

(19)



(11)

EP 2 256 236 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

01.12.2010 Bulletin 2010/48

(51) Int Cl.:

D01D 5/06 (2006.01)

D01F 1/09 (2006.01)

D01F 6/14 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **10163360.0**

(22) Date de dépôt: **20.05.2010**

(84) Etats contractants désignés:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO SE SI SK SM TR**

Etats d'extension désignés:

BA ME RS

(30) Priorité: **27.05.2009 FR 0953508**

(71) Demandeurs:

- **ARKEMA FRANCE**
92700 Colombes (FR)
- **Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)**
75016 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

- **Gaillard, Patrice**
64370 Hagetaubin (FR)

• **Poulin, Philippe**

33400 Talence (FR)

• **Mercadier, Célia**

91240 Saint-Michel-sur-Orge (FR)

• **Maugey, Maryse**

33170 Gradignan (FR)

• **Moisan, Sandy**

33600 Pessac (FR)

• **Derre, Alain**

33730 Balizac (FR)

• **Zakri, Cécile**

33114 Le Barp (FR)

(74) Mandataire: **Cabinet Plasseraud et al**

52, rue de la Victoire

F-75400 Paris Cedex 09 (FR)

(54) **Procédé de fabrication de fibres composites conductrices à haute teneur en nanotubes**

(57) La présente invention concerne un procédé d'obtention de fibres composites conductrices à base d'homo- ou de copolymère d'alcool vinylique à haute teneur en nanotubes capables d'assurer une conduction thermique et/ou électrique, en particulier en nanotubes

de carbone. Elle concerne également les fibres composites conductrices susceptibles d'être obtenues par ce procédé, ainsi que leurs utilisations.

EP 2 256 236 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé d'obtention de fibres composites conductrices à base d'homo- ou de copolymère d'alcool vinylique à haute teneur en nanotubes capables d'assurer une conduction thermique et/ou électrique, en particulier en nanotubes de carbone. Elle concerne également les fibres composites conductrices susceptibles d'être obtenues par ce procédé, ainsi que leurs utilisations.

[0002] Les nanotubes de carbone (ou NTC) sont connus et possèdent des structures cristallines particulières, de forme tubulaire, creuses et closes, composées d'atomes disposés régulièrement en pentagones, hexagones et/ou heptagones, obtenues à partir de carbone. Les NTC sont en général constitués d'un ou plusieurs feuillets de graphite enroulés coaxialement. On distingue ainsi les nanotubes monoparois (Single Wall Nanotubes ou SWNT) et les nanotubes multiparois (Multi Wall Nanotubes ou MWNT).

[0003] Les NTC possèdent de nombreuses propriétés performantes, à savoir électriques, thermiques, chimiques et mécaniques. Parmi leurs applications, on peut citer, notamment, les matériaux composites destinés en particuliers à l'industrie automobile, nautique et aéronautique, les actionneurs électromécaniques, les câbles, les fils résistants, les détecteurs chimiques, le stockage et la conversion d'énergie, les afficheurs à émission d'électrons, les composants électroniques, et les textiles fonctionnels. Dans les domaines automobile, aéronautique et électronique, les charges conductrices telles que les NTC permettent la dissipation thermique et électrique de la chaleur et des charges électriques apparaissant lors de frottements.

[0004] Généralement, lorsqu'ils sont synthétisés, les NTC sont sous la forme d'une poudre désorganisée, constituée de filaments enchevêtrés, ce qui les rend difficile à mettre en oeuvre en vue de l'exploitation de leurs propriétés. Notamment, pour exploiter leurs propriétés mécaniques et/ou électriques à l'échelle macroscopique, il est nécessaire que les NTC soient présents en grandes quantités et orientés dans une direction privilégiée.

[0005] La voie la plus classique pour incorporer des NTC dans des fibres polymères consiste à mélanger un ou plusieurs polymères thermoplastiques avec des nanotubes par voie fondue. Le mélange est ensuite extrudé pour former une fibre ou plusieurs fibres. Cette méthode est par exemple décrite dans la demande de brevet internationale WO 00/69958. Malheureusement, cette approche ne permet pas de réaliser des fibres à haute teneur en nanotubes, car le mélange des nanotubes dans un polymère fondu présente des viscosités élevées dès que la fraction en nanotubes augmente.

[0006] Une autre approche a été proposée dans la demande de brevet français FR 2 805 179 pour réaliser des fibres par coagulation de NTC. Cette méthode consiste à injecter une dispersion de nanotubes dans le co-écoulement d'une solution de polymère coagulant. Cette mé-

thode permet de réaliser des fibres composites avec des fractions massiques de nanotubes de carbone supérieures à 10%. Ces fibres présentent de bonnes propriétés électriques et mécaniques. Le poly(alcool vinylique) (PVA) est un coagulant particulièrement efficace. Celui-ci s'adsorbe à l'interface des nanotubes et induit le collage des nanotubes entre eux pour former une fibre. Cependant, ce procédé est lent et inadapté à l'échelle industrielle. Un procédé continu reposant sur la même technique a été décrit dans la demande de brevet français FR 2 921 075. Son inconvénient majeur réside dans la nécessité d'utiliser un appareillage complexe.

[0007] Une autre approche pour réaliser des fibres polymères chargées en NTC consiste à mélanger les nanotubes et un polymère dans une même solution avant le filage. La solution ainsi réalisée est ensuite injectée dans un bain statique ou en écoulement qui induit la coagulation du polymère. Les nanotubes mélangés au polymère se trouvent piégés dans la structure et l'objet final est une fibre composite chargée en nanotubes de carbone. L'avantage de ce principe est qu'il repose sur la coagulation du polymère et non directement sur la coagulation des nanotubes. La coagulation du polymère permet d'obtenir plus rapidement des fibres consolidées qui peuvent être facilement manipulées et extraites des bains de coagulation pour être, par exemple, lavées, séchées, étirées et bobinées. Le filage des fibres polymères par coagulation en voie solvant et leurs traitements sont bien décrits dans la littérature.

[0008] Cette approche a ainsi été adoptée par Zhang et al. (Gel spinning of PVA/SWNT composite fiber, Polymer 45 (2004) 8801-8807) pour réaliser des fibres de poly(vinyl alcool) chargées en nanotubes. Cette publication décrit la fabrication de fibres composites suivant un procédé dans lequel le PVA et les NTC sont mis en solution dans un mélange d'eau et de diméthylsulfoxyde (DMSO). Cette dispersion est injectée dans une solution de coagulation constituée de méthanol refroidi à -25°C. Il est difficile de former une dispersion de nanotubes à haute concentration sans provoquer la formation d'agrégats dans une solution de PVA, car le PVA lui-même induit la coagulation des nanotubes. La présence d'agrégats provoque la formation d'inhomogénéités dans la fibre, qui sont préjudiciables à ses propriétés physiques et à l'uniformité de sa texture. De ce fait, les fibres décrites par Zhang et al. contiennent une fraction massique de 3% au maximum de nanotubes de carbone.

