



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

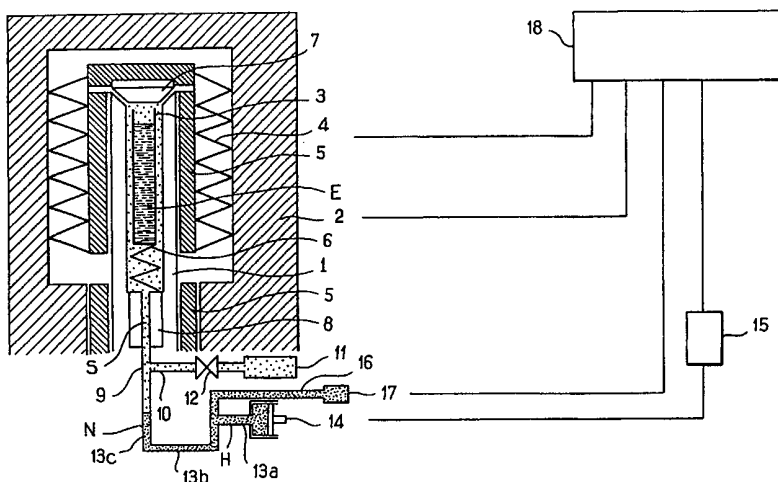
<p>(51) Classification internationale des brevets ⁶ : G01N 25/12, 25/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 99/28731 (43) Date de publication internationale: 10 juin 1999 (10.06.99)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02612 (22) Date de dépôt international: 3 décembre 1998 (03.12.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/15221 3 décembre 1997 (03.12.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): RANDZIO, Stanislaw, L. [PL/PL]; ul. Plutonowych 16, PL-04-404 Varsovie (PL). GROLIER, Jean-Pierre, E. [FR/FR]; 110, boulevard Lavoisier, F-63000 Clermont-Ferrand (FR). (74) Mandataires: MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet Regimbeau, 26, avenue Kléber, F-75116 Paris (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR STUDYING THE EFFECT OF A SUPERCRITICAL FLUID ON THE TRANSITION OF A MATERIAL FROM ONE CONDENSED PHASE TO THE OTHER AND THEIR APPLICATION IN THE CASE OF A POLYMER MATERIAL

(54) Titre: PROCÉDE ET DISPOSITIF POUR L'ETUDE DE L'EFFET D'UN FLUIDE SUPERCRITIQUE SUR LA TRANSITION D'UN MATERIAU DE L'UNE A L'AUTRE DE DEUX PHASES CONDENSEES ET LEUR APPLICATION AU CAS D'UN MATERIAU POLYMERE

(57) Abstract

The invention concerns the study of the effect of a supercritical fluid on the transitions of a material, which consists in varying continuously or by stages according to a predetermined programme, a first parameter value selected among the supercritical fluid pressure, the temperature of a cell containing the material sample and said sample volume, while maintaining a second of said parameters at a value selected, so as to induce the transition; and in recording the variation of the first parameter, that of the third parameter and the heat flow rate in the cell; in comparing said recordings with those obtained by replacing the supercritical fluid with a neutral fluid. The figure shows a diagram of the device for carrying out said study. The invention is in particular useful for studying a polymer material transitions.



(57) Abrégé

L'invention concerne l'étude de l'effet d'un fluide supercritique sur les transitions d'un matériau. On fait varier de façon continue ou par paliers selon un programme déterminé, la valeur d'un premier paramètre choisi parmi la pression d'un fluide supercritique, la température d'une cellule qui contient l'échantillon du matériau et le volume de cet échantillon, tout en maintenant un deuxième desdits paramètres à une valeur choisie, de façon à induire la transition, et on enregistre la variation du premier paramètre, celle du troisième paramètre et les variations du flux thermique dans la cellule. On compare ces enregistrements avec ceux obtenus en remplaçant le fluide supercritique par un fluide neutre. La figure montre le schéma d'un dispositif permettant de réaliser cette étude. L'invention s'applique notamment à l'étude des transitions d'un matériau polymère.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

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

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

PROCÉDÉ ET DISPOSITIF POUR L'ÉTUDE DE L'EFFET D'UN FLUIDE SUPER-CRITIQUE SUR LA TRANSITION D'UN MATÉRIAU DE L'UNE À L'AUTRE DE DEUX PHASES CONDENSÉES ET LEUR APPLICATION AU CAS D'UN MATÉRIAU POLYMÈRE

5 La présente invention concerne un procédé et un dispositif pour l'étude de l'effet d'un fluide supercritique sur la transition d'un matériau de l'une à l'autre de deux phases condensées et leur application au cas d'un matériau polymère.

10 Les fluides supercritiques, qui ne sont ni des gaz ni des liquides et qui peuvent être comprimés progressivement d'une basse densité à une densité élevée, présentent une importance croissante comme solvants et milieux réactionnels, notamment dans l'industrie chimique, dans l'industrie pharmaceutique et dans l'industrie alimentaire.

15 Un exemple d'application de ces fluides dans l'industrie chimique est notamment celui des polymères, dont les fluides supercritiques permettent de contrôler le poids moléculaire et la morphologie, aboutissant à des produits modifiés nouveaux.

