



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **713 316 A2**

(51) Int. Cl.: **H01M** **2/02** (2006.01)
H01M **2/16** (2006.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 01734/16

(22) Date de dépôt: 23.12.2016

(43) Demande publiée: 29.06.2018

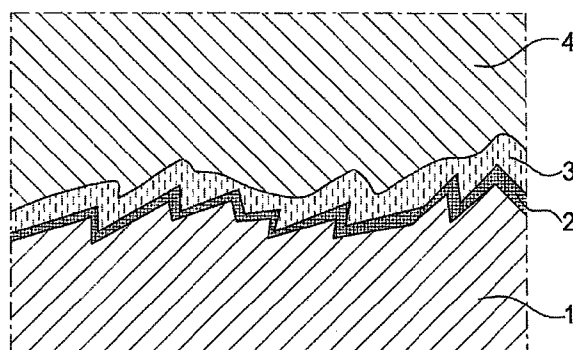
(71) Requéérant:
The Swatch Group Research and Development Ltd,
Rue des Sors 3
2074 Marin (CH)

(72) Inventeur(s):
Olga Reinauer, 2000 Neuchâtel (CH)
Michael Stalder, 2564 Bellmund (CH)

(74) Mandataire:
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA,
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **Pile, en particulier pile bouton, et son procédé de fabrication.**

(57) La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'une pile, en particulier d'une pile bouton, comportant une première et une seconde parties définissant respectivement les pôles de la pile, la première partie comportant une première surface (1) destinée à être assemblée avec une seconde surface de la seconde partie. Le procédé comporte successivement une étape de dépôt d'une couche silicatisée (2) par sablage réactif sur les première (1) et seconde surfaces et ensuite une étape de dépôt d'une couche de colle (4) sur la première surface (1) et/ou la seconde surface avant assemblage. Dans une variante avantageuse, un dépôt d'un promoteur d'adhésion (3) est en outre prévu entre les deux couches silicatisées et la couche décolle.



Description

Domaine technique

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication de piles et, en particulier, de piles boutons. Elle se rapporte également à la pile issue du procédé de fabrication susmentionné.

Arrière-plan technologique

[0002] Les piles boutons comportent généralement un boîtier muni d'un récipient et d'un couvercle formant respectivement les pôles positif et négatif de la pile. De manière conventionnelle, les piles boutons sont scellées avec un joint polymère préformé positionné par compression entre le récipient et le couvercle. Ce joint polymère assure l'isolation galvanique entre les pôles et forme une barrière entre l'électrolyte contenue à l'intérieur de la pile et l'environnement extérieur. Un tel assemblage est montré, par exemple, dans le document GB 1 566 061.

[0003] Cet assemblage avec joint polymère préformé présente plusieurs désavantages. Le joint polymère a une certaine perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène, ce qui va contribuer au vieillissement de la pile. Ensuite, de par la liaison purement mécanique entre le boîtier et le joint, l'étanchéité ne peut pas être garantie dans des conditions de haute humidité et aussi lors d'un stockage prolongé de piles déchargées dans le cas des piles alcalines. Ces conditions spécifiques vont donc donner lieu à une fuite de l'électrolyte à l'interface entre le joint et le boîtier, en particulier suite à une augmentation de la pression à l'intérieur de la pile. Pour finir, les jonctions avec joint polymère préformé et comprimé entre le récipient et le couvercle occupent généralement un espace non négligeable qui va restreindre le volume actif de la pile contenant l'électrolyte.

[0004] Pour réduire l'espace alloué à la jonction et réduire sa perméabilité, un joint collé en lieu et place du joint polymère préformé est une solution prometteuse. Cependant, reste le problème de l'adhérence entre la couche de colle et les surfaces à assembler. Outre le problème de l'adhérence, il y a également lieu de garantir l'isolation galvanique entre les pôles avec un joint colle.

Résumé de l'invention

[0005] La présente invention propose un nouveau procédé de fabrication de piles permettant d'améliorer l'adhérence entre les substrats et la couche de colle tout en assurant l'isolation galvanique.

[0006] A cette fin, un procédé de fabrication ainsi qu'une pile selon les revendications annexées sont proposés.