[0009] Dans une autre publication, Xue et al. (Electrically conductive yarns based on PVA/carbon nanotubes, Composite Structures 78 (2007) 271-277) ont réalisé des fibres composites PVA/NTC avec des rapports des NTC au PVA allant jusqu'à 40% en poids. Dans ce procédé, les NTC sont dispersés dans une solution aqueuse de PVA. Cependant, ils ont constaté qu'à de telles concentrations, la fibre obtenue n'était pas uniforme, ce qui a été attribué à une dispersion non-homogène des nanotubes et à la formation d'agrégats.

[0010] Il a été envisagé par la Demanderesse d'adap-

ter le procédé ci-dessus en soumettant les NTC à un traitement oxydant, de façon à créer à leur surface des groupes polaires. Cette solution ne permet toutefois pas d'éviter la coagulation des NTC en présence de PVA. Le recours à des tensioactifs ioniques de type laurylsulfate de sodium (SDS) ne permet pas non plus d'éviter cette coagulation. Il a par ailleurs été envisagé d'inclure du poly(acide acrylique) pour remédier à ce problème. Il a toutefois été observé que celui-ci inhibait la coagulation ultérieure du PVA et donc la formation de la fibre.

[0011] Il subsiste donc le besoin de proposer un procédé simple permettant de préparer des fibres composites conductrices homogènes à haute teneur en nanotubes, c'est à dire renfermant au moins 5% en poids de nanotubes. De plus, il subsiste aussi le besoin de fabriquer des fibres ayant un seuil de rupture mécanique supérieur à 100 MPa.

[0012] La Demanderesse a découvert que ces besoins pouvaient être satisfaits par la mise en oeuvre d'un procédé de fabrication de fibres composites conductrices, dans lequel des nanotubes mis en dispersion dans une solution d'homo- ou copolymère d'alcool vinylique sont stabilisés grâce à des agents stabilisants.

[0013] La présente invention a ainsi pour objet un procédé de fabrication d'une fibre composite conductrice, comprenant les étapes successives consistant en :

- a) la formation d'une dispersion de nanotubes capables d'assurer une conduction thermique et/ou électrique et d'au moins un élément chimique choisi parmi les éléments des colonnes IIIa, IVa et Va du tableau périodique, dans une solution d'homo- ou copolymère d'alcool vinylique, en présence d'au moins un agent stabilisant lié de façon covalente ou non covalente aux nanotubes,
- b) l'injection de ladite dispersion dans une solution de coagulation pour former une pré-fibre,
- c) l'extraction de ladite pré-fibre,
- d) le lavage éventuel de ladite pré-fibre,
- e) le séchage de ladite pré-fibre pour obtenir une fibre renfermant de 5 à 70% en poids de nanotubes, par rapport au poids total de la fibre.

[0014] Il est bien entendu que le procédé selon l'invention peut éventuellement comprendre d'autres étapes préliminaires, intermédiaires et/ou subséquentes à celles mentionnées ci-dessus, pour autant que celles-ci n'affectent pas négativement la formation de la fibre composite conductrice.

[0015] En préambule, il est précisé que, dans l'ensemble de cette description, l'expression "compris(e) entre" doit être interprétée comme incluant les bornes citées.

[0016] Par « fibre », on entend, au sens de la présente invention, un brin dont le diamètre est compris entre 100 nm (nanomètres) et 300 μ m (micromètres), de préférence entre 1 et 100 μ m (micromètres), mieux, entre 2 et 50 μ m (micromètres). Cette structure peut par ailleurs être ou non poreuse. Sur le plan de ses utilisations, une fibre

est destinée à assurer la tenue d'une pièce mécanique et ne constitue pas un tube ou canalisation destiné au transport d'un fluide.

[0017] Selon l'invention, les nanotubes sont constitués d'au moins un élément chimique choisi parmi les éléments des colonnes IIIa, IVa et Va du tableau périodique. Les nanotubes doivent être capables d'assurer une conduction thermique et/ou électrique ; ils peuvent ainsi être à base de bore, de carbone, d'azote, de phosphore ou de silicium. Par exemple, ils peuvent être constitué ou contenir du carbone, du nitrure de carbone, du nitrure de bore, du carbure de bore, du phosphure de bore, du nitrure de phosphore ou du boronitrure de carbone, ou encore du silicium.

[0018] De préférence, on utilise des nanotubes de carbone (ou « NTC »). Il s'agit de fibrilles de carbone graphitique, creuses, comportant chacune une ou plusieurs parois tubulaires graphitiques orientées selon l'axe de la fibrille. Les nanotubes ont habituellement un diamètre moyen allant de 0,1 à 100 nm (nanomètres), plus préférentiellement de 0,4 à 50 nm (nanomètres) et, mieux, de 1 à 30 nm (nanomètres) et avantageusement une longueur de 0,1 à 10 μ m (micromètres). Leur rapport longueur/diamètre est de préférence supérieur à 10 et le plus souvent supérieur à 100 voire supérieur à 1000. Leur surface spécifique est par exemple comprise entre 100 et 500 m²/g (bornes comprises), généralement entre 100 et 300 m²/g pour les nanotubes multiparois, et elle peut même aller jusqu'à 1300 m²/g dans le cas des nanotubes monoparois. Leur densité apparente peut notamment être comprise entre 0,05 et 0,5 g/cm³ (bornes comprises) et plus préférentiellement entre 0,1 et 0,2 g/cm³ (bornes comprises). Les nanotubes multiparois peuvent par exemple comprendre de 5 à 15 feuillets (ou parois) et plus préférentiellement de 7 à 10 feuillets. Ces nanotubes peuvent être traités ou non.

[0019] Les nanotubes de carbone sont disponibles dans le commerce ou peuvent être préparés par des méthodes connues. Un exemple de nanotubes de carbone bruts est notamment disponible dans le commerce auprès de la société ARKEMA France sous la dénomination commerciale Graphistrength® C100.

