

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 juillet 2009 (02.07.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/081073 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G01N 3/32 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/052392

(22) Date de dépôt international :
19 décembre 2008 (19.12.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0760204 21 décembre 2007 (21.12.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **01DB-METRAVIB** [FR/FR]; 200 chemin des Ormeaux, F-69760 Limonest (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DUPER-RAY, Bernard** [FR/FR]; 67 Allée Ste Philomène, F-01480 Ars (FR). **FATHALLAH, Tarek** [FR/FR]; 22 rue

Haute, F-38500 Voiron (FR). **MELE, Patrice** [FR/FR]; 74 Chemin des Grives, F-73000 Aix Les Bains (FR). **FLANDIN, Lionel** [FR/FR]; Le Troglodyte, Le Villaret T9, F-73210 Peisey Nancroix (FR).

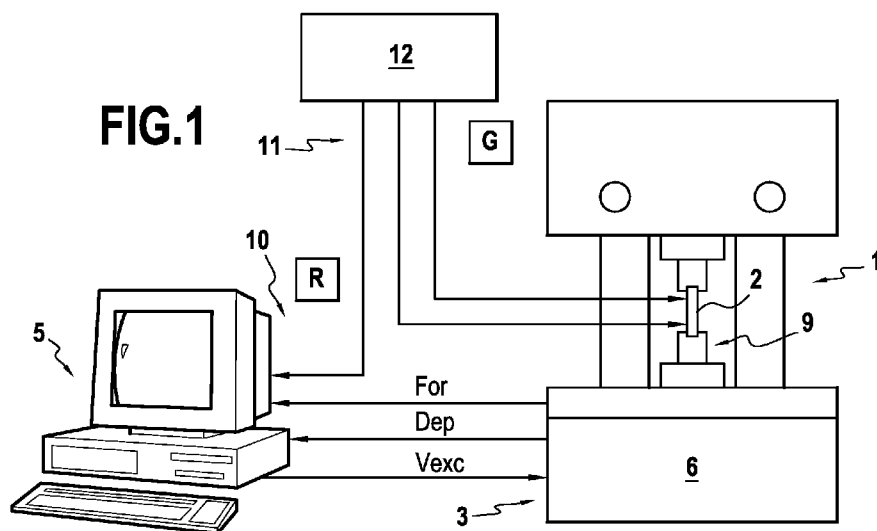
(74) Mandataire : **THIBAUT, Jean-Marc**; Cabinet Beau de Loménie, 51 Avenue Jean Jaurès, B. P. 7073, F-69301 Lyon Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR ELECTRICAL/MECHANICAL COUPLED MEASUREMENTS FOR CHARACTERIZING MATERIALS UNDER DYNAMIC CONDITIONS

(54) Titre : PROCEDE ET SYSTEME DE MESURES COUPLEES ELECTRIQUES ET MECANQUES POUR CARACTERISER DES MATERIAUX EN CONDITIONS DYNAMIQUES



(57) Abstract: The invention relates to a method for determining the viscoelastic and electrical characteristics of a specimen of material (2). According to the invention, the method comprises the following steps: the specimen of material (2) is subjected simultaneously to a dynamic mechanical excitation and to an electrical (current or voltage) excitation; measurements of the dynamic displacement, dynamic force and electrical response of the specimen of material (2) are acquired synchronously during the simultaneous application of the mechanical excitation and the electrical excitation, the electrical response measurements being either a voltage or a current, corresponding to an electrical current excitation or an electrical voltage excitation respectively; and the measurements are processed so as to determine the viscoelastic and electrical characteristics of the specimen of material.

[Suite sur la page suivante]

WO 2009/081073 A1



(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un procédé pour déterminer les caractéristiques viscoélastiques et électriques d'un échantillon de matériau (2). Selon l'invention, le procédé comporte les étapes suivantes : - soumettre l'échantillon de matériau (2) simultanément à une excitation mécanique dynamique et à une excitation électrique de courant ou de tension, - acquérir de façon synchrone lors de l'application simultanée de l'excitation mécanique et de l'excitation électrique, les mesures du déplacement dynamique, de la force dynamique et de la réponse électrique de l'échantillon de matériau (2), les mesures de la réponse électrique pouvant être une tension ou une intensité correspondant respectivement à une excitation électrique en courant ou en tension, - et traiter les mesures afin de déterminer les caractéristiques viscoélastiques et électriques de l'échantillon de matériau.

PROCEDE ET SYSTEME DE MESURES COUPLEES ELECTRIQUES ET MECANIQUES POUR CARACTERISER DES MATERIAUX EN CONDITIONS DYNAMIQUES

La présente invention concerne le domaine technique de la caractérisation en
5 conditions dynamiques des matériaux au sens général.

Dans l'art antérieur, il est connu de caractériser les propriétés mécaniques
des matériaux par l'intermédiaire d'un analyseur mécanique dynamique (DMA). Un
tel appareil consiste à appliquer une déformation cyclique contrôlée en fréquence
et en amplitude, à un échantillon de matériau et à mesurer la force résultante
10 transmise par l'échantillon de matériau et inversement. Cet appareil permet la
réalisation d'analyses automatisées pour déterminer les caractéristiques des
matériaux et notamment leurs propriétés viscoélastiques.

Il est connu par ailleurs par la publication de S Wang, D.D.L. Chung,
« Apparent negative electrical resistance in carbon fiber composites » -
15 Composites: Part B 30 (1999) 579-590, de réaliser des mesures de la résistance
électrique, indépendantes des mesures mécaniques, sur un matériau composite à
matrice époxyde renforcée par des fibres de carbone en fonction des pressions de
mise en oeuvre.

Il est également connu par la publication de Knite M., Hill AJ, Pas SJ,
20 Tetris V, Zavickis J « Effects of plasticizer and strain on the percolation threshold
in polyisoprene-carbon nanocomposites: Positron annihilation lifetime
spectroscopy and electrical resistance measurements » Materials Science and
Engineering C 26 (2005) 771 - 775, une étude sur la présence de plastifiants et
les effets de l'étirage sur des nano-composites polyisoprène - noirs de carbone sur
25 le seuil de percolation. Ce seuil de percolation est mesuré électriquement sur des
échantillons étirés. Ces mesures électriques sont réalisées de façon indépendante
des mesures mécaniques.

Il est également connu, par la publication de P. Connor et al. « Electric field-
induced viscoelastic changes in insulating polymer films » IEEE (1998) 27-30,
30 XP002488528, d'étudier la réponse viscoélastique d'un polymère non chargé en
fonction du champ électrique. Le principe de la mesure consiste à déterminer les
propriétés viscoélastiques du film polymère à travers l'excitation d'un cristal à une

fréquence très élevée. A partir du résultat brut de mesure, il est proposé de séparer la réponse du matériau polymère de celle du cristal. Cette technique influence les microstructures sans sonder véritablement la structure du matériau.

Il est également connu, par la publication de M. Knite et al. :
5 « Polyisoprenen-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials » SENSOR AND ACTUATORS A (2004) 149, XP002488529, une étude portant sur les variations des propriétés électriques d'un élastomère chargé en fonction de la déformation en traction et en compression. Ces mesures sont sans corrélation avec les propriétés viscoélastiques des matériaux, car aucune
10 dépendance temporelle n'est étudiée. Ces essais sont réalisés uniquement sous sollicitation quasi-statique.

Il est également connu, par la publication de Leblanc J.L. « Investigating the nonlinear viscoelastic behavior of rubber materials through Fourier transform rheometry » Journal of Applied Polymer Science 95(1) (2005) 90-106 que la
15 réponse des matériaux élastomères, comme le polybutadiène, à une déformation sinusoïdale contrôlée et de forte amplitude peut conduire à une réponse non sinusoïdale. En particulier une déformation de fréquence fixée peut engendrer une réponse en contrainte constituée de signaux de fréquences impaires (1, 3, 5, etc.) multiples de la sollicitation initiale.

20 Il est enfin connu, par la publication de Voet A. et Cook F.R. « Investigation of carbon chains in rubber vulcanizates by means of dynamic electrical conductivity » Rubber Chemistry and Technology 41 (1968) 1207-1214 que les propriétés électriques d'élastomères chargés de noir de carbone varient de manière périodique lors d'une sollicitation mécanique sinusoïdale.

25 Les différentes techniques connues à ce jour permettent la caractérisation physique des matériaux à l'échelle macroscopique. Toutefois, il apparaît le besoin de développer une nouvelle technique de mesures permettant de sonder plus finement la structure à l'échelle micronique ou submicronique.

L'objet de l'invention vise donc à atteindre cet objectif en proposant une
30 nouvelle technique permettant d'approfondir la connaissance du comportement mécanique dynamique des matériaux et notamment leur comportement non linéaire. En particulier, la déconvolution du signal électrique proposé dans la

présente invention permet de définir de nouveaux paramètres caractéristiques des propriétés intrinsèques des matériaux.