20 De telles modifications sont souvent réalisées par absorption de gaz comprimés ou par recristallisation à partir de solutions préparées avec différents solvants liquides.

25 Dans le cas des modifications avec absorption de gaz la substance semi-cristalline devient plus plastique et, par exemple, sa transition vitreuse peut être abaissée de plusieurs dizaines de degrés. Le défaut principal d'une telle technique est que cette propriété est pratiquement observée seulement quand la substance modifiée se trouve en présence de gaz comprimés. Cela limite beaucoup l'utilisation de cette technique.

35 Dans le cas de modifications par recristallisation à partir d'une solution liquide, la morphologie de la phase condensée peut être changée, mais il est bien souvent difficile de trouver des solvants liquides appropriés. Cette technique est donc pratiquement limitée aux systèmes

pour lesquels les solubilités sont bien connues. En plus, la phase condensée modifiée doit être convenablement séchée et cela est un désavantage, surtout du point de vue énergétique.

5 Si la littérature scientifique rapporte aussi des expérimentations diverses impliquant un fluide supercritique sur des matériaux particuliers dans des conditions spécifiques, il apparaît par contre qu'il n'existe pas jusqu'à présent de dispositif permettant
10 l'étude complète de l'effet d'un fluide supercritique sur la transition d'un matériau quelconque de l'une à l'autre de deux phases condensées, par la maîtrise de tous les paramètres significatifs.

La présente invention a pour objet un procédé et un
15 dispositif permettant notamment l'étude de la modification de la morphologie d'une substance uniquement par fusion et recristallisation de la substance ou simplement par sa solidification à partir de l'état fluide ou liquide sous la pression (à saturation) d'un fluide supercritique dans des
20 conditions isothermes ou isobares bien définies.

De façon typique, la gamme de pression peut aller au moins jusqu'à 400 MPa et la gamme de température peut couvrir au moins l'intervalle 220-570K.

Le dispositif qui permet l'étude de l'effet d'un fluide
25 supercritique sur la transition d'un matériau de l'une à l'autre des deux phases condensées, comprend selon l'invention :

- une cellule (1) apte à contenir un échantillon du matériau à étudier et à supporter les pressions et
30 températures mises en jeu dans l'étude ;
- une source de fluide supercritique et une canalisation reliant cette source à l'intérieur de la cellule pour l'introduction contrôlée de ce

fluide dans la cellule en sorte qu'il soit au contact de l'échantillon de commande ;

- 5 - des moyens pour faire varier, de façon continue ou par paliers, selon un programme déterminé, la valeur d'un premier paramètre choisi par la pression (P) du fluide supercritique, la température (T) de la cellule et le volume (V) de l'échantillon dans la cellule, tout en maintenant un deuxième desdits paramètres à une valeur choisie, de façon à induire la transition d'enregistrement ;
- 10 - des moyens pour enregistrer la variation au premier paramètre, la variation du troisième paramètre et les variations (ΔH) du flux thermique dans la cellule ;
- 15 - des moyens pour effectuer des enregistrements analogues dans des conditions similaires avec un fluide neutre au lieu du fluide supercritique.

Dans des modes de réalisations préférés, le dispositif de l'invention présente encore une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- 20 - la cellule contient une ampoule ouverte qui reçoit l'échantillon
- l'ampoule est à paroi souple
- le dispositif comporte une pompe haute pression dont le piston est actionné par un moteur pas à pas, des moyens pour transmettre la pression exercée par cette pompe au fluide supercritique et des moyens pour commander le moteur pas à pas et pour enregistrer les variations du nombre de pas du moteur.
- 25
- 30 - un conduit relie la sortie de pression de la pompe à ladite canalisation et contient le fluide neutre en sorte que la pression de la pompe soit transmise au fluide supercritique par le fluide neutre,

- ledit conduit comporte à la sortie de la pompe une partie de conduit située en amont du fluide neutre contenu dans le conduit et qui contient un fluide hydraulique.
- 5 - ledit conduit aboutit également dans une autre cellule identique à ladite cellule en sorte que le liquide neutre soit introduit dans cette cellule.
- la cellule ou chaque cellule est placée dans un détecteur calorimétrique entouré d'un thermostat.
- 10 - une centrale de commande et d'enregistrement est reliée au thermostat, au détecteur calorimétrique, au moteur pas à pas et à un capteur de pression qui reçoit la pression exercée par la pompe.

L'invention a également pour objet un procédé pour
15 l'étude de l'effet d'un fluide supercritique sur la transition d'un matériau de l'une à l'autre de deux phases condensées, dans lequel :

- on introduit un échantillon du matériau et le fluide supercritique dans une cellule en sorte que le fluide
20 soit au contact de l'échantillon ;
- on induit la transition en faisant varier, de façon continue ou par paliers, selon un programme déterminé, la valeur d'un premier paramètre choisi par la pression (P) du fluide, la température (T) de la
25 cellule et le volume (V) de l'échantillon dans la cellule, tout en maintenant un deuxième desdits paramètres à une valeur choisie;
- on enregistre la variation du premier paramètre, la variation du troisième paramètre et la variation du
30 flux thermique dans la cellule ;
- on recommence les opérations précédentes avec le même paramètre programmé et la même valeur choisie mais en utilisant un fluide neutre à la place du fluide

supercritique, en mettant ou non le fluide neutre au contact de l'échantillon selon le cas ;

- et on compare les résultats obtenus avec les deux fluides pour évaluer l'effet du fluide supercritique sur les conditions de la transition.