[0020] Il existe plusieurs procédés de synthèse de nanotubes de carbone, notamment la décharge électrique, l'ablation laser et le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapour Deposition) qui permet d'assurer la fabrication en grande quantité de nanotubes de carbone et donc leur obtention à un prix de revient compatible avec leur utilisation massive. Ce procédé consiste précisément à injecter une source de carbone à relativement haute température sur un catalyseur qui peut lui-même être constitué d'un métal tel que le fer, le cobalt, le nickel ou le molybdène, supporté sur un solide inorganique tel que l'alumine, la silice ou la magnésie. Les sources de carbone peuvent comprendre le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène, l'éthanol, le bio-éthanol, le méthanol, voire un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène (procédé HIPCO).

[0021] Ainsi la demande WO 86/03455A1 d'Hyperion Catalysis International Inc. décrit notamment la synthèse des nanotubes de carbone. Plus particulièrement, le procédé comprend la mise en contact d'une particule à base de métal tel que notamment le fer, le cobalt ou le nickel, avec un composé gazeux à base de carbone, à une température comprise entre 850°C et 1200°C, la proportion en poids sec du composé à base de carbone par rapport à la particule à base de métal étant d'au moins environ 100 :1.

[0022] Ces nanotubes peuvent être, au choix et éventuellement en combinaison, purifiés, traités (par exemple oxydés) et/ou broyés, avant leur mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention.

[0023] Le broyage des nanotubes peut être notamment effectué à froid ou à chaud et être réalisé selon les techniques connues mises en oeuvre dans des appareils tels que des broyeurs à boulets, à marteaux, à meules, à couteaux, à jet de gaz ou tout autre système de broyage susceptible de réduire la taille du réseau enchevêtré de nanotubes. On préfère que cette étape de broyage soit pratiquée selon une technique de broyage par jet de gaz et en particulier dans un broyeur à jet d'air, ou dans un broyeur à bille.

[0024] La purification des nanotubes bruts ou broyés peut être réalisée par lavage à l'aide d'une solution d'acide sulfurique, de manière à les débarrasser d'éventuelles impuretés minérales et métalliques résiduelles, provenant de leur procédé de préparation. Le rapport pondéral des nanotubes à l'acide sulfurique peut notamment être compris entre 1:2 et 1:3 (bornes incluses). L'opération de purification peut par ailleurs être effectuée à une température allant de 90 à 120°C, par exemple pendant une durée de 5 à 10 heures. Cette opération peut avantageusement être suivie d'étapes de rinçage à l'eau et de séchage des nanotubes purifiés. La purification peut aussi consister en un traitement thermique à haute température, typiquement supérieure à 1 000°C.

[0025] L'oxydation des nanotubes est avantageusement réalisée en mettant ceux-ci en contact avec une solution d'hypochlorite de sodium renfermant de 0,5 à 15% en poids de NaOCl et de préférence de 1 à 10% en poids de NaOCl, par exemple dans un rapport pondéral des nanotubes à l'hypochlorite de sodium allant de 1:0,1 à 1:1. L'oxydation est avantageusement réalisée à une température inférieure à 60°C et de préférence à température ambiante, pendant une durée allant de quelques minutes à 24 heures. Cette opération d'oxydation peut avantageusement être suivie d'étapes de filtration et/ou centrifugation, lavage et séchage des nanotubes oxydés.

[0026] Afin d'éliminer les résidus métalliques de catalyseur, il est également possible de soumettre les nanotubes à un traitement thermique d'au moins 1000°C, par exemple de 1200°C.

[0027] La première étape du procédé selon l'invention consiste à former une dispersion de nanotubes dans une solution d'homo- ou copolymère d'alcool vinylique, en présence d'au moins un agent stabilisant lié de façon

covalente ou non covalente aux nanotubes. De manière avantageuse, l'homo- ou copolymère d'alcool vinylique est le poly(alcool vinylique) lui-même.

[0028] Selon la nature de la solution réalisée et la nature du polymère, sa masse moléculaire peut être comprise entre 5 000 et 300 000 g/mol. Son degré d'hydrolyse peut être supérieur à 96%, voire supérieur à 99%.

[0029] Par « agent stabilisant », on entend au sens de la présente invention, un composé permettant une dispersion homogène des nanotubes dans la solution, qui protège les nanotubes de la coagulation en présence de l'homo- ou copolymère d'alcool vinylique, mais qui n'entrave pas la coagulation de l'homo- ou copolymère d'alcool vinylique dans une solution de coagulation.

[0030] Le ou les agent(s) stabilisant(s) selon l'invention sont liés aux nanotubes soit de façon covalente, soit de façon non covalente.

[0031] Dans le cas où l'agent stabilisant est lié aux nanotubes de façon non covalente, il pourra être choisi parmi les tensioactifs essentiellement non ioniques.

[0032] Par « tensioactif essentiellement non ionique » on entend, au sens de la présente invention, un composé amphiphile non ionique, cité par exemple dans l'ouvrage McCUTCHEON'S 2008 « Emulsifiers and Detergents », et ayant de préférence une HLB (balance hydrophile-lipophile) de 13 à 16, ainsi que les copolymères blocs renfermant des blocs hydrophiles et des blocs lipophiles et présentant une ionicité faible, par exemple 0% à 10% en poids de monomère ionique et 90% à 100% de monomère non ionique.

[0033] Par exemple dans le cadre de la présente invention, le ou les agent(s) stabilisant(s) lié(s) aux nanotubes de façon non covalente peuvent être choisis parmi :

(i) les esters de polyols, en particulier :

- les esters d'acide gras et de sorbitane, éventuellement polyéthoxylés, par exemple des tensioactifs de la famille des Tween[®],
- les esters d'acides gras et de glycérol,
- les esters d'acides gras et de sucrose,
- les esters d'acides gras et de polyéthylèneglycol,

(ii) les polysiloxanes modifiés polyéthers,

(iii) les éthers d'alcools gras et de polyéthylèneglycol, par exemple des tensioactifs de la famille des Brij[®],

(iv) les alkylpolyglycosides,

(v) les copolymères blocs polyéthylène-polyéthylèneglycol.

[0034] Dans le second cas où l'agent stabilisant est lié aux nanotubes de façon covalente, il s'agit de préférence d'un groupement hydrophile, avantageusement d'un groupement polyéthylèneglycol greffé sur les nanotubes.

[0035] Le greffage de motifs réactifs tels que des

groupements polyéthylèneglycol à la surface des nanotubes peut être réalisé selon tout procédé connu de l'homme du métier. Par exemple, l'homme du métier pourra se rapporter à la publication de B. Zhao et al. (Synthesis and Characterization of Water Soluble Single-Walled Carbon Nanotube Graft Copolymers, J. Am. Chem. Soc. (2005) Vol 127 No 22). Selon cette publication, les nanotubes sont dispersés dans du diméthylformamide (DMF) et sont mis au contact avec du chlorure d'oxalyle. Dans un second temps, la dispersion obtenue est mise en contact avec du polyéthylène glycol (PEG). Les nanotubes ainsi greffés sont purifiés.