Pour atteindre un tel objectif, le procédé selon l'invention comporte les étapes suivantes :

- 5 - soumettre l'échantillon de matériau simultanément à une excitation mécanique dynamique et à une excitation électrique de courant ou de tension,
- acquérir de façon synchrone lors de l'application simultanée de l'excitation mécanique et de l'excitation électrique, les mesures du déplacement dynamique, de la force dynamique et de la réponse électrique de l'échantillon de
- 10 matériau, les mesures de la réponse électrique pouvant être une tension ou une intensité correspondant respectivement à une excitation électrique en courant ou en tension,
- et traiter les mesures afin de déterminer les caractéristiques viscoélastiques et électriques de l'échantillon de matériau.

- 15 Selon une caractéristique de l'invention, le procédé consiste à traiter les mesures afin d'établir les relations de phase et d'amplitude entre la force, le déplacement et l'impédance électrique de l'échantillon de matériau.

Selon une variante de réalisation, le procédé consiste :

- à soumettre l'échantillon de matériau à un courant continu ou
- 20 respectivement à une tension continue,
- à traiter les mesures de tension ou respectivement de courant de manière à déterminer au moins cinq paramètres, à savoir :
- . l'amplitude A_1 et la phase δ_1 de la composante de fréquence égale à la fréquence de l'excitation mécanique,
- 25 . l'amplitude A_2 et la phase δ_2 de la composante de fréquence double de la fréquence de l'excitation mécanique,
- . la valeur moyenne de tension I_m ou respectivement de courant U_m ,
- et à étudier l'évolution de ces paramètres en fonction de la température, du mode de sollicitation, de la fréquence et de l'amplitude de l'excitation
- 30 mécanique pour identifier le comportement viscoélastique de l'échantillon de matériau.

Selon une autre variante de réalisation, le procédé consiste :

- à soumettre l'échantillon de matériau à un courant alternatif ou respectivement une tension alternative de fréquence f_{el} , constituant une porteuse,
- à traiter les mesures de tension ou respectivement de courant de manière à déterminer au moins six paramètres, à savoir :

5 * pour l'enveloppe :

 . l'amplitude A_1 et la phase δ_1 de la composante de fréquence égale à la fréquence de l'excitation mécanique,

 . l'amplitude A_2 et la phase δ_2 de la composante de fréquence double de la fréquence de l'excitation mécanique,

10 . la valeur moyenne de tension U_m ou respectivement de courant I_m ,

 * pour la porteuse, la phase δ_{el} entre le signal électrique mesuré et la sollicitation électrique appliquée,

 - et à étudier l'évolution de ces paramètres en fonction de la température, du mode de sollicitation, de la fréquence et de l'amplitude de l'excitation

15 mécanique pour identifier le comportement viscoélastique de l'échantillon de matériau.

Avantageusement, le procédé consiste à traiter les mesures de tension ou respectivement de courant en vue de déterminer la dérive au cours du temps de ces mesures.

20 Selon un exemple d'application, le procédé consiste à soumettre un échantillon de matériau de type faiblement ou non conducteur électriquement, à un courant alternatif ou respectivement à une tension alternative.

Avantageusement, le procédé consiste à déterminer les caractéristiques viscoélastiques et électriques d'un échantillon de matériau tel un matériau
25 nanocomposite, un muscle artificiel, un matériau piézoélectrique ou semi-conducteur.

Avantageusement encore, le procédé consiste à étudier l'effet du temps sur les propriétés viscoélastiques et électriques des matériaux, notamment des essais de fatigue, de relaxation de contrainte, de fluage, d'endommagement et de
30 vieillessement environnementaux tels que la présence de solvants.

Un autre objet de l'invention est de proposer un système pour déterminer les caractéristiques viscoélastiques d'un échantillon de matériau comportant :

- des moyens d'application d'une excitation mécanique dynamique à l'échantillon de matériau, simultanément à une excitation électrique de courant ou de tension,
- des moyens d'application d'une excitation électrique de courant ou de tension à l'échantillon de matériau simultanément à une excitation mécanique dynamique, ces moyens étant isolés électriquement des moyens d'application d'une excitation mécanique,
- des moyens d'acquisition des mesures du déplacement dynamique de la force dynamique et de la réponse électrique appliquée de façon synchrone lors de l'application simultanée de l'excitation mécanique et de l'excitation électrique sur l'échantillon de matériau,
- et des moyens de traitement des mesures afin de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon de matériau.

Selon une caractéristique de l'invention, les moyens d'application d'une excitation mécanique relèvent d'un mode de sollicitation en compression et en traction-compression et comportent notamment un porte-échantillon de matériau sollicité mécaniquement et comportant deux plateaux montés en regard à distance l'un de l'autre et pourvus chacun d'une électrode isolée électriquement par rapport au plateau, l'échantillon de matériau étant monté entre les électrodes qui sont reliées aux moyens d'application de l'excitation électrique et aux moyens d'acquisition des mesures de courant ou de tension.

Avantageusement, les moyens d'application d'une excitation mécanique relèvent d'un mode d'excitation en traction et comportent notamment un porte-échantillon de matériau sollicité mécaniquement et comportant deux têtes montées en regard à distance l'une de l'autre et pourvues chacune d'une pince isolée électriquement par rapport à la tête, l'échantillon de matériau étant maintenu par les pinces et pourvu d'électrodes reliées aux moyens d'application de l'excitation électrique et aux moyens d'acquisition des mesures de courant ou de tension.

Diverses autres caractéristiques ressortent de la description faite ci-dessous en référence aux dessins annexés qui montrent, à titre d'exemples non limitatifs, des formes de réalisation de l'objet de l'invention.

La **Figure 1** est un schéma bloc fonctionnel illustrant un système de détermination conforme à l'invention.

Les **Figures 2 à 4** sont des schémas illustrant un porte-échantillon pour des mesures couplées respectivement en compression, traction, et en cisaillement.

5 La **Figure 5** illustre en tant qu'état de l'art, les variations en fonction de la température T en $^{\circ}\text{C}$, de la partie réelle E' du module élastique et de la phase P_f de ce module.

La **Figure 6** illustre pour un exemple de mise en œuvre de l'invention, les variations en fonction de la température T en $^{\circ}\text{C}$, de phase P_f du module élastique
10 et des phases δ_1 et δ_2 respectivement des première et deuxième harmoniques.

La **Figure 7** illustre pour un exemple de mise en œuvre de l'invention, les variations en fonction de la température T en $^{\circ}\text{C}$, de la résistivité moyenne ρ_m en Ohm.m et de la phase P_f du module élastique.

La **Figure 8** illustre pour un exemple de mise en œuvre de l'invention, les variations en fonction de la température T en $^{\circ}\text{C}$, sur un premier graphique, des phases δ_1 , δ_2 respectivement des première et deuxième harmoniques et de la phase P_f du module élastique, et sur un deuxième graphique, de la phase P_f du module élastique et des amplitudes A_1 et A_2 .
15

La **Figure 9** illustre pour un exemple de mise en œuvre de l'invention, les variations en fonction de la déformation dynamique ε en %, de la partie réelle E' du module élastique et de la phase P_f de ce module élastique.
20

La **Figure 10** illustre pour un exemple de mise en œuvre de l'invention, les variations en fonction de la déformation dynamique ε en %, de la phase P_f du module élastique et des phases δ_1 , δ_2 respectivement des première et deuxième harmoniques.
25

La **Figure 11** illustre pour un exemple de mise en œuvre de l'invention, les variations en fonction de la déformation dynamique ε en %, sur un premier graphique de la phase P_f du module élastique et des phases δ_1 , δ_2 respectivement des première et deuxième harmoniques, et sur un deuxième graphique, de la phase P_f du module élastique et des amplitudes A_1 et A_2 .
30

La **Figure 12** illustre pour un exemple de mise en œuvre de l'invention, les variations en fonction de la déformation dynamique ε en %, de la phase P_f du module élastique et de la résistivité moyenne ρ_m en Ohm.m.

- 5 Tel que cela ressort plus précisément de la **Fig. 1**, l'objet de l'invention concerne un système **1** adapté pour déterminer les caractéristiques viscoélastiques d'un échantillon de matériau **2**. Ce système **1** comporte un appareil analyseur mécanique dynamique **3** adapté pour assurer l'application à l'échantillon de matériau **2**, d'une excitation mécanique dynamique contrôlée en
- 10 amplitude et en fréquence f_m . Pour mémoire, lors d'un essai mécanique dynamique, la déformation de l'échantillon de matériau **2** en fonction du temps suit la relation :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega_m t)$$

avec ω_m = pulsation de la sollicitation mécanique (rad.s^{-1}) = $2 \pi f_m$

- 15 ε_0 = amplitude imposée de la déformation dynamique.

Alors que la contrainte qui est la réponse du matériau à la sollicitation mécanique dynamique appliquée est en avance de phase par rapport à la déformation et suit la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega_m t + \delta_m)$$

- 20 Avec σ_0 = amplitude de la contrainte (mesurée si on impose la déformation dynamique)

δ_m = déphasage entre la contrainte σ et la déformation ε .