Dans des modes de réalisation préférés, le procédé de l'invention présente encore une ou plusieurs des caractéristiques suivantes:

- on utilise un fluide supercritique choisi parmi le gaz carbonique, l'azote, le méthane, l'éthane, le propane ou leurs mélanges ou tout autre fluide susceptible d'être amené à l'état supercritique.
- on utilise le mercure comme fluide neutre.
- on transmet au fluide supercritique la pression d'un fluide hydraulique actionné par un piston.
- on réalise cette transmission au moyen du fluide neutre.
- on utilise ledit fluide hydraulique pour pousser le fluide neutre jusque dans la cellule.
- on déplace ledit piston par l'action d'un moteur pas à pas pour créer ladite pression et on compte le nombre de pas du moteur nécessaire pour maintenir la pression à une valeur choisie de façon à déterminer la variation du volume de l'échantillon dans la cellule pendant la transition.
- on réalise les étapes suivantes : a) introduction du fluide supercritique dans la cellule expérimentale sous la pression nécessaire pour faire travailler une pompe haute pression ; b) compression du fluide supercritique par la pompe haute pression jusqu'à la pression désirée ; c) initiation isobare de la fusion du matériau par augmentation contrôlée de la température et enregistrement simultané des

changements du volume et du flux de chaleur ; d) initiation isobare de la cristallisation isobare du matériau par abaissement contrôlé de la température et enregistrement simultané des changements du volume et du flux de chaleur.

5 - on réalise les étapes suivantes: a) introduction du fluide supercritique dans la cellule expérimentale contenant le matériau sous la pression nécessaire pour faire travailler la pompe haute pression; b) 10 compression du fluide supercritique par la pompe haute pression jusqu'à la pression désirée, c) initiation isotherme de la fusion de la substance par abaissement contrôlé de la pression et enregistrement simultané des changements du volume et du flux de chaleur; d) 15 cristallisation isotherme du matériau par augmentation contrôlée de la pression et enregistrement simultané des changements du volume et du flux de chaleur.

20 - on modifie ledit matériau se trouvant à l'état fluide ou liquide en abaissant sa température sous la pression contrôlée du fluide supercritique.

Parmi les applications de l'invention, on citera notamment l'étude des matériaux polymères, en particulier 25 pour déterminer quand la solution polymère/fluide supercritique est dans un état d'équilibre et quand cette solution devient saturée.

Dans des réalisations particulières :

30 - on induit la transition du polymère en faisant varier la température à pression constante.
- dans les mêmes conditions de pression, on réalise un échauffement lent pour obtenir un système homogène polymère/gaz supercritique saturé puis un

refroidissement lent pour faire condenser une phase micro-mousse ou nano-mousse, tout en enregistrant tous les paramètres (P,T, ΔH et ΔV) des transitions observées.

- 5 - on induit la transition du polymère en faisant varier la pression à température constante.
- dans les mêmes conditions de pression, on réalise un échauffement lent pour obtenir un système homogène polymère /gaz supercritique saturé puis une
- 10 compression lente pour faire condenser une phase micro-mousse ou nano-mousse, tout en enregistrant tous les paramètres (P,T, ΔH et ΔV) des transitions observées.
- la forme stable du thermogramme, qui ne change pas au
- 15 cours des transitions successives sous l'atmosphère du gaz supercritique, est l'indicateur de la fin de la formation de la nouvelle phase micro-mousse ou nano-mousse.

La description qui va suivre en regard du dessin annexé, 20 donné à titre d'exemple non limitatif, fera bien comprendre comment l'invention peut être réalisée, les particularités qui ressortent tant du texte que du dessin faisant, bien entendu, partie de ladite invention.

- La figure 1 montre le schéma d'un dispositif pour les 25 modifications et l'étude des propriétés de phases condensées ;
- les figures 2 et 3 sont des thermogrammes calorimétriques enregistrés dans le cas d'un polyéthylène moyenne densité traité avec du méthane supercritique ou traité avec un fluide neutre, 30 respectivement sous des pressions de méthane de 50 et de 100 MPa ;

- la figure 4 montre la variation de la capacité thermique en fonction de la température, à pression ambiante, respectivement pour un échantillon de polyéthylène moyenne densité traité et un échantillon non traité, et
- la figure 5 est un schéma d'une variante du dispositif de l'invention.

La figure 1 est un schéma d'un dispositif selon l'invention sur lequel on a représenté une cellule 1 constituée d'un tube en acier capable de résister à des pressions et à des températures élevées, placée dans un thermostat 2 et qui contient une ampoule 3 en verre, en acier ou en tout autre matériau adéquat apte à recevoir l'échantillon E à étudier. Entre le thermostat 2 et la cellule 1 sont placés un détecteur calorimétrique 4 et un échangeur de chaleur 5.