[0036] En outre, la dispersion réalisée dans la première étape du procédé selon l'invention comprend un solvant qui est de préférence choisi parmi l'eau, le diméthylsulfoxyde (DMSO), la glycérine, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, la diéthylène triamine, l'éthylène diamine, le phénol, le diméthylformamide (DMF), le diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone et leurs mélanges. De manière préférée, le solvant est choisi parmi l'eau, le DMSO et leurs mélanges en toutes proportions.

[0037] S'il s'agit d'une dispersion aqueuse, le pH de la dispersion aqueuse peut être maintenu de préférence entre 3 et 5 par ajout d'un ou de plusieurs acides, pouvant être choisis parmi les acides inorganiques, tels que l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide hydrochlorique, les acides organiques tels que l'acide acétique, l'acide tartrique et l'acide oxalique et les mélanges d'acide organique et de sel d'acide organique tels que l'acide citrique et le citrate de sodium, l'acide acétique et l'acétate de sodium, l'acide tartrique et le tartrate de potassium, l'acide tartrique et le citrate de sodium.

[0038] D'autre part, la dispersion peut comprendre de l'acide borique, des sels de borate ou leurs mélanges.

[0039] En outre, la dispersion peut aussi comprendre un sel choisi parmi le chlorure de zinc, le thiocyanate de sodium, le chlorure de calcium, le chlorure d'aluminium, le chlorure de lithium, les rhodanates et leurs mélanges. Ils permettent d'optimiser les propriétés rhéologiques de la dispersion et de favoriser la formation de la fibre.

[0040] Selon une forme avantageuse de la présente invention, la dispersion est réalisée au moyen d'ultrasons ou d'un système rotor-stator ou d'un broyeur à billes. Elle peut être réalisée à température ambiante, ou bien en chauffant, par exemple, entre 40 et 120°C.

[0041] La dispersion ainsi réalisée lors de la première étape du procédé selon l'invention peut comprendre de 2% à 30% en masse d'homo- ou copolymères d'alcool vinylique, de 0,1% à 5% de nanotubes, de 0,1% à 5% d'agent stabilisant, par rapport à la masse totale de la dispersion, solvant compris.

[0042] La deuxième étape du procédé consiste à injecter ladite dispersion obtenue lors de la première étape dans une solution de coagulation pour former une pré-fibre, sous forme de mono-filament ou de multi-filaments.

[0043] Par « solution de coagulation », on entend au sens de la présente invention une solution qui provoque

la solidification de l'homo- ou copolymère d'alcool vinylique.

[0044] De telles solutions sont connues de l'homme du métier, et la production de fibres à base d'homo- ou copolymère d'alcool vinylique fait l'objet d'une littérature riche. De manière générale, les techniques les plus courantes sont le filage au mouillé du PVA, ou « wet spinning » (terminologie anglo-saxonne ; se référer par exemple aux brevets US 3 850 901, US 3 852 402 et US 4 612 157) et le filage au mouillé à jet sec du PVA, ou « dry-jet wet spinning » (terminologie anglo-saxonne ; se référer par exemple aux brevets US 4 603 083, US 4 698 194, US 4 971 861, US 5 208 104 et US 7 026 049).

[0045] Selon une forme avantageuse d'exécution de la présente invention, la solution de coagulation comprend un solvant choisi parmi l'eau, un alcool, un polyol, une cétone et leurs mélanges, de manière plus préférée un solvant choisi parmi l'eau, le méthanol, l'éthanol, le butanol, le propanol, l'isopropanol, un glycol, l'acétone, le méthyl-éthyl-cétone, le méthyl-isobutyl-cétone, le benzène, le toluène et leurs mélanges, et de manière encore plus préférée un solvant choisi parmi l'eau, le méthanol, l'éthanol, un glycol, l'acétone et leurs mélanges.

[0046] Si le solvant de la solution de coagulation est essentiellement de l'eau, la solution de coagulation a de manière avantageuse une température comprise entre 10 et 80°C. Si le solvant de la solution de coagulation est essentiellement organique, tel que le méthanol, la solution de coagulation a de manière avantageuse une température comprise entre -30 et 10°C.

[0047] En outre, la solution de coagulation peut comprendre un ou plusieurs sels destinés à favoriser la coagulation de l'homo- ou copolymère d'alcool vinylique, choisis parmi les sels alcalins ou les sels déshydratants tels que le sulfate d'ammonium, le sulfate de potassium, le sulfate de sodium, le carbonate de sodium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et leurs mélanges.

[0048] D'autre part, la solution de coagulation peut comprendre un ou plusieurs composés additionnels qui sont destinés à améliorer les propriétés mécaniques, la résistance à l'eau de la fibre et/ou à faciliter le filage de la fibre. La solution de coagulation peut donc comprendre au moins un composé choisi parmi l'acide borique, les sels de borate et leurs mélanges.

[0049] De préférence, la solution de coagulation est saturée en sels.

[0050] De manière avantageuse, la dispersion est injectée lors de la deuxième étape du procédé selon l'invention à travers une ou un ensemble d'aiguilles et/ou une ou un ensemble de buses cylindriques ou coniques non poreuses dans la solution de coagulation, qui peut être statique (bain statique) ou en mouvement (écoulement). La vitesse moyenne d'injection de la dispersion peut être comprise entre 0,1 m/min et 50 m/min, de préférence comprise entre 0,5 m/min et 20 m/min.

[0051] La solution coagulante induit la coagulation sous forme d'une pré-fibre par solidification de l'homo- ou copolymère d'alcool vinylique. Les nanotubes se re-

trouvent piégés dans le polymère qui se solidifie.

[0052] L'étape suivante du procédé selon l'invention consiste à extraire, de manière continue ou non, la pré-fibre de la solution de coagulation.

[0053] Après l'extraction de la pré-fibre, celle-ci peut être éventuellement lavée une ou plusieurs fois. Le bac de lavage comprend préférablement de l'eau. L'étape de lavage peut permettre d'éliminer une partie du polymère périphérique de la pré-fibre et ainsi d'enrichir (jusqu'à 70% en poids) la composition de la pré-fibre en nanotubes. En outre, le bain de lavage peut comprendre des agents qui permettent de modifier la composition de la pré-fibre ou qui interagissent chimiquement avec celle-ci. Notamment, des agents de réticulation chimique ou physique, en particulier des sels de borate ou des dialdéhydes, peuvent être ajoutés au bain afin de renforcer la pré-fibre. L'étape de lavage peut aussi permettre d'éliminer les agents, notamment les tensioactifs, potentiellement préjudiciables aux propriétés mécaniques ou électriques de la fibre.