- Cet appareil **3** comporte une unité **5** de contrôle et d'acquisition des mesures. Cette unité **5** permet de piloter des moyens **6** d'application d'une
- 25 excitation mécanique qui ne seront pas décrits de manière détaillée car ils sont bien connus de l'homme du métier et ne font pas partie spécifiquement de l'objet de l'invention. Ces moyens d'application **6** comportent notamment un exciteur électrodynamique qui transforme une excitation électrique en un déplacement ou une force transmis à l'échantillon de matériau **2**, via un porte-échantillon **9**. Cet
- 30 appareil **3** comporte également des moyens **10** d'acquisition des mesures mécaniques permettant d'établir des relations de phase et d'amplitude entre les grandeurs mesurées à savoir, notamment, la force F_{or} ou la contrainte σ et le

déplacement D_{ep} ou la déformation ε . Ces moyens d'acquisition **10** transmettent les mesures à des moyens de traitement faisant partie de l'unité **5**. A cet effet, l'unité **5** comporte des moyens logiciels d'exploitation et de traitement des données permettant le calcul de différentes grandeurs comme cela sera expliqué dans la suite de la description.

Conformément à l'invention, le système **1** comporte également des moyens **11** d'application d'une excitation électrique **G** de courant ou de tension à l'échantillon de matériau **2**, en considérant que cette excitation électrique est appliquée simultanément à l'excitation mécanique. Ces moyens d'application **11** comportent un système électrique **12** permettant de fournir un courant ou une différence de potentiel sur l'échantillon de matériau **2**. Ces moyens d'application **11** comportent également le porte-échantillon **9** spécifique au mode d'excitation mécanique et adapté pour assurer l'application simultanée des sollicitations mécaniques et électriques à l'échantillon de matériau **2**.

Conformément à l'invention, la réponse électrique de l'échantillon de matériau **2** est acquise de façon synchrone avec la sollicitation mécanique dynamique. A cet effet, les moyens d'acquisition **10** permettent d'acquérir la mesure de courant **I** ou de tension **U** lors de l'application d'une excitation respectivement de tension **U** ou de courant **I**. Ces mesures de courant ou de tension sont transmises aux moyens de traitement faisant partie de l'unité **5**.

Le porte-échantillon **9** est conçu de telle sorte que l'ensemble formé de l'échantillon de matériau **2** et du système électrique **12** soit électriquement isolé de l'excitateur électromécanique.

Les **Fig. 2 à 4** illustrent à titre d'exemples non limitatifs différentes variantes de réalisation du porte-échantillon de matériau **9** adapté pour chaque mode de sollicitation mécanique.

La **Fig. 2** illustre un exemple de réalisation d'un porte-échantillon de matériau **9** pour des mesures couplées en compression et en traction compression. Selon cet exemple de réalisation, le porte-échantillon **9** comporte deux plateaux **13** montés en regard à distance l'un de l'autre et pourvu chacun d'une électrode **14** isolée électriquement par rapport au plateau **13** la supportant à l'aide d'un isolant **15**. L'échantillon de matériau **2** est fixé sur les électrodes **14**

qui sont reliées aux moyens d'application de l'excitation électrique et aux moyens d'acquisition des mesures de courant ou de tension.

La **Fig. 3** illustre un exemple de réalisation d'un porte-échantillon de matériau **9** pour des mesures couplées en traction. Selon cet exemple de réalisation, le porte-échantillon de matériau **9** comporte deux têtes **16** montées en regard et à distance l'une de l'autre. Chaque tête **16** est pourvue d'une pince **17** isolée électriquement par rapport à la tête **16** qui la supporte. L'échantillon de matériau **2** est serré par les pinces **17** lors de l'opération de caractérisation. L'échantillon de matériau **2** est pourvu d'électrodes **18** reliées aux moyens d'application de l'excitation électrique et aux moyens d'acquisition des mesures de courant ou de tension.

La **Fig. 4** illustre un autre exemple de réalisation d'un porte-échantillon de matériau **9** pour des mesures couplées en cisaillement. Selon cet exemple de réalisation, il est prévu d'utiliser un double échantillon de matériau **2** fixé entre un support central **21** isolant électriquement et deux supports d'extrémité **22** isolant électriquement. Le porte-échantillon de matériau **9** comporte deux têtes **25** et **26** dont l'une par exemple **25** est reliée aux supports d'extrémité **22** et dont l'autre est reliée au support central **21**. A cet effet, la tête **26** est pourvue d'un prolongement **27** s'étendant entre deux bras **28** portés par la tête **25**. Les bras **28** et le prolongement **27** sont aménagés pour comporter des trous coaxiaux de montage de l'échantillon de matériau **2**. L'échantillon de matériau **2** est relié à ses deux extrémités aux moyens d'application de l'excitation électrique et aux moyens d'acquisition pourvus d'électrodes **29** des mesures de courant ou de tension.

Dans les divers exemples de réalisation illustrés aux **Fig. 2** et **4**, le porte-échantillon de matériau **9** est sollicité mécaniquement par un excitateur qui n'est pas décrit plus précisément dans la mesure où comme expliqué ci-dessus, le mode d'excitation est bien connu et ne fait pas partie spécifiquement de l'objet de l'invention.

Il ressort de la description qui précède que le système **1** permet de déterminer les caractéristiques viscoélastiques d'un échantillon de matériau **2** en soumettant ce dernier, à une mesure mécanique dynamique par les moyens **6**, qui

est synchrone à une mesure électrique de courant ou de tension. Les moyens d'acquisition **10** des mesures mécaniques et électriques permettent d'obtenir les relations de phase et d'amplitude entre les grandeurs mesurées. Ainsi, les signaux récupérés par l'unité **5** correspondent aux signaux :

- 5 - de déplacement dynamique, transformé en déformation dynamique par le rapport entre le déplacement sur la distance entre les mors pour les essais de traction et de compression,
- la force dynamique, transformée en contrainte dynamique à partir du rapport de la force dynamique sur la section de l'échantillon de matériau **2**,
- 10 - la résistivité ρ ou conductivité **C** électrique déduite des variations de courant **I** pour une excitation de tension **U** donnée ou des variations de tension **U** pour une excitation de courant **I** imposée sont obtenues selon les équations suivantes :

$$\rho = \frac{RS}{l} = \frac{(U/I)S}{l} \quad [\text{Ohm.m}]$$

$$15 \quad C = \frac{1}{\rho} \quad [\text{S/m}]$$

Avec :

R, la résistance de l'échantillon de matériau

S, la section de l'échantillon de matériau

l, la longueur de l'échantillon de matériau

- 20 De manière surprenante, les inventeurs ont constaté que l'application d'une contrainte mécanique sinusoïdale conduit, pour un courant de valeur donnée, à une réponse électrique en tension composée de deux harmoniques dont une est de fréquence double de la sollicitation (harmonique « paire »). Le même résultat a été observé en mesurant les variations de courant pour une tension fixée.

- 25 Les paramètres des deux harmoniques, aussi bien pour les phases que les amplitudes se trouvent modifiés en traitant les signaux en résistivité ρ ou en conductivité **C** plutôt qu'en tension **U** ou en intensité **I**. L'intérêt du traitement du signal électrique en résistivité ou en conductivité est qu'il permet de tenir compte des variations de la géométrie de l'échantillon sous déformation dynamique.

- 30 Selon une première variante de réalisation, l'échantillon de matériau **2** est soumis à une excitation électrique continue (DC), c'est-à-dire à un courant continu

ou à une tension continue. Le signal électrique récupéré correspond à un signal de courant ou de tension respectivement pour une excitation de tension ou de courant.

Un tel signal composé en première approximation de deux harmoniques, peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$U(t) = A_1 \sin(\omega_m t - \delta_1) + A_2 \sin(2\omega_m t - \delta_2) + U_m + U_{res}(t)$$

en mode courant imposé et :

$$I(t) = A_1 \sin(\omega_m t - \delta_1) + A_2 \sin(2\omega_m t - \delta_2) + I_m + I_{res}(t)$$

en mode tension imposée.

10

Avec :

A_1 , amplitude dynamique de la première harmonique,

A_2 , amplitude dynamique de la seconde harmonique,

δ_1 est égal à la phase mesurée de la première harmonique, calculée par rapport à la déformation dynamique ε ,

δ_2 est égal à la phase mesurée de la seconde harmonique, calculée par rapport à la déformation dynamique ε ,

U_m , tension moyenne du signal électrique mesuré,

I_m , intensité moyenne du signal électrique mesuré.

D'autres harmoniques d'ordre supérieur peuvent exister et sont incluses dans les termes $U_{res}(t)$ ou $I_{res}(t)$. Ces dernières sont identifiables par l'application d'une transformée de Fourier sur le signal de tension U lorsque le courant est imposé ou sur le signal de courant I lorsque la tension est imposée. $U_{res}(t)$ et $I_{res}(t)$ décrivent également des paramètres résiduels liés par exemple à la dérive de l'échantillon avec le temps.