L'ampoule 3 est ouverte en partie haute et repose dans la cellule sur un ressort 6. La cellule 1 est fermée en partie haute par un bouchon 7 et communique en partie basse par un raccord 8 avec une canalisation 9 constituée par un tube capillaire en acier.

La canalisation 9 est raccordée d'une part par une branche 10 avec une source 11 de fluide supercritique sous contrôle d'une vanne 12, et, d'autre part, par une branche 13a, 13b, 13c située en amont de la jonction des canalisations 9 et 10 à la sortie d'une pompe 14 de type seringue dont le piston est commandé par un moteur pas à pas 15.

Le fluide supercritique S contenu dans la canalisation 9 reçoit la pression de la pompe 14 par l'intermédiaire d'un fluide neutre N contenue dans la canalisation 13b, 13c et d'un fluide hydraulique H contenu dans la canalisation 13a et actionné par le piston de la pompe.

Une canalisation 16 transmet la pression du fluide hydraulique à un capteur de pression 17.

Un contrôleur logique 18, relié au détecteur calorimétrique 4, au thermostat 2, au moteur pas à pas 15 et au capteur de pression 17, gère le fonctionnement du dispositif en fonction du programme que l'opérateur s'est fixé et fournit les enregistrements requis.

Ce contrôleur contrôle la pression et la température du thermostat, il enregistre le flux de chaleur par l'intermédiaire du détecteur calorimétrique 4 et il enregistre les changements de volume en comptant le nombre de pas du moteur 15.

Ce dispositif permet de faire varier n'importe lequel des trois paramètres P, V, T, par paliers ou en continu l'un des deux autres paramètres, étant maintenu constant, les changements de flux thermique dus à la variation du paramètre variable et la variation du troisième paramètre non maintenu constant étant enregistrés.

Quand on veut effectuer des mesures avec le fluide neutre, on interrompt l'arrivée du fluide supercritique et on introduit le liquide neutre jusque dans la cellule pour chasser le fluide supercritique subsistant et le remplacer par le fluide neutre.

25 EXEMPLE :

On introduit dans l'ampoule un échantillon de polyéthylène de densité moyenne (MDPE, densité 938 kg/m³)

On lave l'ampoule placée dans la cellule avec du méthane supercritique (SCM) pendant quelques minutes et on ferme la cellule. On comprime le SCM sur le polymère à une pression initiale de 25-30 MPa.

On enregistre à pression constante la variation du flux thermique en fonction de la température.

Les figures 2 et 3 montrent les thermogrammes ainsi obtenus, respectivement à une pression de 50 MPa et à une
5 pression de 100 MPa, en présence de SCM ou en remplaçant le SCM par du mercure. Le mercure n'affectant pas le polyéthylène, les thermogrammes correspondants sont pris comme références (« original »).

Les courbes « SCM-initial » ont été obtenues durant le
10 premier chauffage et refroidissement d'un échantillon vierge sous SCM comprimé. Les courbes « SCM-final » ont été obtenues après que l'échantillon a été fondu et recristallisé plusieurs fois sous SCM comprimé.

La comparaison de ces thermogrammes (formes et
15 grandeurs) avec les thermogrammes originaux montrent que l'interaction du polyéthylène avec le fluide supercritique a un effet sur la fusion ainsi que sur la cristallisation.

On répète les fusions et les cristallisations jusqu'à ce que les thermogrammes ne changent plus. On constate que
20 la texture de l'échantillon est devenue similaire à celle du polytétrafluoroéthylène, c'est à dire opaque et de couleur blanche. La densité a chuté de 938 kg/m³ à environ 600 kg/m³. On constate que l'échantillon modifié est beaucoup plus homogène qu'initialement.

25 La figure 4 montre que les courbes de capacité thermique du MDPE modifié ont des transitions plus aiguës que celles du MDPE d'origine.

Les propriétés modifiées sont stables et ne changent pas à pression et température ambiantes, mais les
30 modifications disparaissent sous l'effet d'une fusion et recristallisation à la pression atmosphérique.

Le dispositif de la figure 1 est susceptible d'être modifié. La figure 5 montre par exemple une variante de

dispositif dans laquelle deux cellules 1, 1' sont prévues, respectivement pour recevoir l'échantillon à étudier et le fluide supercritique et pour recevoir un échantillon et le fluide neutre par une canalisation 13d.

5 Les mêmes références, avec ou sans exposant prime, désignent des moyens correspondants sur les figures 1 et 5.

On décrira ci-après le fonctionnement du dispositif de la figure 5 en prenant comme exemple les modifications de la morphologie d'un polyéthylène semicristallin par
10 augmentation et abaissement linéaires de la température sous la pression constante contrôlée du méthane supercritique ou par abaissement et augmentation linéaires de la pression du méthane supercritique à température constante.