[0054] Une étape de séchage est également comprise dans le procédé selon l'invention. Cette étape peut avoir lieu soit directement après l'extraction, soit consécutivement au lavage. Notamment, si on souhaite obtenir une fibre enrichie en polymère, il est souhaitable de sécher la pré-fibre directement après l'extraction. Le séchage est de préférence réalisé dans un four qui va sécher la pré-fibre grâce à un gaz circulant dans un conduit intérieur du four. Le séchage peut aussi être réalisé par rayonnement infrarouge.

[0055] Le procédé selon l'invention peut également comprendre une étape de bobinage, et éventuellement une étape d'étirage à chaud réalisée entre l'étape de séchage et l'étape de bobinage. Il peut aussi inclure à différents moments des étirements dans des solvants.

[0056] Cette étape d'étirage peut être effectuée à une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) de l'homo- ou copolymère d'alcool vinylique et de préférence inférieure à sa température de fusion (si elle existe). Une telle étape, décrite dans le brevet US 6 331 265, permet d'orienter les nanotubes et le polymère sensiblement dans la même direction, selon l'axe de la fibre, et d'améliorer ainsi les propriétés mécaniques de cette dernière, notamment son module d'Young et son seuil de rupture. Le rapport d'étirage, défini comme le rapport de la longueur de la fibre après étirage à sa longueur avant étirage, peut être compris entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 10, bornes incluses. L'étirage peut se faire en une seule fois, ou en plusieurs fois en laissant la fibre relaxer légèrement entre chaque étirage. Cette étape d'étirage est de préférence conduite en faisant passer les fibres dans une série de rouleaux ayant des vitesses de rotation différentes, ceux qui déroulent la fibre tournant à plus faible vitesse que ceux qui la réceptionnent. Pour atteindre la température d'étirage voulue, on peut soit faire passer les fibres dans des fours disposés entre les rouleaux, soit utiliser des rouleaux chauffants, soit combiner ces deux techniques. Cette étape

d'étirage permet de consolider la fibre et d'atteindre des contraintes au seuil de rupture élevées.

[0057] La présente invention a pour autre objet les fibres composites conductrices susceptibles d'être obtenues selon le procédé de l'invention.

[0058] Lesdites fibres composites conductrices obtenues sont caractérisées par le fait qu'elles renferment de 5 à 70% en poids de nanotubes, de préférence de 5 à 50%, plus préférentiellement de 5 à 30%, et mieux encore de 5 à 25%, par rapport au poids total des fibres. Il est donc possible d'obtenir des fibres composites à haute teneur en nanotubes.

[0059] La fibre obtenue est homogène, ce qui lui confère de bonnes propriétés mécaniques. La fibre peut être caractérisée mécaniquement par un test de traction et elle présente :

- un seuil de rupture mécanique (ou ténacité) de préférence supérieur à 100 MPa, plus préférentiellement supérieur à 300 MPa, et mieux encore supérieur à 500 MPa ;
- un allongement à la rupture de préférence compris entre 0,1 et 500% d'étirement, plus préférentiellement entre 1 et 400% d'étirement, et mieux encore entre 3 et 400% d'étirement ; et
- un module d'Young (ou module de traction) compris de préférence entre 1 et 100 GPa, de préférence entre 2 et 60 GPa.

[0060] En outre, les fibres composites conductrices obtenues selon ce procédé présentent une résistivité qui peut être comprise entre 10^{-3} et 10^5 ohm.cm à température ambiante. Cette conductivité électrique peut encore être améliorée par des traitements thermiques.

[0061] La présente invention a aussi pour objet les fibres composites conductrices comprenant :

- de 5 à 70% en poids, par rapport au poids total des fibres, de nanotubes capables d'assurer une conduction thermique et/ou électrique et constitués d'au moins un élément chimique choisi parmi les éléments des colonnes IIIa, IVa et Va du tableau périodique,
- un homo- ou copolymère d'alcool vinylique, et
- au moins un agent stabilisant, lié de façon non covalente aux nanotubes, choisi parmi les tensioactifs essentiellement non ioniques ayant une HLB de 13 à 16.

[0062] Enfin, la présente invention a pour objet l'utilisation des fibres composites conductrices selon l'invention pour les applications suivante :

- pour la fabrication de nez, d'ailes ou de carlingues de fusées ou d'avions ;
- pour la fabrication d'armures de flexible off-shore ;
- pour la fabrication d'éléments de carrosserie automobile, de châssis moteur ou de pièces support pour

- l'automobile ;
- pour la fabrication de revêtements de sièges automobiles ;
- pour la fabrication d'éléments de charpentes dans le domaine du bâtiment ou des ponts et chaussées ;
- pour la fabrication d'emballages et de textiles antistatiques, notamment de rideaux antistatiques, de vêtements antistatiques (par exemple, de sécurité ou pour salle blanche) ou de matériaux pour la protection de silos ou le conditionnement et/ou le transport de poudres ou de matériaux granulaires ;
- pour la fabrication d'éléments d'ameublement, notamment de mobilier pour salle blanche ;
- pour la fabrication de filtres ;
- pour la fabrication de dispositifs de blindage électromagnétique, notamment pour la protection de composants électroniques ;
- pour la fabrication de textiles chauffants ;
- pour la fabrication de câbles conducteurs ;
- pour la fabrication de capteurs, notamment de capteurs de déformation ou de contraintes mécaniques ;
- pour la fabrication d'électrodes ;
- pour la fabrication de dispositifs de stockage d'hydrogène ; ou de dispositifs biomédicaux tels que des fils de suture, des prothèses ou des cathéters.

[0063] La fabrication de ces pièces composites peut être réalisée suivant différents procédés, impliquant en général une étape d'imprégnation des fibres composites conductrices selon l'invention par une composition polymérique renfermant au moins un matériau thermoplastique, élastomère ou thermodurcissable. Cette étape d'imprégnation peut elle-même être effectuée suivant différentes techniques, en fonction notamment de la forme physique de la composition polymérique utilisée (pulvérulente ou plus ou moins liquide). L'imprégnation des fibres composites conductrices est de préférence réalisée suivant un procédé d'imprégnation en lit fluidisé, dans lequel la composition polymérique se trouve à l'état de poudre. Des fibres pré-imprégnées sont ainsi obtenues.