Selon une caractéristique de l'invention, le signal de mesure de tension ou de courant est traité de manière à déterminer au moins cinq paramètres à savoir :

- l'amplitude A_1 et la phase δ_1 de la première harmonique (composante de fréquence égale à la fréquence de l'excitation mécanique),

- l'amplitude A_2 et la phase δ_2 de la seconde harmonique (composante de fréquence double de la fréquence de l'excitation mécanique),

- et la valeur moyenne de tension U_m ou respectivement de courant I_m .

30

L'objet de l'invention vise à étudier l'évolution de ces paramètres en fonction de la température, du temps, du mode de sollicitation (principalement traction-compression et cisaillement), de la fréquence et de l'amplitude de l'excitation mécanique pour identifier le comportement viscoélastique de l'échantillon de matériau. En d'autres termes, l'objet de l'invention vise à décomposer le signal électrique (en mode DC) en une ou plusieurs harmoniques dont les caractéristiques varient en fonction de la température, de l'amplitude de l'excitation mécanique, du matériau et du mode de sollicitation.

Selon une deuxième variante de réalisation, l'échantillon de matériau est soumis à une excitation électrique alternative (AC), c'est-à-dire à un courant alternatif ou une tension alternative de fréquence f_{el} , constituant une porteuse.

Le signal électrique global peut, par exemple, prendre la forme suivante :

$$U = [U_m + A_1 \sin(\omega_m t - \delta_1) + A_2 \sin(2\omega_m t - \delta_2) + U_{res}(t)] \sin(\omega_{el} t - \delta_{el})$$

en mode courant imposé et

$$I = [I_m + A_1 \sin(\omega_m t - \delta_1) + A_2 \sin(2\omega_m t - \delta_2) + I_{res}(t)] \sin(\omega_{el} t - \delta_{el})$$

en mode tension imposée.

Avec : A_1 , amplitude dynamique de la première harmonique,

A_2 , amplitude dynamique de la seconde harmonique,

ω_{el} , pulsation de la sollicitation électrique (rad.s^{-1}) = $2 \pi f_{el}$

δ_1 est égal à la phase mesurée de la première harmonique H_1 ,

δ_2 est égal à la phase mesurée de la deuxième harmonique H_2 ,

U_m , tension moyenne du signal électrique mesuré,

I_m , intensité moyenne du signal électrique mesuré,

δ_{el} est égal à la phase mesurée entre le signal électrique mesuré et la

sollicitation électrique appliquée.

Les termes additionnels $U_{res}(t)$ et $I_{res}(t)$ peuvent inclure des harmoniques d'ordres supérieurs.

Selon une caractéristique de l'invention, le signal de mesure de tension ou de courant est traité de manière à déterminer au moins six paramètres à savoir :

* pour l'enveloppe :

- l'amplitude A_1 et la phase δ_1 de la première harmonique (composante de fréquence égale à la fréquence de l'excitation mécanique),

- l'amplitude A_2 et la phase δ_2 de la seconde harmonique (composante de fréquence double de la fréquence de l'excitation mécanique),

- la valeur moyenne de tension U_m ou respectivement de courant I_m .

* pour la porteuse, la phase δ_{el} entre le signal électrique mesuré et la sollicitation électrique appliquée. La valeur de cette phase dépend de la position dans le cycle de sollicitation mécanique et du mode de conduction électrique.

L'objet de l'invention vise à étudier l'évolution de ces paramètres en fonction de la température, du mode de sollicitation, de la fréquence et de l'amplitude de l'excitation mécanique pour une meilleure compréhension et une quantification des mécanismes viscoélastiques linéaires et non linéaires des matériaux conducteurs ou non sous sollicitation dynamique. En d'autres termes, l'objet de l'invention vise à décomposer le signal électrique (en mode AC) en un signal sinusoïdal de fréquence égale à la fréquence du signal électrique imposé, et dont l'amplitude varie en fonction du temps, de l'amplitude de l'excitation mécanique, de la température ou du mode de sollicitation selon une porteuse.

De manière surprenante, les inventeurs ont constaté que les variations de ces paramètres en fonction de la température ou de la déformation dynamique sont continues et reliées aux transitions thermodynamiques identifiées dans le matériau. Avantageusement, le procédé de caractérisation se trouve amélioré au regard des caractérisations viscoélastiques traditionnelles par l'amplitude de variation des paramètres définis ci-dessus, traduisant une sensibilité supérieure.

La description qui suit donne deux exemples d'applications de l'objet de l'invention pour deux échantillons de matériaux différents.

Exemple 1 : Mesures linéaires sur un Silicone réticulé chargé par 12% volumique en noir de carbone en mode DC:

L'exemple présenté concerne la mise en évidence des transitions en fonction de la température, sur la plage $[-130^{\circ}\text{C} ; +30^{\circ}\text{C}]$ au moyen d'une rampe de $+3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en régime linéaire, c'est-à-dire sous faibles sollicitations mécaniques.

Essai dynamique linéaire : taux de déformation imposé en traction dynamique de 0.33 % pour une déformation statique de 0,8 %.

La **Fig. 5** est à considérer comme la référence de l'état de l'art dans le domaine de l'analyse mécanique dynamique. Il donne les variations en fonction de

la température T , d'une part sur une échelle logarithmique, de la partie réelle E' du module élastique, d'autre part, sur une échelle linéaire, de la phase P_f de ce module.

Trois transitions sont observables et interprétables comme suit :

- 5 . l'une à $-112,5^\circ\text{C}$ (1 Hz) correspond à la relaxation principale associée à la transition vitreuse du matériau ;
- . l'augmentation du module situé vers -70°C (1Hz) a été associée à la cristallisation de ce matériau,
- . la seconde chute de module E' situé vers -50°C (1 Hz) a été reliée à la
10 fusion de la phase cristalline précédente ;

Les **Fig. 6 à 8** concernent les paramètres introduits dans l'invention à savoir relatifs aux mesures électriques réalisées de façon synchrone avec les mesures mécaniques. Ils mettent en évidence :

- . pour les phénomènes que la mécanique seule permet d'identifier,
15 l'excellente cohérence des résultats fournis par les mesures électriques (températures identiques pour la relaxation associée à la transitions vitreuse et aux transitions thermodynamiques (cristallisation et fusion) ainsi que l'amélioration de la lisibilité des phénomènes apportée par les mesures électriques (il faut noter par exemple, sur la **Fig. 6**, les échelles de variation sur les phases δ_1
20 et δ_2 , de plusieurs radians, comparée à la variation de phase P_f du module élastique de quelques dixièmes de radian),
- . l'existence de phénomènes non visibles par la seule analyse mécanique, comme la transition observable sur les **Fig. 6 à 8**, aux alentours de -70°C ;
 - pour la **Fig. 6**, l'amélioration de lisibilité des phénomènes et la bonne
25 cohérence sur la température de la relaxation associée à la transition vitreuse à -120°C ,
 - pour la **Fig. 7**, la bonne cohérence en température du phénomène de fusion à -50°C ,
 - la richesse du comportement des paramètres électriques, notamment le
30 phénomène de « transition » à -70°C .

Exemple 2 : Mesures non linéaires sur un caoutchouc vulcanisé chargé en noir de carbone en mode DC:

L'exemple présenté concerne l'étude des propriétés mécaniques et électriques d'un caoutchouc vulcanisé chargé par du noir de carbone en fonction de la déformation dynamique croissante, sur la plage [0,1 ; 6%].

Essai dynamique non linéaire : taux de déformation imposé en traction dynamique de 0.1 à 6% pour une déformation statique de 10 %. De façon analogue à la **Fig. 5**, la **Fig. 9** est à considérer comme la référence de l'état de l'art dans le domaine de l'analyse mécanique dynamique non linéaire. Il donne les variations en fonction de la déformation dynamique, de la partie réelle du module élastique, et, de la phase de ce module.

Une non linéarité de comportement est observée, caractérisée par :

- . une baisse du module réel E' avec l'augmentation de la déformation dynamique,
- . une augmentation de la phase P_f du module élastique, suivie d'une diminution, en fonction de la déformation dynamique.

Les **Fig. 10** à **12** complètent l'invention et montrent l'intérêt de cette mesure dans le domaine non linéaire. Ils mettent en évidence :

- . la sensibilité des paramètres électriques, notamment les variations des phases δ_1 et δ_2 en fonction du taux de déformation dynamique, aux regards des variations de la phase force P_f est observable sur la **Fig. 10**,

. l'existence de phénomènes non visibles par la seule analyse mécanique, comme le passage par un maximum de la phase δ_1 , vers 0,4% en fonction de la déformation dynamique, phénomène non visible sur les mesures mécaniques, observable sur la **Fig. 10**,

. d'importantes modifications de l'amplitude A_1 et A_2 des signaux électriques en fonction de la déformation dynamique, de plus de 3 décades, et représentées sur la **Fig. 12** en échelle logarithmique,

. l'amélioration de la lisibilité apportée par les mesures électriques :

- échelle de variation de la phase δ_1 est deux fois plus importante que l'échelle de variation de la phase du module élastique, observable sur la **Fig. 10**,

. variations importantes de la résistivité ρ_m ainsi que des amplitudes A_1 et A_2 , observables sur les **Fig. 11** et **12**.