15 On introduit un échantillon de la substance à modifier, dans l'exemple d'application - du polyéthylène de moyenne densité-, dans l'ampoule de la cellule 1, la cellule de référence 1' étant cette fois isolée du système hydraulique et servant seulement de témoin thermique connu.

20 On lave l'échantillon sous écoulement du méthane à température ambiante pour purger les impuretés. Ensuite, on ferme la cellule expérimentale, on l'introduit dans le détecteur calorimétrique se trouvant dans le thermostat et on introduit et on comprime le fluide jusqu'à la pression
25 initiale nécessaire pour faire travailler la pompe haute pression 15.

On procède ensuite selon le mode opératoire choisi: isobare ou isotherme.

Dans le cas du mode isobare réalisé avec le concours du
30 contrôleur logique 18 on comprime le système étudié par la pompe haute pression 14 jusqu'à la pression désirée. Après établissement de l'équilibre thermique et mécanique, la température est programmée avec une très faible vitesse

constante, la pression étant maintenue constante, et on enregistre le thermogramme calorimétrique ainsi que le nombre de pas du moteur utilisés pour compenser le changement du volume pendant l'échauffement. Après la fin
5 du changement de phase, observé surtout sur le thermogramme calorimétrique, on arrête l'échauffement et on commence le refroidissement avec la même vitesse de programmation de la température.

Les premiers thermogrammes aussi bien de fusion que de
10 solidification contiennent les effets thermiques de changements de phase et les effets de l'interaction du gaz supercritique avec la substance modifiée. On continue donc les procédures d'échauffement et de refroidissement jusqu'à ce que les thermogrammes aient la forme stable. Cette forme
15 stable peut être d'ailleurs facilement comparée avec la forme des thermogrammes respectifs obtenus pour la même substance avec les mêmes procédures, mais avec le gaz supercritique remplacé par un fluide neutre, par exemple du mercure. On peut réaliser ce remplacement en fermant la
20 vanne 12 et en plaçant un échantillon vierge dans la cellule 1 ; le fluide hydraulique neutre (mercure) est ensuite amené vers le haut jusqu'à l'extrémité supérieure de cette cellule à l'aide de la pompe 14, après quoi la cellule est fermée avec le polymère plongé dans le mercure.

25 Il est tout aussi possible de réaliser cette comparaison dans une seule expérience où la cellule expérimentale 1 aussi bien que la cellule de référence 1' contiennent les échantillons du même polymère, mais la cellule 1 étant comprimée avec du gaz supercritique et la
30 cellule de référence, 1' comprimée avec du mercure.

Dans le cas du mode isotherme réalisé avec le concours du contrôleur logique 18 on comprime le système étudié par la pompe haute pression jusqu'à la plus haute pression

désirée et on élève la température jusqu'à la valeur choisie. Après avoir atteint l'équilibre thermique et mécanique, on réduit la pression avec une très faible vitesse constante, la température étant maintenue
5 constante, et on enregistre le thermogramme calorimétrique ainsi que le nombre de pas du moteur utilisés pour compenser le changement du volume au cours de la décompression programmée. Après la fin du changement de phase, observé surtout sur le thermogramme calorimétrique,
10 on arrête la décompression et on commence la compression avec la même vitesse de programmation de la pression au moins jusqu'à la fin de la solidification isotherme.

Les premiers thermogrammes aussi bien de fusion que de solidification contiennent les effets thermiques de
15 changements de phase et les effets de l'interaction du gaz supercritique avec la substance modifiée. On continue donc les procédures de décompression et de compression jusqu'à ce que les thermogrammes aient la forme stable. Cette forme stable peut être d'ailleurs facilement comparée avec la
20 forme de thermogrammes respectifs obtenus pour la même substance avec les mêmes procédures, mais avec le gaz supercritique remplacé par un fluide neutre, p.ex. du mercure ; ce remplacement est réalisé de la même façon que dans le mode isobare décrit au-dessus.

25 L'analyse détaillée de résultats obtenus fournit les paramètres thermodynamiques des changements de phase étudiés: pressions, entropies et volumes, aussi bien pour la substance étudiée vierge sous la pression d'un fluide neutre tel que le mercure que pour la substance modifiée
30 sous la pression du gaz supercritique. La réalisation de telles comparaisons aussi bien dans les conditions isothermes que isobares n'est pas possible avec les procédés et les dispositifs actuellement connus.

Il va de soi que des modifications peuvent être
apportées aux modes de réalisation qui viennent d'être
décrits, notamment par substitution de moyens techniques
équivalents, sans que l'on sorte pour cela de la portée de
5 la présente invention.