[0007] Ainsi, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une pile, en particulier d'une pile bouton, comportant une première partie et une seconde partie définissant respectivement les deux pôles de la pile, la première partie comportant une première surface destinée à être assemblée avec une seconde surface de la seconde partie, ce procédé étant caractérisé qu'en ce qu'il comporte successivement une étape de dépôt d'une couche silicatée par sablage réactif sur chacune des première et seconde surfaces, une étape d'apport d'une colle sur la première surface recouverte de sa couche silicatée ou/et sur la seconde surface recouverte de sa couche silicatée et une étape d'assemblage des première et seconde parties en formant au moyen de ladite colle une couche de colle entre les première et seconde surfaces de manière à obtenir un boîtier de la pile qui comprend entre ses deux pôles un joint colle.

[0008] Dans un mode de mise en œuvre préféré, le procédé de fabrication est caractérisé en ce qu'il comporte en outre, suite à l'étape de dépôt d'une couche silicatée, une étape de dépôt, sur chacune des deux couches silicatées déposées respectivement sur les première et seconde surfaces, d'une couche d'un promoteur d'adhésion comprenant des groupes silanes se liant chimiquement avec la couche silicatée.

[0009] La présente invention propose donc de traiter les surfaces à assembler avec un sablage réactif, nommé aussi silicatisation, avant d'effectuer un collage pour former un joint colle. Ce sablage réactif augmente la rugosité et dépose une couche inorganique ancrée dans les surfaces destinées à être collées.

[0010] Le promoteur d'adhésion comprend des silanes, qui forment une liaison chimique avec la couche silicatée, et d'autres fonctions chimiques sélectionnées en fonction de la colle prévue pour réagir spécifiquement avec la colle déposée. Il se crée ainsi une liaison chimique durable entre les surfaces d'assemblage des deux parties du boîtier et la colle agencée entre ces surfaces, permettant d'assurer une liaison forte et l'étanchéité de la pile.

[0011] Selon une variante préférée, les surfaces sont assemblées avec une couche de colle ayant une épaisseur minimum sensiblement constante et maîtrisée au moyen d'un espaceur afin de garantir l'isolation galvanique entre les parties à assembler.

[0012] Le procédé de fabrication selon l'invention offre comme autres avantages de garantir la compacité de l'assemblage, de permettre un assemblage à température ambiante donc sans impact sur la pile, et de fonctionner sur différents types de support (plastique, céramique ou métal).

[0013] La présente invention a également pour objet une pile, en particulier une pile bouton, comprenant une première et une seconde parties formant un boîtier de la pile et définissant respectivement les deux pôles de cette pile, la première partie comportant une première surface séparée d'une seconde surface de la seconde partie par une zone jointive, cette

pile étant caractérisée en ce que la zone jointive comprend une couche de colle intercalée entre deux couches de silice respectivement ancrées dans les première et seconde surfaces.

[0014] Selon un mode de réalisation préféré, la zone jointive de la pile comporte en outre deux couches d'un promoteur d'adhésion agencées respectivement sur les deux couches de silice pour lier chimiquement chacune de ces deux couches de silice avec la couche de colle.

Brève description des figures

[0015] L'invention sera décrite ci-après de manière plus détaillée à l'aide des dessins annexés, donnés à titre d'exemples nullement limitatifs, dans lesquels:

- La fig. 1 représente schématiquement les différentes couches déposées sur un substrat, définissant une surface de liaison d'une partie du boîtier, selon une variante du procédé de l'invention;
- Les fig. 2 et 3 représentent respectivement une vue partielle en coupe de deux variantes d'agencement de la zone jointive entre le récipient et le couvercle du boîtier de pile après assemblage;
- La fig. 4 est un graphique avec les énergies moyennes de rupture déterminées par le test de clivage en coin pour différents assemblages.

Description détaillée de l'invention

[0016] La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'une pile comportant deux parties définissant ses pôles. Elle se rapporte plus particulièrement aux étapes mises en oeuvre pour assurer un assemblage étanche et isolant entre ces deux parties.

[0017] La présente invention se rapporte également à la pile issue de ce procédé de fabrication. Il peut s'agir d'une pile bouton mais la présente invention est également d'application pour d'autres types de piles telles que des batteries sachets.