L'invention n'est pas limitée aux exemples décrits et présentés car diverses modifications peuvent être apportées sans sortir de son cadre, notamment concernant le développement d'autres modes simples de sollicitations, tel que la flexion simple, encastree, ou complexe. Dans le même sens, il doit être considéré

5 que les sollicitations dynamiques incluent également une composante statique.

En particulier, l'invention peut également être appliquée pour tout type de signal périodique (autre que sinusoïdal), tel que des signaux carrés, triangulaires, semi-sinusoïdale, voire aléatoire afin de caractériser les propriétés des matériaux en fonction de la déformation dynamique, de la fréquence, de la température, du

10 mode de sollicitation ou du temps.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé pour déterminer les propriétés viscoélastiques et électriques d'un échantillon de matériau (**2**), caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- soumettre l'échantillon de matériau (**2**) simultanément à une excitation
5 mécanique dynamique et à une excitation électrique de courant ou de tension,
 - acquérir de façon synchrone lors de l'application simultanée de l'excitation mécanique et de l'excitation électrique, les mesures du déplacement dynamique, de la force dynamique et de la réponse électrique de l'échantillon de matériau (**2**), les mesures de la réponse électrique pouvant être une tension (**U**)
10 ou une intensité (**I**) correspondant respectivement à une excitation électrique en courant (**I**) ou en tension (**U**),
 - et traiter les mesures afin de déterminer les caractéristiques viscoélastiques et électriques de l'échantillon de matériau.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à traiter
15 les mesures afin d'établir les relations de phase et d'amplitude entre la force, le déplacement et l'impédance électrique de l'échantillon de matériau.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste :

- à soumettre l'échantillon de matériau à un courant continu ou respectivement à une tension continue,
20
 - à traiter les mesures de tension ou respectivement de courant de manière à déterminer au moins cinq paramètres, à savoir :
 - . l'amplitude A_1 et la phase δ_1 de la composante de fréquence égale à la fréquence de l'excitation mécanique,
 - . l'amplitude A_2 et la phase δ_2 de la composante de fréquence double de
25 la fréquence de l'excitation mécanique,
 - . la valeur moyenne de tension I_m ou respectivement de courant U_m ,
 - et à étudier l'évolution de ces paramètres en fonction de la température, du mode de sollicitation, de la fréquence et de l'amplitude de l'excitation mécanique pour identifier le comportement viscoélastique de l'échantillon de
30 matériau.

4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste :

- à soumettre l'échantillon de matériau à un courant alternatif ou respectivement une tension alternative de fréquence f_{el} , constituant une porteuse,
- à traiter les mesures de tension ou respectivement de courant de manière à déterminer au moins six paramètres, à savoir :

5 * pour l'enveloppe :

 . l'amplitude A_1 et la phase δ_1 de la composante de fréquence égale à la fréquence de l'excitation mécanique,

 . l'amplitude A_2 et la phase δ_2 de la composante de fréquence double de la fréquence de l'excitation mécanique,

10 . la valeur moyenne de tension U_m ou respectivement de courant I_m ,

 * pour la porteuse, la phase δ_{el} entre le signal électrique mesuré et la sollicitation électrique appliquée,

 - et à étudier l'évolution de ces paramètres en fonction de la température, du mode de sollicitation, de la fréquence et de l'amplitude de l'excitation mécanique pour identifier le comportement viscoélastique de l'échantillon de matériau.

5 - Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce qu'il consiste à traiter les mesures de tension ou respectivement de courant en vue de déterminer la dérive au cours du temps de ces mesures.

20 **6** - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre un échantillon de matériau de type faiblement ou non conducteur électriquement, à un courant alternatif ou respectivement à une tension alternative.

25 **7** - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il consiste à déterminer les caractéristiques viscoélastiques et électriques d'un échantillon de matériau (**2**) tel un matériau nanocomposite, un muscle artificiel, un matériau piézoélectrique ou semi-conducteur.

30 **8** - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il consiste à étudier l'effet du temps sur les propriétés viscoélastiques et électriques des matériaux, notamment des essais de fatigue, de relaxation de contrainte, de fluage, d'endommagement et de vieillissement environnementaux tels que la présence de solvants.

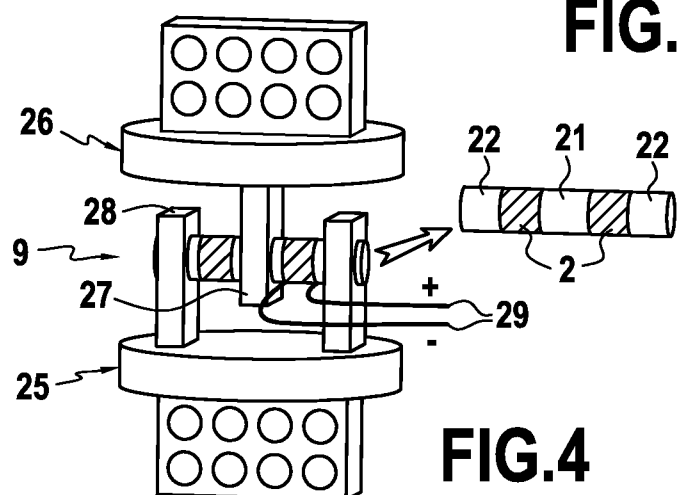
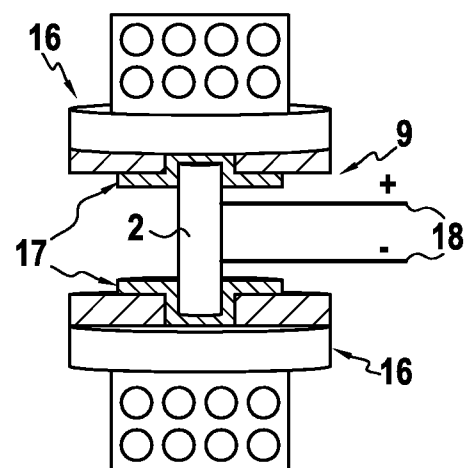
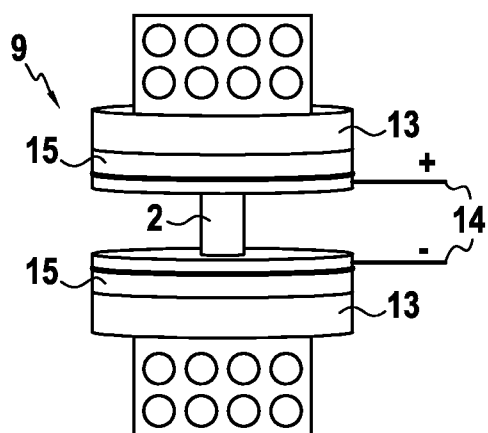
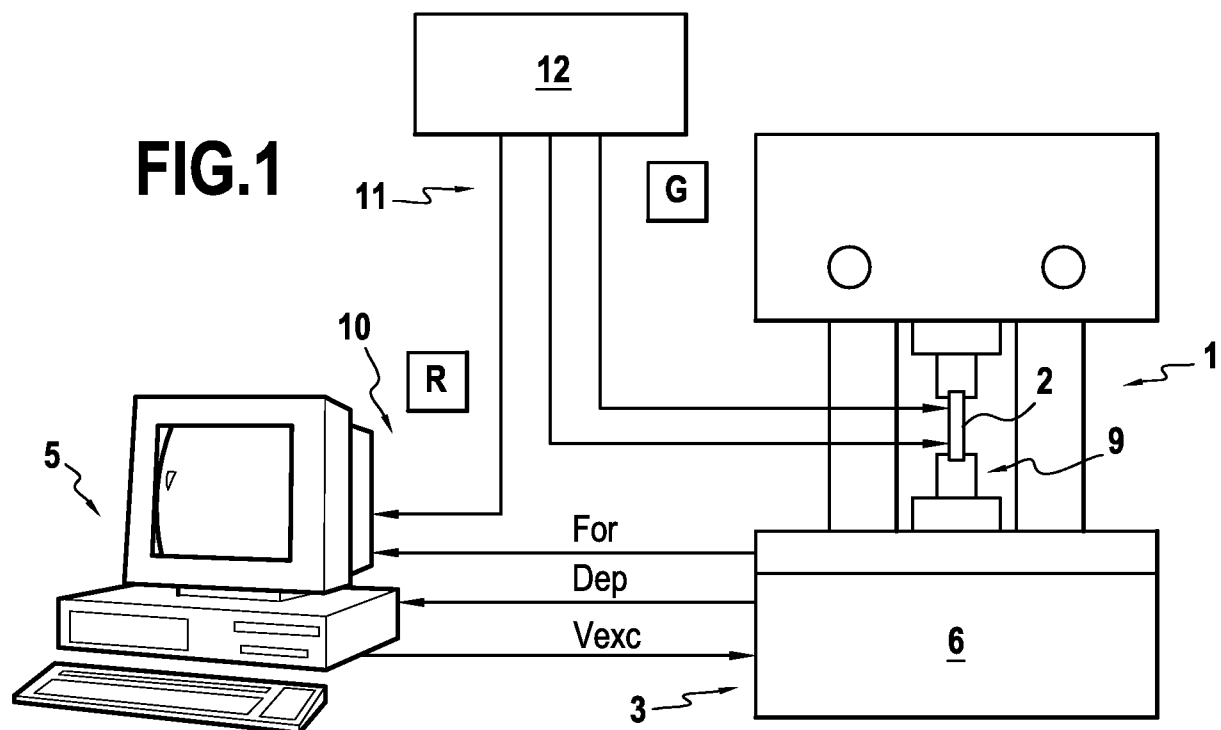
9 - Système pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques d'un échantillon de matériau **(2)**, caractérisé en ce qu'il comporte :