[0064] On obtient ainsi des semi-produits qui sont ensuite utilisés dans la fabrication de la pièce composite recherchée. Différents tissus de fibres pré-imprégnées, de composition identique ou différente, peuvent être empilés pour former une plaque ou un matériau stratifié, ou en variante soumis à un procédé de thermoformage. En variante, les fibres pré-imprégnées peuvent être associées pour former des rubans qui sont susceptibles d'être utilisés dans un procédé d'enroulement filamentaire permettant l'obtention de pièces creuses de forme quasi-illimitée, par enroulement des rubans sur un mandrin ayant la forme de la pièce à fabriquer. Dans tous les cas, la fabrication de la pièce finie comprend une étape de consolidation de la composition polymérique, qui est par exemple fondue localement pour créer des zones de fixation des fibres pré-imprégnées entre elles et/ou solidariser les rubans de fibres pré-imprégnées dans le procédé d'enroulement filamentaire.

[0065] En variante encore, il est possible de préparer un film à partir de la composition polymérique d'imprégnation, notamment au moyen d'un procédé d'extrusion ou de calandrage, ledit film ayant par exemple une épaisseur d'environ 100 μm , puis de le placer entre deux mats de fibres composites conductrices selon l'invention, l'ensemble étant alors pressé à chaud pour permettre l'imprégnation des fibres et la fabrication de la pièce composite.

[0066] Dans ces procédés, les fibres composites conductrices selon l'invention peuvent être tissées ou tricotées, seules ou avec d'autres fibres, ou être utilisées, seules ou en association avec d'autres fibres, pour la fabrication de feutres ou de matériaux non-tissés. Des exemples de matériaux constitutifs de ces autres fibres comprennent, sans limitation :

- les fibres de polymère étiré, à base notamment : de polyamide tel que le polyamide 6 (PA-6), le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 6.6 (PA-6.6), le polyamide 4.6 (PA-4.6), le polyamide 6.10 (PA-6.10) ou le polyamide 6.12 (PA-6.12), de copolymère bloc polyamide/polyéther (Pebax®), de polyéthylène haute densité, de polypropylène ou de polyester tel que les polyhydroxyalcanoates et les polyesters commercialisés par DU PONT sous la dénomination commerciale Hytrel® ;
- les fibres de carbone ;
- les fibres de verre, notamment de type E, R ou S2 ;
- les fibres d'aramide (Kevlar®) ;
- les fibres de bore ;
- les fibres de silice ;
- les fibres naturelles telles que le lin, le chanvre, le sisal le coton ou la laine ; et
- leurs mélanges, tels que les mélanges de fibres de verre, carbone et aramide.

[0067] La présente invention a ainsi pour autre objet les matériaux composites comprenant des fibres composites conductrices selon l'invention, liées entre elles par tissage ou par une composition polymérique.

[0068] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture des exemples non limitatifs et purement illustratifs qui vont suivre.

EXEMPLES

Exemple 1

[0069] 0,5% en masse de nanotubes de carbone monoparois et 1% de Brij®78 ont été dispersés dans de l'eau. Cette dispersion a ensuite été homogénéisée par une sonde à ultrasons réglée à la puissance de 20 W.

[0070] Une solution aqueuse de poly(alcool vinylique) (PVA) à 8% en masse, de masse moléculaire 195 000 g/mol et de degrés d'hydrolyse de 98% a été ajoutée. La dispersion ainsi obtenue, constituée de 0,25% en masse de nanotubes monoparois, 0,5% de Brij®78 et 4% de

PVA dans de l'eau, a été homogénéisée par agitation magnétique.

[0071] La dispersion a été alors injectée dans un bain statique d'une solution coagulante de sulfate de sodium saturée (320 g/L) à 40°C.

[0072] La pré-fibre a été extraite du bain de coagulation après un temps de résidence inférieur à dix secondes. Elle a été ensuite séchée par rayonnement infra rouge, puis redirigée dans un bain de lavage contenant de l'eau. Après 1 min, elle a été séchée à nouveau par rayonnement infra rouge puis bobinée.

[0073] La fibre finale obtenue contient 8% de nanotubes en masse. Cette valeur a été obtenue par analyse thermogravimétrique (ATG). Le cliché de microscopie à balayage présenté Figure 1 montre une fibre circulaire et de diamètre 40 µm.

[0074] La fibre est cylindrique et homogène et elle a été caractérisée mécaniquement par traction. Elle possède une énergie de rupture de 475 J/g, un allongement à la rupture de 425% d'étirement et un module d'Young de 3 GPa. Après un étirement à chaud à 200°C de 400%, son module d'Young augmente jusqu'à 29 GPa et son seuil de rupture passe à 12% d'étirement.

Exemple 2

[0075] Des fibres composites ont été réalisées en partant de dispersions aqueuses de nanotubes multiparois. 0,9% en masse de nanotubes et 1,2% de Brij®78 ont été dispersés dans de l'eau. Par le même procédé que décrit dans l'exemple 1, des fibres chargées à 17% en nanotubes multiparois ont été obtenues.

[0076] Ces fibres présentent l'avantage de combiner de bonnes propriétés mécaniques avec des propriétés électriques tout à fait intéressantes, puisqu'elles sont conductrices de l'électricité, avec une résistivité de 10 Ω.cm. Elles présentent une ténacité de 340 MPa, un module d'Young de 5,5 GPa et un allongement à la rupture de 240%.

Exemple 3

[0077] 0,9% en masse de nanotubes de carbone multiparois et 1,2% de Brij®78 ont été dispersés dans de l'eau. Le mélange a été ensuite homogénéisé par une sonde à ultrasons réglée à la puissance de 20 W.

[0078] On a ensuite ajouté à cette dispersion une solution aqueuse de PVA à 16% en masse, de masse moléculaire 61 000 g/mol et de degrés d'hydrolyse de 98%. La dispersion ainsi obtenue a été homogénéisée par agitation magnétique. On a ajouté à cette dispersion de l'acide borique à hauteur de 0,5% en masse par rapport au PVA, et le pH a été amené à une valeur inférieure à 5 par ajout d'acide nitrique dilué. On a ainsi obtenu une dispersion constituée de 0,45% en masse de nanotubes monoparois, 0,6% de Brij®78 et 8% de PVA dans de l'eau.

[0079] La solution a ensuite été injectée dans un bain

statique d'une solution coagulante de sulfate de sodium saturée (320 g/L) à 40°C pour former une fibre.

[0080] La fibre finale obtenue contient 12% de nanotubes en masse. Elle présente une ténacité de 360 MPa, un module d'Young de 4 GPa et un allongement à la rupture de 325%, ainsi qu'une résistivité de 30 Ω.cm.