[0018] Dans le cadre de la présente invention, des surfaces respectives des deux parties du boîtier en regard l'une de l'autre sont assemblées par collage. Selon l'invention, elles sont préalablement traitées par sablage et de préférence fonctionnalisées pour améliorer la solidité de l'assemblage et également l'étanchéité du boîtier de pile. Plus précisément, et comme schématisé à la fig. 1, la surface 1 de chaque partie est d'abord soumise à un sablage réactif, nommé aussi silicatisation, qui consiste à sabler la surface avec des grains d'alumine enrobés avec de la silice. Typiquement, les grains ont une taille moyenne comprise entre 10 µm et 100 µm, de préférence entre 20 µm et 40 µm. Les conditions de pression et de temps de sablage peuvent être aisément déterminées par l'homme de métier en fonction de l'équipement de sablage à sa disposition.

[0019] Le sablage augmente la rugosité et permet de déposer une couche de silice 2 qui est solidement ancrée à la surface 1 de la partie du boîtier traitée. Dans une variante préférée, après le sablage réactif susmentionné, un promoteur d'adhésion 3, qu'on peut aussi qualifier d'agent de couplage chimique et de fonctionnalisation, est déposé sur la couche de silice (couche de céramique) de chaque surface. Cette seconde étape est recommandée mais n'est pas indispensable, comme le montrent les résultats des essais présentés par la suite.

[0020] Dans une variante avantageuse, le promoteur d'adhésion comprend des silanes dont les fonctions alkoxy sont destinées à former une liaison chimique avec la couche silicatée. Il comprend en outre d'autres groupements fonctionnels organiques tels que, par exemples, des acrylates, aminés, époxy, alkyl, acetoxy, aryl, glycol, mercapto, methacryl, vinyl, etc., destinés à se lier avec la colle. La fonctionnalité doit être sélectionnée pour être adaptée à la colle choisie. Ainsi, par exemple, un promoteur d'adhésion comprenant des groupes acrylates est privilégié lorsque la colle est une colle acrylate. Le promoteur d'adhésion ainsi que la colle sont également choisis en fonction de leur compatibilité chimique avec les matières utilisées à l'intérieur et à l'extérieur à la pile. Selon l'invention, la liaison entre le promoteur d'adhésion et la colle peut être une ou plusieurs liaisons choisies parmi des liaisons fortes du type liaisons ioniques ou covalentes et parmi des interactions faibles de type interactions de Van der Waals, liaisons hydrogène, etc.

[0021] Après le dépôt du promoteur d'adhésion, une colle 4 est déposée sur une surface ou sur les deux surfaces destinée(s) à être assemblée(s). On a déjà cité la colle acrylate mais d'autres colles peuvent être utilisées, notamment une colle époxy ou une colle polyuréthane pour n'en citer que quelques-unes. Tout type de colle, que ce soit les colles à durcissement physique, les colles à durcissement chimique ou les colles sensibles à la pression, peut être utilisé du moment que les colles sont chimiquement compatibles avec les matières utilisées à l'intérieur et à l'extérieur des piles. Après dépôt, l'adhésion de la colle sur les surfaces à assembler est assurée en appliquant les conditions de durcissement requises selon le type de colle. Par exemple, dans le cas d'une colle à durcissement chimique, la polymérisation (au moins terminale) de la colle peut s'effectuer à température ambiante et dans l'air ambiant, notamment par une exposition à une lumière ayant une longueur d'onde donnée. In fine, l'ancrage de la couche de silice dans chaque surface d'assemblage des deux parties du boîtier combiné, d'une part, aux liaisons chimiques entre la couche de silice et le promoteur d'adhésion et, d'autre part, aux interactions entre le promoteur d'adhésion et la colle crée une liaison forte et durable entre la colle et les surfaces.

[0022] Pour obtenir une jonction entre les deux parties qui soit électriquement isolante, la couche de colle a préférentiellement une épaisseur de minimum 30 µm et, de préférence, minimum 50 µm. L'épaisseur de la couche de colle peut être avantageusement maîtrisée au moyen d'un espaceur formé d'un matériau électriquement isolant. En particulier, l'espaceur est formé par une pluralité de billes ou de particules incorporées dans la colle. On entend ici par espaceur aussi bien un ensemble d'éléments distincts répartis dans le joint colle, tels que des particules, qu'une structure continue telle qu'un treillis. Le matériau de l'espaceur est préférentiellement choisi parmi les verres, les céramiques (carbures, nitrures, oxydes, ...), le diamant, les polymères et les composites à matrice organique. Plus particulièrement, on peut citer l'alumine comme choix de céramique et le téflon, le PEEK, le PET et le nylon comme choix de polymères.