- des moyens **(6)** d'application d'une excitation mécanique dynamique à l'échantillon de matériau **(2)**, simultanément à une excitation électrique de courant ou de tension,
- des moyens **(11)** d'application d'une excitation électrique de courant ou de tension à l'échantillon de matériau **(2)** simultanément à une excitation mécanique dynamique, ces moyens **(11)** étant isolés électriquement des moyens **(6)** d'application d'une excitation mécanique,
- des moyens d'acquisition des mesures du déplacement dynamique de la force dynamique et de la réponse électrique appliquée de façon synchrone lors de l'application simultanée de l'excitation mécanique et de l'excitation électrique sur l'échantillon de matériau,
- et des moyens de traitement des mesures afin de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon de matériau.

10 - Système selon la revendication 9, caractérisé en ce que les moyens d'application d'une excitation mécanique **(6)** relèvent d'un mode de sollicitation en compression et en traction-compression et comportent notamment un porte-échantillon de matériau **(9)** sollicité mécaniquement et comportant deux plateaux **(13)** montés en regard à distance l'un de l'autre et pourvus chacun d'une électrode **(14)** isolée électriquement par rapport au plateau, l'échantillon de matériau **(2)** étant monté entre les électrodes **(14)** qui sont reliées aux moyens d'application de l'excitation électrique et aux moyens d'acquisition des mesures de courant ou de tension.

11 - Système selon la revendication 9, caractérisé en ce que les moyens d'application d'une excitation mécanique **(6)** relèvent d'un mode d'excitation en traction et comportent notamment un porte-échantillon de matériau **(9)** sollicité mécaniquement et comportant deux têtes **(16)** montées en regard à distance l'une de l'autre et pourvues chacune d'une pince **(17)** isolée électriquement par rapport à la tête, l'échantillon de matériau **(2)** étant maintenu par les pinces et pourvu d'électrodes **(18)** reliées aux moyens d'application de l'excitation électrique et aux moyens d'acquisition des mesures de courant ou de tension.