Exemple 4

[0081] La dispersion décrite dans l'exemple 3 a été injectée dans un bain coagulant contenant de l'hydroxyde de sodium (50 g/L) et du sulfate de sodium (300 g/L) à 40°C.

[0082] La fibre finale obtenue contient 12% de nanotubes en masse. Elle présente une ténacité de 320 MPa, un module d'Young de 7 GPa et un allongement à la rupture de 200%, ainsi qu'une résistivité de 100 Ω.cm.

Exemple 5

[0083] 0,5% en masse de nanotubes de carbone monoparois et 1% de Brij®78 ont été dispersés dans un mélange eau/DMSO comprenant la même fraction massique de chaque solvant.

[0084] On a ensuite ajouté à cette dispersion une solution de PVA à 16% en masse dans un mélange eau/DMSO, de masse moléculaire 61 000 g/mol et de degrés d'hydrolyse de 98%. La dispersion ainsi obtenue, constituée de 0,25% en masse de nanotubes monoparois, 0,5% de Brij®78 et 8% de PVA, a été homogénéisée par agitation magnétique.

[0085] La dispersion a été alors injectée dans un bain coagulant de méthanol à -20°C contenant 10% de DMSO pour former des fibres chargées à 8% en nanotubes.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une fibre composite conductrice, comprenant les étapes successives consistant en :

- la formation d'une dispersion de nanotubes capables d'assurer une conduction thermique et/ou électrique, constitués d'au moins un élément chimique choisi parmi les éléments des colonnes IIIa, IVa et Va du tableau périodique, dans une solution d'homo- ou copolymère d'alcool vinylique, en présence d'au moins un agent stabilisant lié de façon covalente ou non covalente aux nanotubes,
- l'injection de ladite dispersion dans une solution de coagulation pour former une pré-fibre,
- l'extraction de ladite pré-fibre,
- le lavage éventuel de ladite pré-fibre,
- le séchage de ladite pré-fibre pour obtenir une fibre renfermant de 5 à 70% en poids de nanotubes par rapport au poids total de la fibre.

2. Procédé de fabrication d'une fibre composite conductrice selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les nanotubes sont des nanotubes de carbone.
3. Procédé de fabrication d'une fibre composite conductrice selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** les agents stabilisants sont liés de façon non covalente aux nanotubes et sont choisis parmi les tensioactifs essentiellement non ioniques, tels que
 - (i) les esters de polyols, en particulier :
 - les esters d'acide gras et de sorbitane, éventuellement polyéthoxylés,
 - les esters d'acides gras et de glycérol,
 - les esters d'acides gras et de sucrose,
 - les esters d'acides gras et de polyéthylène-glycol,
 - (ii) les polysiloxanes modifiés polyéthers,
 - (iii) les éthers d'alcools gras et de polyéthylène-glycol,
 - (iv) les alkylpolyglycosides, et
 - (v) les copolymères blocs polyéthylène-polyéthylène-glycol.
4. Procédé de fabrication d'une fibre composite conductrice selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** les agents stabilisants sont des groupements hydrophiles, avantageusement des groupements polyéthylène-glycol greffés sur les nanotubes.
5. Procédé de fabrication d'une fibre composite conductrice selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'homo- ou copolymère d'alcool vinylique est le poly(alcool vinylique).
6. Procédé de fabrication d'une fibre composite conductrice selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la dispersion comprend un solvant choisi parmi l'eau, le diméthylsulfoxyde (DMSO), la glycérine, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, la diéthylène triamine, l'éthylène diamine, le phénol, le diméthylformamide (DMF), le diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone et leurs mélanges, de préférence un solvant choisi parmi l'eau, le DMSO et leurs mélanges en toutes proportions.
7. Procédé de fabrication d'une fibre composite conductrice selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la dispersion comprend en outre de l'acide borique, des sels de borate ou leurs mélanges.
8. Procédé de fabrication d'une fibre composite conductrice selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la dispersion est réalisée au moyen d'ultrasons ou d'un système rotor-stator ou d'un broyeur à billes.
9. Procédé de fabrication d'une fibre composite conductrice selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de coagulation comprend au moins un solvant choisi parmi l'eau, un alcool, un polyol, une cétone et leurs mélanges, de manière plus préférée un solvant choisi parmi l'eau, le méthanol, l'éthanol, le butanol, le propanol, l'isopropanol, un glycol, l'acétone, le méthyl-éthyl-cétone, le méthyl-isobutyl-cétone, le benzène, le toluène et leurs mélanges, et de manière encore plus préférée un solvant choisi parmi l'eau, le méthanol, l'éthanol, un glycol, l'acétone et leurs mélanges.
10. Procédé de fabrication d'une fibre composite conductrice selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution de coagulation comprend au moins un composé choisi parmi le sulfate d'ammonium, le sulfate de potassium, le sulfate de sodium, le carbonate de sodium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'acide borique, les sels de borate et leurs mélanges.
11. Fibres composites conductrices susceptibles d'être obtenues selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.
12. Fibres composites conductrices selon la revendication 11, **caractérisées en ce que** lesdites fibres renferment de 5 à 50%, de préférence de 5 à 30% et plus préférentiellement de 5 à 25% en poids de nanotubes, par rapport au poids total des fibres.
13. Fibres composites conductrices selon l'une des revendications 11 et 12, **caractérisées en ce que** lesdites fibres présentent un seuil de rupture mécanique supérieur à 100 MPa, de préférence supérieur à 300 MPa, et plus préférentiellement encore supérieur à 500 MPa.
14. Fibres composites conductrices selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, **caractérisées en ce que** lesdites fibres présentent une résistivité électrique comprise entre 10^{-3} et 10^{10} ohm.cm.
15. Fibres composites conductrices comprenant :
 - de 5 à 70% en poids, par rapport au poids total de la fibre, de nanotubes capables d'assurer une conduction électrique et/ou thermique et constitués d'au moins un élément chimique choisi parmi les éléments des colonnes IIIa, IVa et Va

du tableau périodique,
 - un homo- ou copolymère d'alcool vinylique, et
 - au moins un agent stabilisant, lié de façon non
 covalente aux nanotubes, choisi parmi les ten-
 sioactifs essentiellement non ioniques ayant 5
 une HLB de 13 à 16.