[0023] En fonction du type de pile, la nature du substrat peut être différente. Ainsi, généralement pour une pile bouton, les surfaces à assembler sont métalliques et notamment en acier recouvert ou non de nickel, alors que pour une batterie sachet, les surfaces à assembler sont plastiques.

[0024] La jonction collée peut être réalisée à différents endroits du boîtier de la pile. Par exemple, les fig. 2 et 3 présentent différents agencements de la jonction collée entre les deux parties qui sont le couvercle et le récipient de la pile. A la fig. 2, la jonction collée 5 entre le couvercle 6 et le récipient 7 se positionne sur le pourtour cylindrique du boîtier 8 avec à la base du couvercle 6 un joint polymère 9 isolant l'extrémité du couvercle du récipient. A la fig. 3, selon une variante préférée, la jonction collée 5 entre le couvercle 6 et le récipient 7 se positionne dans une zone tronconique en partie supérieure du boîtier 8.

[0025] Les avantages du procédé selon l'invention sont maintenant illustrés au travers des exemples non limitatifs décrits ci-après.

Exemples

[0026] Le rôle du sablage réactif et du promoteur d'adhésion sur l'adhérence et la conductivité électrique ont été testés pour deux types de colle.

Procédure expérimentale

[0027] Les essais ont été réalisés sur des barres d'acier 430 de 0.5 mm ou 0.8 mm d'épaisseur pour une longueur et une largeur de respectivement 4 cm et 1 cm. Le sablage réactif a été réalisé avec une microsableuse CoJet Prep™ en utilisant le sable CoJet Sand™ de 3M™ ESPE™ ayant une taille moyenne de particules de 30 µm. Des essais comparatifs de sablage conventionnel, c.à.d. de sablage ayant pour objet de créer une rugosité mais sans dépôt d'une couche de céramique, ont été réalisés avec du sable présentant une taille moyenne de particules semblable de 36.5 µm (sable F280).

[0028] Deux types de promoteurs d'adhésion ont été testés. L'un comporte des groupes silanes et acrylates (ESPE™ Sil de 3M™ ESPE™) et l'autre des groupes silanes et aminés (Asusil de The Swatch Group R&D, division Polymers). Deux types de colles ont été testés, soit une colle de type époxy (E610 de The Swatch Group R&D, division Polymers) et une colle de type acrylate (APM Unocol 38 de APM Technica). Dans cette dernière colle est incorporé un espaceur sous forme de particules polymères ayant une taille moyenne de 50 µm.

[0029] Des mesures de rugosité ont été réalisées avec un profilomètre optique Altisurf 500 (ISO 4288/4287) à une vitesse de mesure de 50 µm/s, à raison d'une mesure par 0.5 µm. Des tests de clivage en coin selon la norme ISO 15107 ont également été réalisés pour évaluer l'adhérence entre deux barres collées. Des mesures de conductivité deux points ont aussi été réalisées avec un multimètre HP 3478A sur les barres collées.

Résultats

[0030] Le sablage réactif a été réalisé pendant 15 s sous une pression de 5 bar, ces conditions étant adaptées à l'équipement utilisé. Par rapport à un substrat n'ayant pas été soumis à un sablage réactif, on observe une augmentation de l'écart moyen arithmétique Ra du profil de rugosité depuis une valeur de 0.09 µm à une valeur de 0.43 µm,

[0031] La couche déposée est uniforme. Son épaisseur est difficile à mesurer car cette dernière est ancrée dans la matière mais selon la fiche technique du produit, les composantes de l'abrasif sont ancrées dans la matière à 15 µm de profondeur.

[0032] L'impact du dépôt d'une couche de silane sur la rugosité a été testé avec un promoteur d'adhésion comportant des fonctions acrylates. Aucune influence significative n'a été observée. Pour un sablage réactif à 5 bar pendant 15 secondes, l'écart moyen arithmétique Ra passe de 0.43 avant dépôt du promoteur d'adhésion à 0.4 après dépôt. Après dépôt du promoteur d'adhésion, la rugosité est donc maintenue comme schématisé à la fig. 1.

[0033] Le rôle de la couche silicatisée, du promoteur d'adhésion et du type de colle sur l'adhésion de l'assemblage a été évalué. La table 2 reprend différents assemblages testés, leurs énergies de rupture mesurées avec le test de clivage en coin et les mesures de conductivité réalisées sur les barres assemblées avec une colle. Les résultats des tests de clivage en coin sont également représentés à la fig. 4.