1/7



2/7

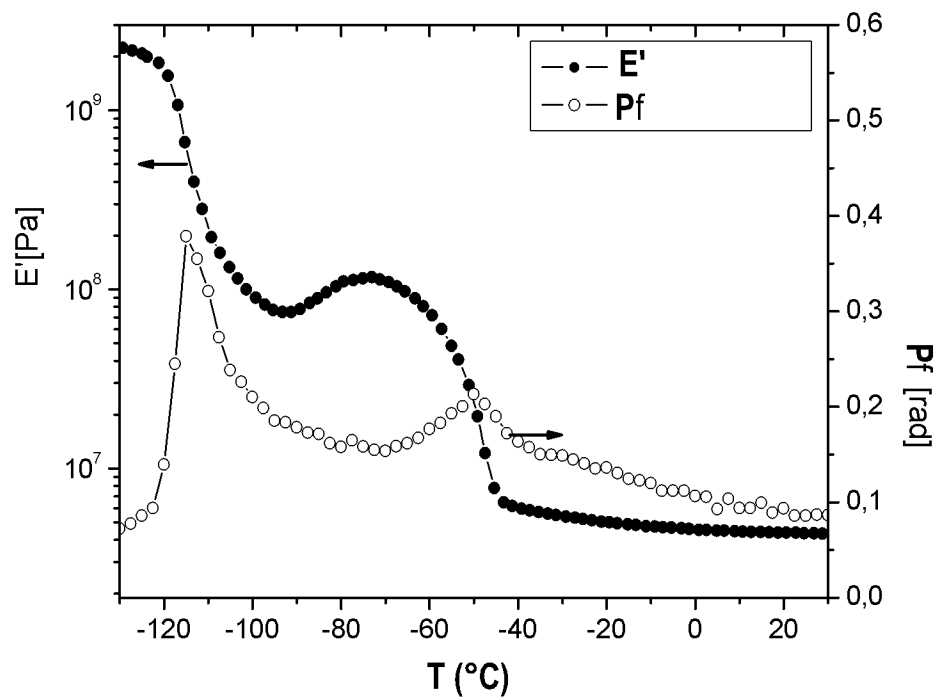


FIG.5

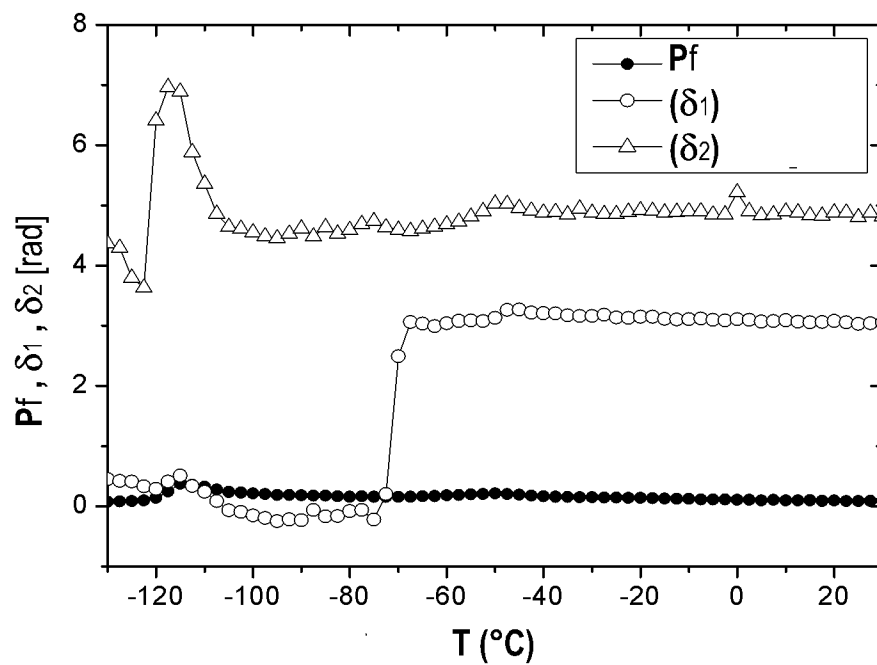


FIG.6

3/7

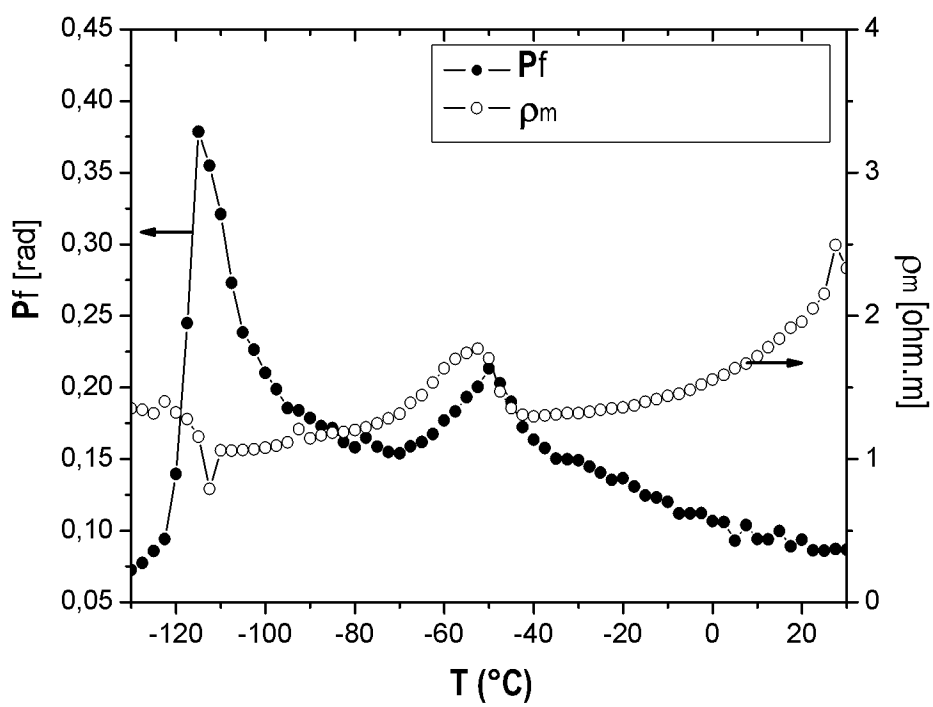


FIG.7

4/7

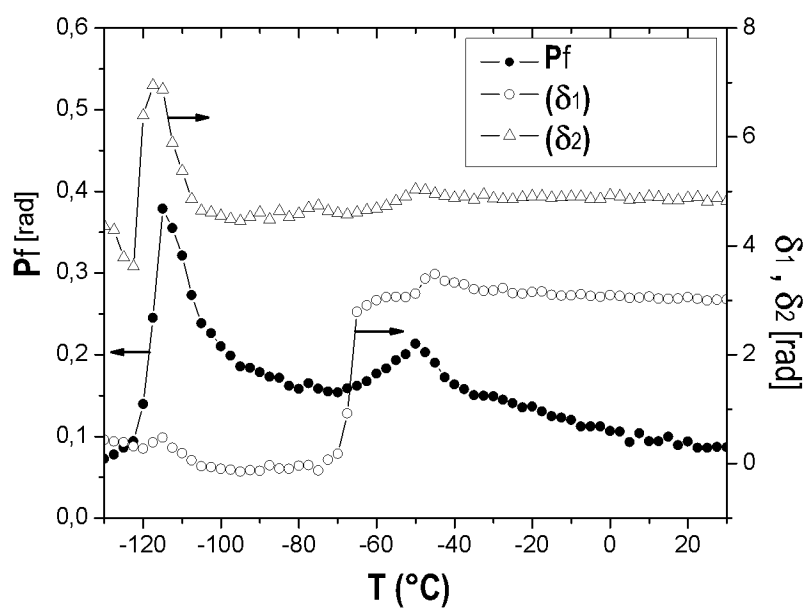
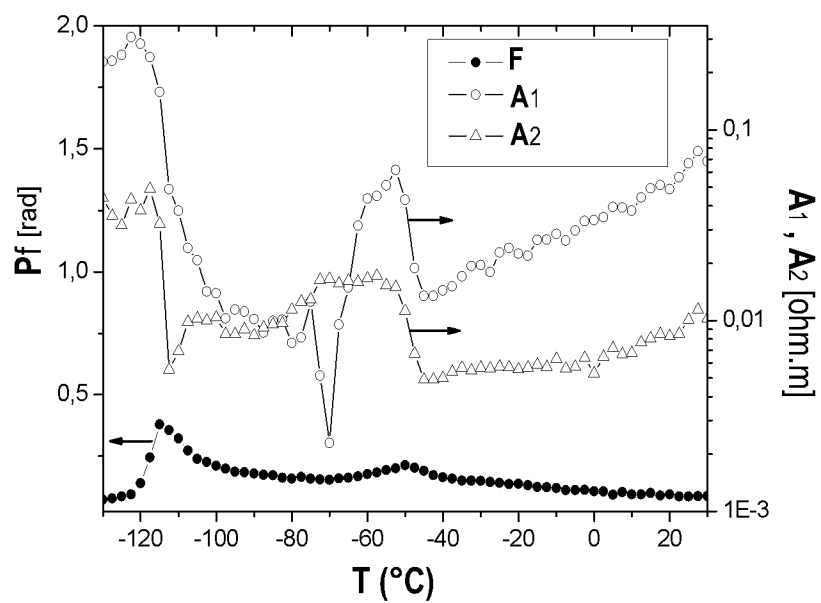