16. Utilisation des fibres composites conductrices selon
 l'une quelconque des revendications 11 à 15 pour 10
 la fabrication de nez, d'ailes ou de carlingues de fu-
 sées ou d'avions ; d'armures de flexible off-shore ;
 d'éléments de carrosserie automobile, de châssis
 moteur ou de pièces support pour l'automobile ; de
 revêtements de sièges automobiles ; d'éléments de 15
 charpentes dans le domaine du bâtiment ou des
 ponts et chaussées ; d'emballages et de textiles an-
 tistatiques, notamment de rideaux antistatiques, de
 vêtements antistatiques (par exemple, de sécurité
 ou pour salle blanche) ou de matériaux pour la pro- 20
 tection de silos ou le conditionnement et/ou le trans-
 port de poudres ou de matériaux granulaires ; d'élé-
 ments d'ameublement, notamment de mobilier pour
 salle blanche ; de filtres ; de dispositifs de blindage
 électromagnétique, notamment pour la protection de 25
 composants électroniques ; de textiles chauffants ;
 de câbles conducteurs ; de capteurs, notamment de
 capteurs de déformation ou de contraintes
 mécaniques ; d'électrodes ; de dispositifs de stoc-
 kage d'hydrogène ; ou de dispositifs biomédicaux 30
 tels que des fils de suture, des prothèses ou des
 cathéters.
17. Matériau composite comprenant des fibres compo-
 sites conductrices selon l'une quelconque des re- 35
 vendications 11 à 15, liées entre elles par tissage ou
 par une composition polymérique.

40

45

50

55

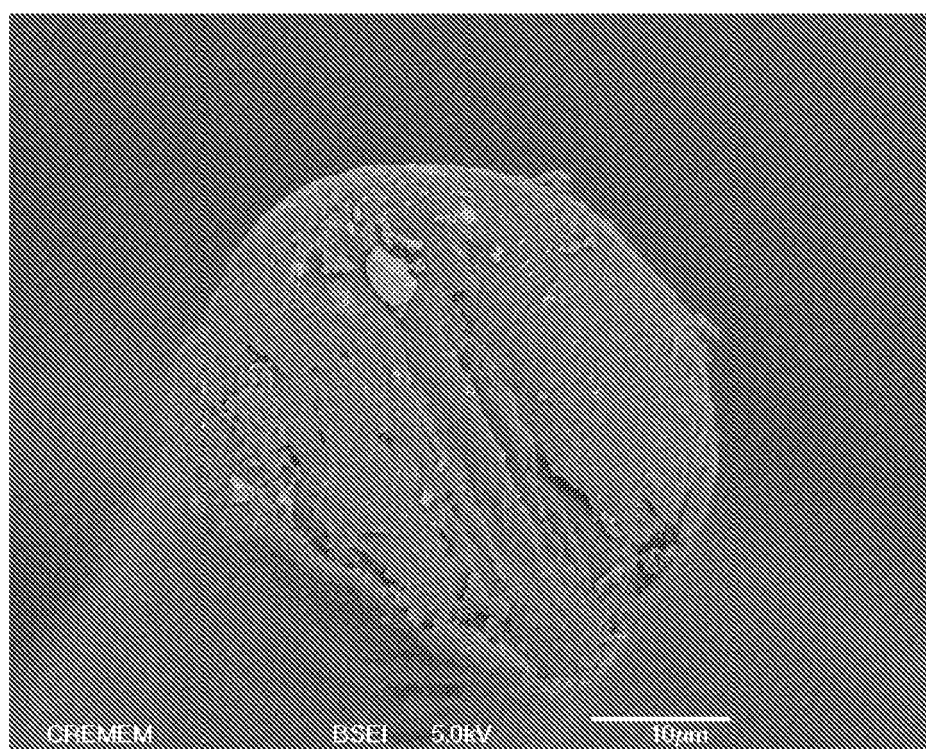


Figure 1



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 10 16 3360

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	ZHANG X ET AL: "Gel spinning of PVA/SWNT composite fiber" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 45, no. 26, 1 décembre 2004 (2004-12-01), pages 8801-8807, XP004652167 ISSN: 0032-3861 * le document en entier * -----	1-17	INV. D01D5/06 D01F1/09 D01F6/14
A	XUE ET AL: "Electrically conductive yarns based on PVA/carbon nanotubes" COMPOSITE STRUCTURES, ELSEVIER SCIENCE LTD, GB, vol. 78, no. 2, 8 décembre 2006 (2006-12-08), pages 271-277, XP005798860 ISSN: 0263-8223 * le document en entier * -----	1-17	
A	WO 2005/061763 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]; MICHAEL JOHN GERHARD [US]; JACKSON STANFORD ROY) 7 juillet 2005 (2005-07-07) * le document en entier * -----	1-17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) D01F D01D
A	WO 00/53833 A1 (OSTTHUERINGISCHE MATERIALPRUEF [DE]; SCHULZE THOMAS [DE]; TAEGER EBERH) 14 septembre 2000 (2000-09-14) * le document en entier * -----	1-17	
A	EP 0 395 048 A2 (KURARAY CO [JP]) 31 octobre 1990 (1990-10-31) * le document en entier * -----	1-17	
3 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 22 juillet 2010	Examineur Lux, Rudolf
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 10 16 3360

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

22-07-2010

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005061763	A1	07-07-2005	AU 2004303889 A1	07-07-2005
			BR PI0417659 A	03-04-2007
			CA 2548070 A1	07-07-2005
			CN 1894447 A	10-01-2007
			EP 1699952 A1	13-09-2006
			JP 2007516360 T	21-06-2007
			MX PA06006949 A	23-08-2006

WO 0053833	A1	14-09-2000	DE 19910012 C1	18-01-2001
			US 6881361 B1	19-04-2005

EP 0395048	A2	31-10-1990	CA 2015406 A1	27-10-1990
			DE 69025789 D1	18-04-1996
			DE 69025789 T2	31-10-1996
			ES 2083980 T3	01-05-1996
			US 5110678 A	05-05-1992

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- WO 0069958 A [0005]
- FR 2805179 [0006]
- FR 2921075 [0006]
- WO 8603455 A1 [0021]
- US 3850901 A [0044]
- US 3852402 A [0044]
- US 4612157 A [0044]
- US 4603083 A [0044]
- US 4698194 A [0044]
- US 4971861 A [0044]
- US 5208104 A [0044]
- US 7026049 B [0044]
- US 6331265 B [0056]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **Zhang et al.** Gel spinning of PVA/SWNT composite fiber. *Polymer*, 2004, vol. 45, 8801-8807 [0008]
- **Xue et al.** Electrically conductive yarns based on PVA/carbon nanotubes. *Composite Structures*, 2007, vol. 78, 271-277 [0009]
- **B. Zhao et al.** Synthesis and Characterization of Water Soluble Single-Walled Carbon Nanotube Graft Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, vol. 127 (22 [0035]