REVENDICATIONS

- 5 1/ Dispositif pour l'étude de l'effet d'un fluide
supercritique sur la transition d'un matériau de l'une à
l'autre des deux phases condensées, qui comprend :
- 10 - une cellule (1) apte à contenir un échantillon du
matériau à étudier et à supporter les pressions et
températures mises en jeu dans l'étude ;
 - 15 - une source (11) de fluide supercritique (S) et une
canalisation (9, 10) reliant cette source à
l'intérieur de la cellule pour l'introduction
contrôlée de ce fluide dans la cellule en sorte
qu'il soit au contact de l'échantillon ;
 - 20 - des moyens (2-5, 9-18) pour faire varier, de façon
continue ou par paliers, selon un programme
déterminé, la valeur d'un premier paramètre choisi
parmi la pression (P) du fluide supercritique, la
température (T) de la cellule et le volume (V) de
l'échantillon dans la cellule, tout en maintenant un
deuxième desdits paramètres à une valeur choisie, de
façon à induire la transition ;
 - 25 - des moyens (2-5, 9-18) pour enregistrer la variation
du premier paramètre, la variation du troisième
paramètre et les variations (ΔH) du flux thermique
dans la cellule ;
 - 30 - des moyens (18) pour effectuer des enregistrements
analogues dans des conditions similaires avec un
fluide neutre au lieu du fluide supercritique.

2/ Dispositif selon la revendication 1 et qui comprend une ampoule (3), éventuellement à paroi souple, pour contenir l'échantillon dans la cellule.

3/ Dispositif selon l'une des revendications 1 et 2 et
5 qui comprend une pompe haute pression (14) dont le piston est actionné par un moteur pas à pas (15), des moyens (13,N) pour transmettre la pression exercée par cette pompe au fluide supercritique, et des moyens (18) pour commander
10 le moteur pas à pas et pour enregistrer les variations du nombre de pas du moteur.

4/ Dispositif selon la revendication 3 et qui comprend un conduit (13a, 13b, 13c) reliant la sortie de pression de la pompe (14) à ladite canalisation (9) et contenant le fluide neutre (N).

5/ Dispositif selon la revendication 5, dans lequel
15 ledit conduit comporte une branche (13d) qui aboutit dans une autre cellule (1') identique à ladite cellule en sorte que le liquide neutre soit introduit dans cette autre cellule.

6/ Dispositif selon la revendication 4 ou 5, dans
20 lequel ledit conduit comporte à la sortie de la pompe une partie de conduit (13a) située en amont du fluide neutre contenu dans le conduit et qui contient un fluide hydraulique (H).

7/ Dispositif selon l'une des revendications 1 à 6,
25 dans lequel la cellule (1) ou chaque cellule (1, 1') est placée dans un détecteur calorimétrique (4 ; 4') entouré d'un thermostat (2).

8/ Dispositif selon l'une des revendications 4 à 7 et
30 qui comprend une centrale de commande et d'enregistrement (18) reliée au thermostat (2), aux détecteurs calorimétriques (4, 4'), au moteur pas à pas (15) et à un

capteur de pression (17) qui reçoit la pression exercée par la pompe (14).

9/ Procédé pour étudier l'effet d'un fluide supercritique sur la transition d'un matériau de l'une à l'autre de deux phases condensées, dans lequel :

- on introduit un échantillon du matériau et le fluide supercritique dans une cellule en sorte que le fluide soit au contact de l'échantillon ;
- on induit la transition en faisant varier, de façon continue ou par paliers, selon un programme déterminé, la valeur d'un premier paramètre choisi par la pression (P) du fluide, la température (T) de la cellule et le volume (V) de l'échantillon dans la cellule, tout en maintenant un deuxième desdits paramètres à une valeur choisie;
- on enregistre la variation du premier paramètre, la variation du troisième paramètre et la variation du flux thermique dans la cellule ;
- on recommence les opérations précédentes avec le même paramètre programmé et la même valeur choisie mais en utilisant un fluide neutre à la place du fluide supercritique, en mettant ou non le fluide neutre au contact de l'échantillon selon le cas ;
- et on compare les résultats obtenus avec les deux fluides pour évaluer l'effet du fluide supercritique sur les conditions de la transition.

10/ Procédé selon la revendication 9, dans lequel on utilise un fluide supercritique choisi parmi le gaz carbonique, l'azote, le méthane, l'éthane, le propane ou leurs mélanges et les autres fluides capables d'être amenés à l'état supercritique.

11/ Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, dans lequel on utilise le mercure comme fluide neutre.

12/ Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, lequel on transmet au fluide supercritique la pression d'un fluide hydraulique actionné par un piston.

13/ Procédé selon la revendication 11, dans lequel on réalise cette transmission au moyen du fluide neutre.

14/ Procédé selon la revendication 13 dans lequel pour l'étude de la transition du matériau en présence du fluide neutre dans la cellule on utilise ledit fluide hydraulique pour pousser le fluide neutre jusque dans la cellule.

15/ Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, dans lequel on déplace ledit piston par l'action d'un moteur pas à pas pour créer ladite pression et on compte le nombre de pas du moteur nécessaire pour maintenir la pression à une valeur choisie de façon à déterminer la variation du volume de l'échantillon dans la cellule pendant la transition.

16/ Procédé selon la revendication 9, dans lequel on réalise les étapes suivantes : a) introduction du fluide supercritique dans la cellule expérimentale sous la pression nécessaire pour faire travailler une pompe haute pression ; b) compression du fluide supercritique par la pompe haute pression jusqu'à la pression désirée ; c) initiation isobare de la fusion du matériau par augmentation contrôlée de la température et enregistrement simultané des changements du volume et du flux et de chaleur ; d) initiation isobare de la cristallisation isobare du matériau par abaissement contrôlé de la température et enregistrement simultané des changements du volume et du flux de chaleur.