FIG.8



5/7

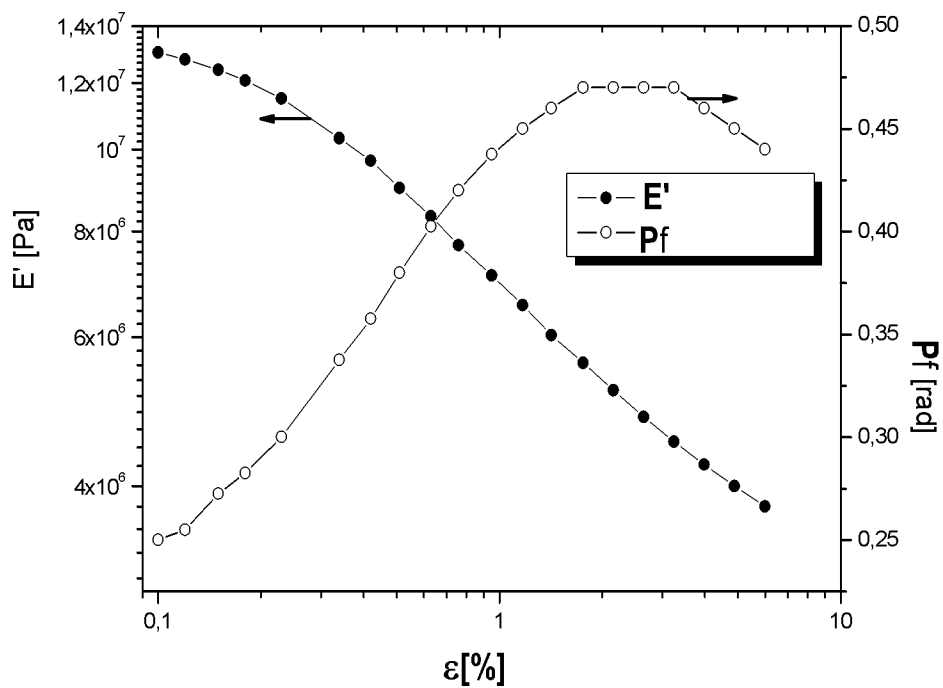


FIG.9

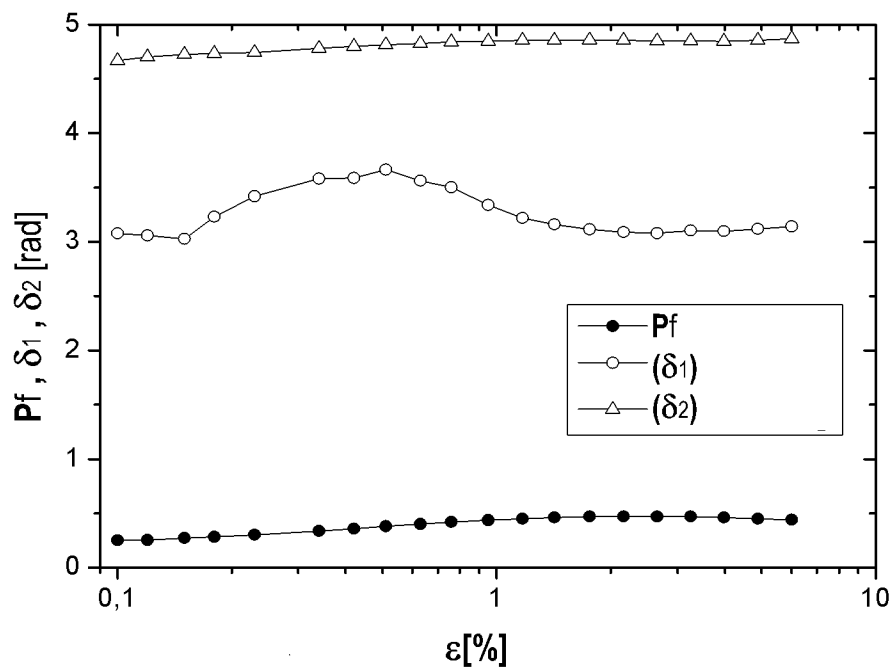


FIG.10

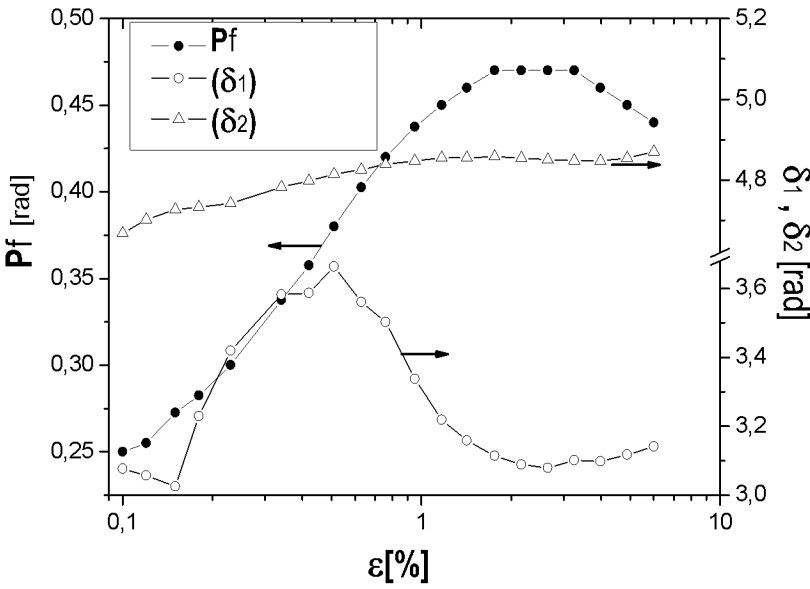
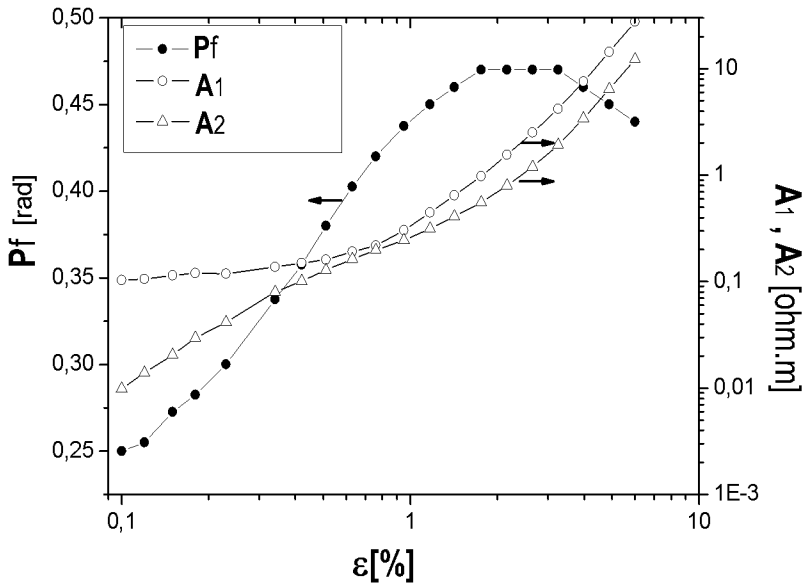


FIG.11



7/7

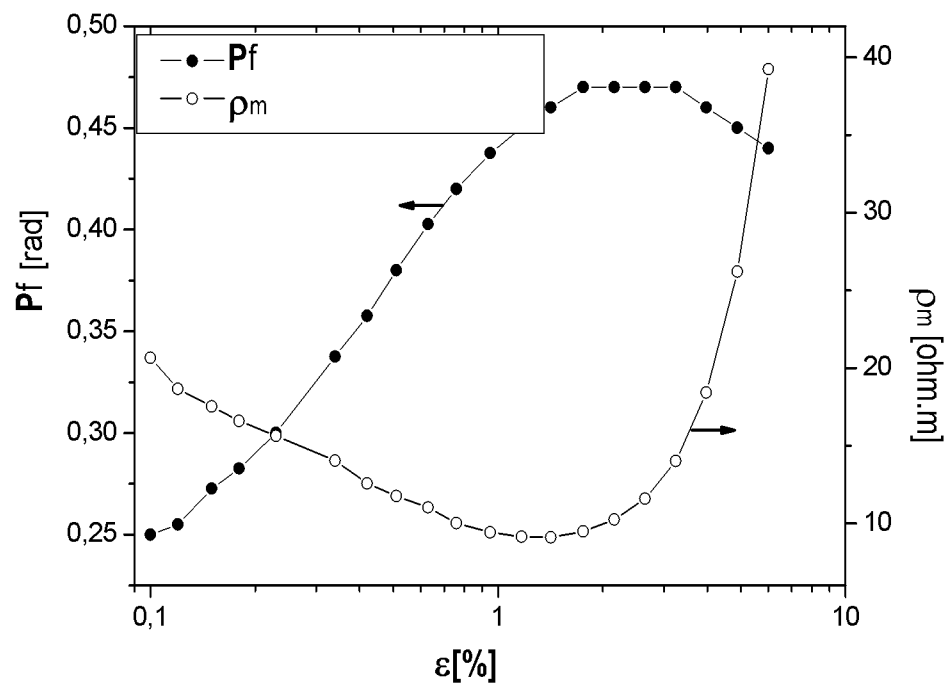


FIG.12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2008/052392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. G01N3/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	P. CONNOR ET AL.: "Electric field-induced viscoelastic changes in insulating polymer films" IEEE, 1998, pages 27-30, XP002488528 the whole document	1-11
X	M. KNITE ET AL.: "Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials" SENSOR AND ACTUATORS A, vol. 110, 2004, page 149, XP002488529 the whole document	1,5-11
Y		2-4
Y	US 6 386 045 B1 (NAKAMURA TOSHIHIKO [JP] ET AL) 14 May 2002 (2002-05-14) column 4, line 3 - column 6, line 65; figure 1	2-4
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 mai 2009

Date of mailing of the international search report

28/05/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cantalapiedra, Igor

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2008/052392

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 766 084 A (BRIDGESTONE CORP [JP]) 2 April 1997 (1997-04-02) column 11, lines 3-38; figure 1 -----	2-4
X	M. KNITE: "Effects of plasticizer and strain on the percolation threshold in polyisoprene-carbon nanocomposites: positron annihilation lifetime spectroscopy and electrical resistance measurements" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING C, vol. 26, 14 October 2005 (2005-10-14), pages 771-775, XP002488530 cited in the application page 772 - page 774 -----	1,9
A	EP 0 921 388 A (SEIKO INSTR INC [JP]) 9 June 1999 (1999-06-09) paragraphs [0010] - [0013] paragraphs [0015] - [0046]; figures 1-6 -----	1,9
A	US 5 182 950 A (TAKEDA HARUO [JP]) 2 February 1993 (1993-02-02) column 3, line 21 - column 6, line 18; figure 1 -----	1,9
A	US 2002/178795 A1 (ISOGAI HIROMICHI [JP] ET AL) 5 December 2002 (2002-12-05) the whole document -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2008/052392

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 6386045	B1	14-05-2002	DE	10047611 A1	19-04-2001
			JP	3939053 B2	27-06-2007
			JP	2001099778 A	13-04-2001
EP 0766084	A	02-04-1997	JP	8285753 A	01-11-1996
			WO	9531887 A2	30-11-1995
			US	5959215 A	28-09-1999
EP 0921388	A	09-06-1999	US	6205862 B1	27-03-2001
US 5182950	A	02-02-1993	JP	3018100 B2	13-03-2000
			JP	4164234 A	09-06-1992
US 2002178795	A1	05-12-2002	JP	2002357520 A	13-12-2002
			KR	20020092163 A	11-12-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°

PCT/FR2008/052392

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. G01N3/32

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

 Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

 Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
 EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	P. CONNOR ET AL.: "Electric field-induced viscoelastic changes in insulating polymer films" IEEE, 1998, pages 27-30, XP002488528 le document en entier	1-11
X	M. KNITE ET AL.: "Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials" SENSOR AND ACTUATORS A, vol. 110, 2004, page 149, XP002488529 le document en entier	1,5-11
Y		2-4
Y	US 6 386 045 B1 (NAKAMURA TOSHIHIKO [JP] ET AL) 14 mai 2002 (2002-05-14) colonne 4, ligne 3 - colonne 6, ligne 65; figure 1	2-4
	----- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 mai 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/05/2009

 Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cantalapiedra, Igor

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/052392

C(sulte). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 766 084 A (BRIDGESTONE CORP [JP]) 2 avril 1997 (1997-04-02) colonne 11, ligne 3-38; figure 1	2-4
X	M. KNITE: "Effects of plasticizer and strain on the percolation threshold in polyisoprene-carbon nanocomposites: positron annihilation lifetime spectroscopy and electrical resistance measurements" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING C, vol. 26, 14 octobre 2005 (2005-10-14), pages 771-775, XP002488530 cité dans la demande page 772 - page 774	1,9
A	EP 0 921 388 A (SEIKO INSTR INC [JP]) 9 juin 1999 (1999-06-09) alinéas [0010] - [0013] alinéas [0015] - [0046]; figures 1-6	1,9
A	US 5 182 950 A (TAKEDA HARUO [JP]) 2 février 1993 (1993-02-02) colonne 3, ligne 21 - colonne 6, ligne 18; figure 1	1,9
A	US 2002/178795 A1 (ISOGAI HIROMICHI [JP] ET AL) 5 décembre 2002 (2002-12-05) le document en entier	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/052392

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6386045	B1	14-05-2002	DE	10047611 A1	19-04-2001
			JP	3939053 B2	27-06-2007
			JP	2001099778 A	13-04-2001
EP 0766084	A	02-04-1997	JP	8285753 A	01-11-1996
			WO	9531887 A2	30-11-1995
			US	5959215 A	28-09-1999
EP 0921388	A	09-06-1999	US	6205862 B1	27-03-2001
US 5182950	A	02-02-1993	JP	3018100 B2	13-03-2000
			JP	4164234 A	09-06-1992
US 2002178795	A1	05-12-2002	JP	2002357520 A	13-12-2002
			KR	20020092163 A	11-12-2002