou

\* le polymère hydrosoluble L2 a une masse moléculaire moyenne en poids Mw (mesurée par CES) inférieure à 1 000 000 g/mol, de préférence inférieure à 800 000 g/mol ou inférieure à 500 000 g/mol, plus préférentiellement inférieure à 100 000 g/mol ou inférieure à 50 000 g/mol, ou

\* le polymère hydrosoluble L2 a une masse moléculaire moyenne en poids Mw (mesurée par CES) supérieure à 2 000 g/mol ou supérieure à 5 000 g/mol.

[Revendication 12]

Composition T selon l'une des revendications 1 à 11 ne comprenant aucun autre composé liant autre que l'agent liant L ou bien comprenant également :

- au moins un autre composé liant, différent de l'agent liant L, de préférence un autre composé liant choisi parmi cellulose notamment carboxyméthyl-cellulose (CMC), hydroxy-cellulose (notamment hydroxyméthylcellulose ou hydroxyéthylcellulose), alginate, poly(allylamine, HCl), pectine, amilopectine, gomme de guar et leurs combinaisons, ou
- au moins un acide organique ou un acide minéral, de préférence un acide choisi parmi acide sulfurique, acide phosphorique, acide phosphoreux, acide hypophosphoreux, acide acétique, acide lactique et leurs combinaisons ; ou comprenant également :
- au moins un autre composé choisi parmi un polymère (meth)acrylique

peigne, du polyéthylène, un composé liant fluoré, par exemple un composé choisi parmi fluorure de polyvinylidène (PVDF), poly(vinyl-pyrrolidone), polytétrafluoroéthylène (PTFE), chlorotrifluoroéthylène (ECTFE), polyéthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), éthylène-propylène fluoré (FEP), perfluoro-alcoxy (PFA), polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), fluoracrylates, fluorosilicones et leurs combinaisons.

- [Revendication 13] Composition T selon l'une des revendications 1 à 12 comprenant également au moins un agent dispersant du matériau E, de préférence choisi parmi un homopolymère d'acide (méth)acrylique, un copolymère d'acide (méth)acrylique et d'au moins un autre monomère et leurs combinaisons ; plus préférentiellement un agent dispersant ayant une masse moléculaire en poids mesurée par CES allant de 3 000 g/mol à 2 000 000 g/mol, en particulier allant de 5 000 g/mol à 900 000 g/mol.
- [Revendication 14] Composition T selon l'une des revendications 1 à 13 comprenant :
- \* de 0,2 % en poids sec à 5 % en poids sec d'agent rhéologique R,
  - \* de 85 % en poids sec à 99,5 % en poids sec de matériau E et
  - \* de 0,3 % en poids sec à 10 % en poids sec d'agent liant, notamment d'agent liant L,
- par rapport à la quantité totale en poids sec d'agent rhéologique R, d'agent liant, notamment d'agent liant L, et de matériau E.
- [Revendication 15] Composition T selon l'une des revendications 1 à 14 dont :
- la viscosité, mesurée à 25°C et à 0,01 s<sup>-1</sup> selon la méthode de la description, est supérieure à 2 mPa.s, de préférence supérieure à 5 mPa.s ; ou inférieure à 50 mPa.s ou inférieure à 100 mPa.s ; ou
  - la viscosité, mesurée à 25°C et à 1 000 s<sup>-1</sup> mesurée selon la méthode de la description, est supérieure à 0,1 mPa.s, de préférence supérieure à 0,2 mPa.s ; ou inférieure à 5 mPa.s ou inférieure à 1 mPa.s ; ou
  - l'angle de déphasage à 1 Hz, mesuré à 25°C et à 0,01 Pa selon la méthode de la description, est supérieur à 30°, de préférence supérieur à 50° ; ou est inférieur à 90° ; ou
  - l'angle de déphasage à 1 Hz, mesuré à 25°C et à 100 Pa selon la méthode de la description, est supérieur à 60°, de préférence supérieur à 70° ; ou est inférieur à 90°.
- [Revendication 16] Méthode de préparation d'une composition aqueuse T selon les revendications 1 à 15, comprenant :
- la préparation d'un agent liant L,
  - la préparation d'un agent rhéologique R,