17/ Procédé selon la revendication 9, dans lequel on réalise les étapes suivantes: a) introduction du fluide supercritique dans la cellule expérimentale contenant le matériau sous la pression nécessaire pour faire travailler
5 la pompe haute pression; b) compression du fluide supercritique par la pompe haute pression jusqu'à la pression désirée, c) initiation isotherme de la fusion de la substance par abaissement contrôlé de la pression et enregistrement simultané des changements du volume et du
10 flux de chaleur; d) initiation isotherme de la cristallisation isotherme du matériau par augmentation contrôlée de la pression et enregistrement simultané des changements du volume et du flux de chaleur.

18/ Procédé selon la revendication 9, dans lequel on
15 modifie ledit matériau se trouvant à l'état fluide ou liquide en abaissant sa température sous la pression contrôlée du fluide supercritique.

19/ Application d'un procédé selon l'une des revendications 9 à 18 au cas d'un matériau polymère pour
20 déterminer quand la solution polymère / fluide supercritique est dans un état d'équilibre et quand cette solution devient saturée.

20/ Application selon la revendication 19 dans laquelle on induit la transition du polymère en faisant varier la
25 température à pression constante.

21/ Application selon la revendication 20, dans laquelle dans les mêmes conditions de pression, on réalise un échauffement lent pour obtenir un système homogène polymère / gaz supercritique saturé puis un refroidissement
30 lent pour faire condenser une phase micro-mousse ou nano-mousse, tout en enregistrant tous les paramètres (P,T, ΔH et ΔV) des transitions observées.

22/ Application selon la revendication 19, dans laquelle on induit la transition du polymère en faisant varier la pression à température constante.

23/ Application selon la revendication 22 dans
5 laquelle, dans les mêmes conditions de pression, on réalise un échauffement lent pour obtenir un système homogène polymère /gaz supercritique saturé puis une compression lente pour faire condenser une phase micro-mousse ou nano-
mousse, tout en enregistrant tous les paramètres (P,T, ΔH
10 et ΔV) des transitions observées.

24/ Application selon l'une des revendications 21 et 23 dans laquelle la forme stable du thermogramme, qui ne change pas au cours des transitions successives sous l'atmosphère du gaz supercritique, est l'indicateur de la
15 fin de la formation de la nouvelle phase micro-mousse ou nano-mousse.