[0034] Par rapport aux échantillons de référence ayant subi un sablage conventionnel éventuellement suivi du dépôt d'un promoteur d'adhésion, on observe que la seule silicatisation des surfaces sans promoteur d'adhésion permet déjà d'améliorer l'adhérence de la colle sur les surfaces. Le dépôt d'un promoteur d'adhésion, correctement sélectionné en

fonction de la colle, sur la couche silicatisée permet globalement d'améliorer encore l'adhérence. L'effet est plus ou moins marqué selon le type de promoteur et le type de colle. Ainsi, pour la colle époxy, une amélioration est observée lorsque le promoteur d'adhésion comporte des groupes silane et aminé. Pour une colle acrylate, pour laquelle seul le promoteur d'adhésion avec groupes silane et acrylate a été testé, une très nette amélioration de l'adhérence est observée. Ce très bon résultat est attribué à la présence des groupes acrylates du promoteur d'adhésion qui réagissent avec les groupes correspondants de la colle.

[0035] Concernant la conductivité, les essais confirment que l'isolation électrique entre les deux parties assemblées est bien assurée pour toutes les colles acrylates testées qui contiennent un espaceur permettant de garantir une épaisseur sensiblement constante de la couche de colle de 50 µm.

[0036]

	Traitements	Energie de rupture (J/m²)		Conductivité
		Moyenne	Ecart-type	
Exemples comparatifs	Sablage F280 + colle époxy	1156	57	Conducteur
	Sablage F280 + promoteur d'adhésion (silane/acrylate) + colle époxy	1606	355	Conducteur
	Sablage F280 + colle acrylate	908	129	Isolant
	Sablage F280 + promoteur d'adhésion (silane/acrylate) + colle acrylate	882	414	Isolant
Exemples selon l'invention	Silicatisation + colle époxy	2349	862	Conducteur
	Silicatisation + colle acrylate	3420	1192	Isolant
	Silicatisation + promoteur d'adhésion (silane/acrylate) + colle acrylate	5489	317	Isolant
	Silicatisation + promoteur d'adhésion (silane/amine) + colle époxy	3309	607	Conducteur

Table 2

Légende des figures

[0037]

- (1) Surface destinée à être assemblée, aussi qualifiée de première surface
- (2) Couche silicatisée, aussi appelée couche de silice
- (3) Couche du promoteur d'adhésion
- (4) Couche de colle
- (5) Zone jointive, aussi appelée jonction collée ou joint colle
- (6) Couvercle
- (7) Récipient
- (8) Boîtier
- (9) Joint polymère

Silic.: silicatisation

Promo: promoteur

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une pile, en particulier d'une pile bouton, comportant une première partie (6) et une seconde partie (7) définissant respectivement les deux pôles de la pile, la première partie comportant une première surface (1) destinée à être assemblée avec une seconde surface (1) de la seconde partie, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comporte successivement une étape de dépôt d'une couche silicatisée (2) par sablage réactif sur chacune des première et seconde surfaces, une étape d'apport d'une colle sur la première surface recouverte de sa couche silicatisée ou/et sur la seconde surface recouverte de sa couche silicatisée et une étape d'assemblage des première et seconde parties en formant au moyen de ladite colle une couche de colle (4) entre les première et seconde surfaces de manière à obtenir un boîtier de la pile qui comprend entre ses deux pôles un joint colle.
2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte en outre, suite à ladite étape de dépôt d'une couche silicatisée (2), une étape de dépôt, sur chacune des deux couches silicatisées déposées respectivement sur les première et seconde surfaces, d'une couche d'un promoteur d'adhésion (3) comprenant des groupes silanes se liant chimiquement avec la couche silicatisée.
3. Procédé de fabrication selon la revendication 2, caractérisé en ce que le promoteur d'adhésion (3) comporte en outre des groupes fonctionnels destinés à se lier avec ladite couche de colle (4) via une ou plusieurs liaisons sélectionnées notamment parmi les interactions de type ionique ou covalente et des interactions intermoléculaires faibles telles que les forces de Van der Waals ou les liaisons hydrogène.
4. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la colle est une colle à durcissement physique, une colle à durcissement chimique ou une colle sensible à la pression.
5. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la colle est une colle époxy, acrylate ou polyuréthane.
6. Procédé de fabrication selon la revendication 5, caractérisé en ce que le promoteur d'adhésion (3) comprend des groupes acrylates et est utilisé en combinaison avec la colle acrylate.
7. Procédé de fabrication selon la revendication 5, caractérisé en ce que le promoteur d'adhésion (3) comprend des groupes aminés et est utilisé en combinaison avec la colle époxy.
8. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de colle (4) présente après assemblage une épaisseur sensiblement constante qui est maîtrisée au moyen d'un espaceur.
9. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque couche silicatisée (2) est déposée en sablant les première et seconde surfaces avec des particules d'alumine couvertes de silice et ayant une taille moyenne comprise entre 10 μm et 100 μm ou, de préférence, entre 20 μm et 40 μm .
10. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche silicatisée (2) a une épaisseur moyenne inférieure ou sensiblement égale à 15 μm .

11. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les première et seconde surfaces sont définies par un matériau métallique formant le boîtier de pile.
12. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les première et seconde surfaces sont définies par un matériau synthétique.
13. Pile, en particulier pile bouton, comprenant une première et une seconde parties formant un boîtier de la pile et définissant respectivement les deux pôles de cette pile, la première partie comportant une première surface (1) séparée d'une seconde surface (1) de la seconde partie par une zone jointive (5), caractérisée en ce que la zone jointive (5) comprend une couche de colle (4) intercalée entre deux couches de silice (2) respectivement ancrées dans les première et seconde surfaces.
14. Pile selon la revendication 13, caractérisée en ce que la zone jointive (5) comporte en outre deux couches d'un promoteur d'adhésion (3) agencées respectivement sur les deux couches de silice (2) pour lier chimiquement chacune de ces deux couches de silice avec la couche de colle (4).
15. Pile selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que la couche de colle (4) a une épaisseur sensiblement constante de minimum 30 μm , de préférence de minimum 50 μm .
16. Pile selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'un espaceur est incorporé dans la couche de colle (4) pour définir son épaisseur minimale.
17. Pile selon la revendication 16, caractérisée en ce que l'espaceur est formé de billes ou particules en matériau isolant.

Fig. 1

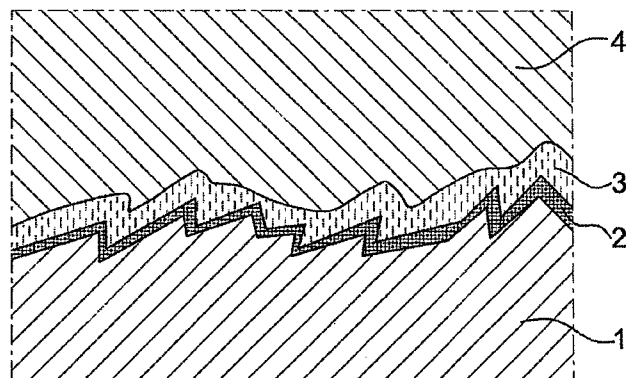


Fig. 2

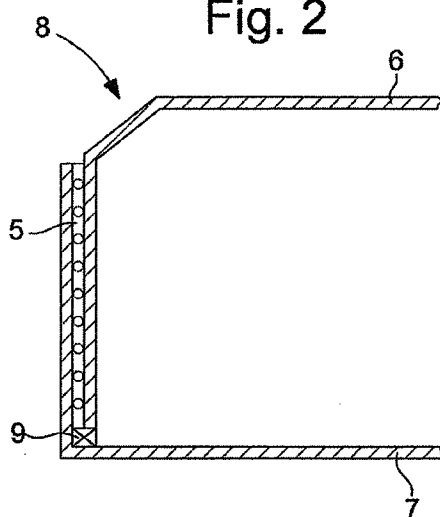


Fig. 3

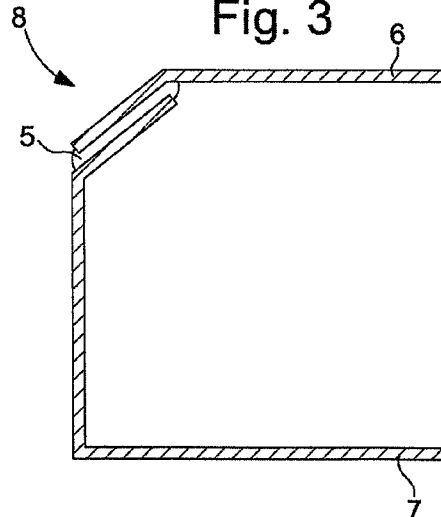


Fig. 4