- l'addition d'au moins un matériau E choisi parmi des fibres métalliques, des particules métalliques, des fibres de carbone graphite, des particules de carbone graphite et leurs combinaisons, de préférence le matériau E est choisi parmi silicium, carbone graphite ou graphitique, carbone hexagonal, carbone rhomboédrique et leurs combinaisons, éventuellement dopé par au moins un élément, de préférence choisi parmi lithium, silicium, germanium et leurs combinaisons.

[Revendication 17]

Méthode de fabrication d'une anode comprenant :

- l'application sur un substrat, de préférence un substrat en métal choisi parmi cuivre, titane, argent, zinc, nickel et leurs combinaisons, plus préférentiellement un substrat en cuivre, d'au moins une composition T selon l'une des revendications 1 à 15,
- le séchage puis le calandrage du substrat enduit.

[Revendication 18]

Méthode de fabrication selon la revendication 17 pour laquelle :

- l'application est réalisée à un pH inférieur à 7 ou à un pH allant de 4 à 6,5, ou
- l'application de la composition T sur le substrat est réalisée à une épaisseur après séchage et calandrage, mesurée au moyen d'une jauge d'épaisseur de revêtement de 1  $\mu\text{m}$  à 1 000  $\mu\text{m}$  qui est inférieure à 500  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 100  $\mu\text{m}$  ou inférieure à 20  $\mu\text{m}$ , ou
- l'application de la composition T sur le substrat est réalisée à une épaisseur après séchage et calandrage, mesurée au moyen d'une jauge d'épaisseur de revêtement de 1  $\mu\text{m}$  à 1 000  $\mu\text{m}$ , qui est supérieure à 5  $\mu\text{m}$ , ou pour laquelle :
- l'application de la composition T sur le substrat est homogène, de préférence l'application de la composition T sur le substrat est homogène selon la méthode de la description.

[Revendication 19]

Anode fabriquée selon la méthode de fabrication selon l'une des revendications 17 ou 18.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

**FA 916552**  
**FR 2301657**

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	<p><b>JP 2015 220170 A (SANYO CHEMICAL IND LTD)</b>  <b>7 décembre 2015 (2015-12-07)</b>                      * pages 19-20, par. 0115 ; pages 21-23,                      par. 0127-0132, 0137 (B-9); page 25,                      tableau 1, ex.12 ; pages 30-32, par.                      0161-163, tableau 6, ex. 12 ; page 2,                      revendications 1, 5-8 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-19	<p><b>C08J 5/12</b>  <b>C08L 75/04</b>  <b>H01M 4/02</b>  <b>H01M 4/04</b></p>
	A		
			<p><b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</b></p> <p><b>C08L</b>  <b>C08J</b>  <b>H01M</b>  <b>C09D</b>  <b>C08G</b>  <b>C08K</b></p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
<b>6 septembre 2023</b>		<b>Stefaniu, Cristina</b>	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></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                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2301657 FA 916552**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
<b>JP 2015220170 A</b>	<b>07-12-2015</b>	<b>AUCUN</b>	
-----			
<b>WO 2021014054 A1</b>	<b>28-01-2021</b>	<b>CN 114096617 A</b>	<b>25-02-2022</b>
		<b>EP 3999568 A1</b>	<b>25-05-2022</b>
		<b>FR 3098820 A1</b>	<b>22-01-2021</b>
		<b>KR 20220038404 A</b>	<b>28-03-2022</b>
		<b>US 2022259384 A1</b>	<b>18-08-2022</b>
		<b>WO 2021014054 A1</b>	<b>28-01-2021</b>
-----			