1 / 5

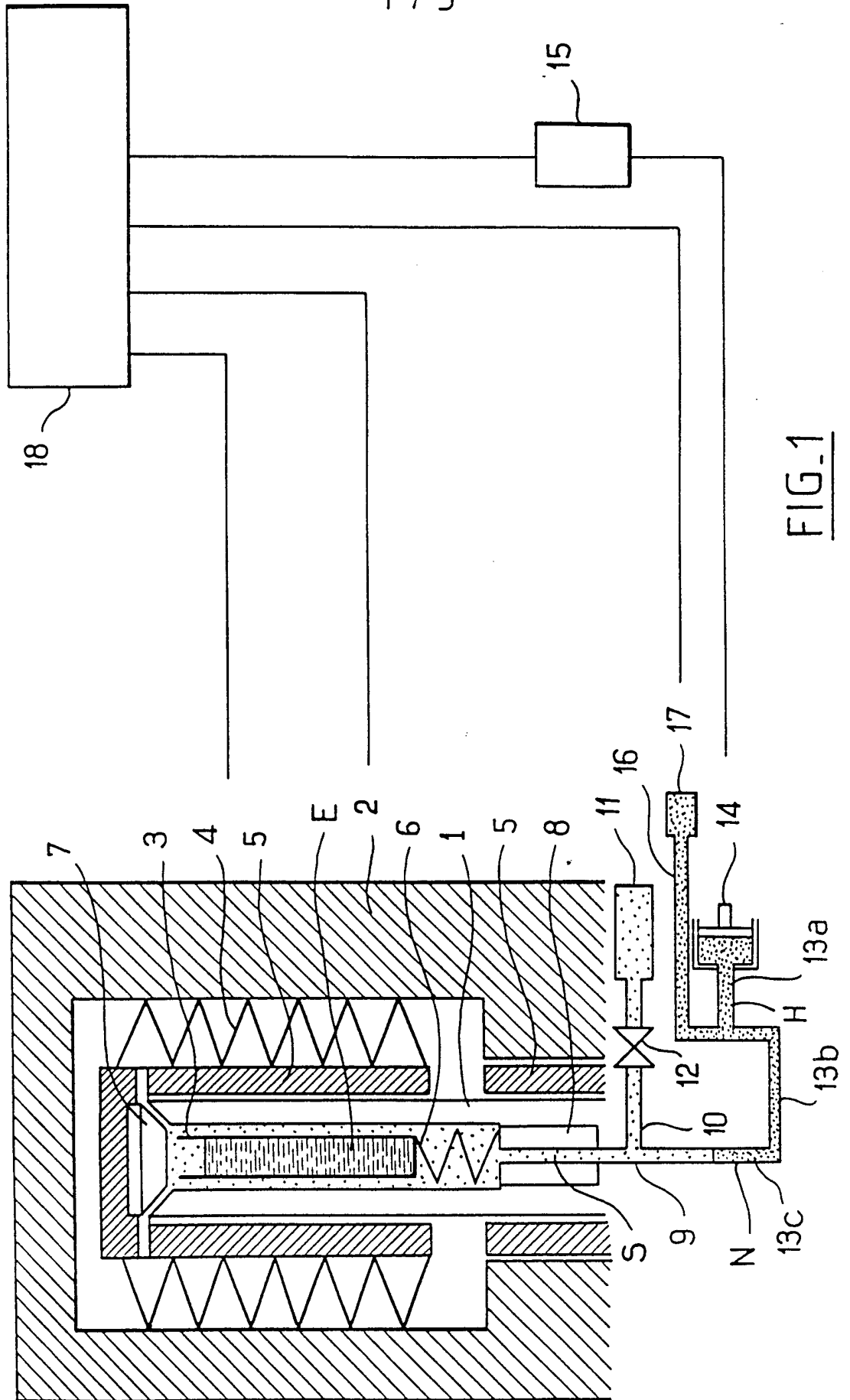


FIG. 1

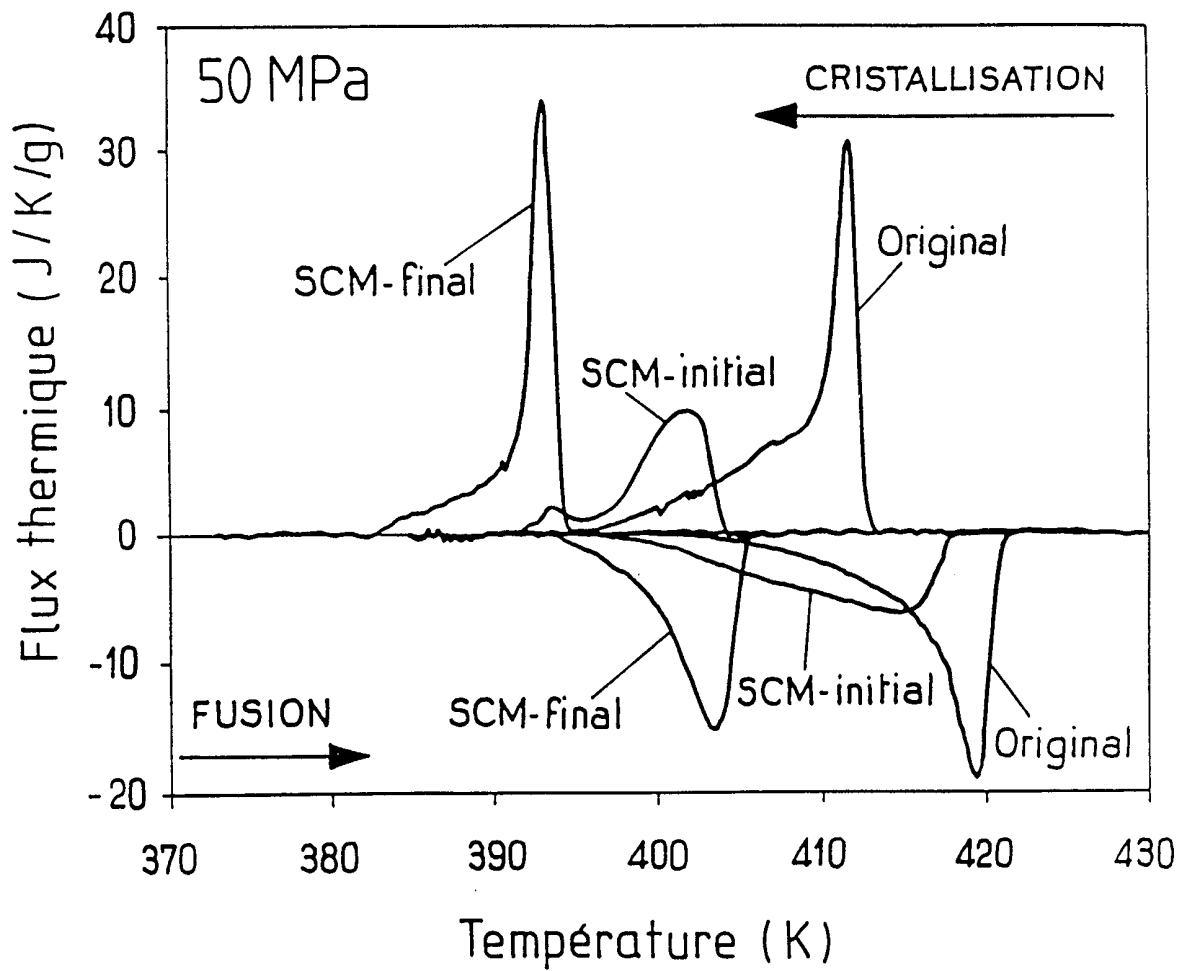


FIG. 2

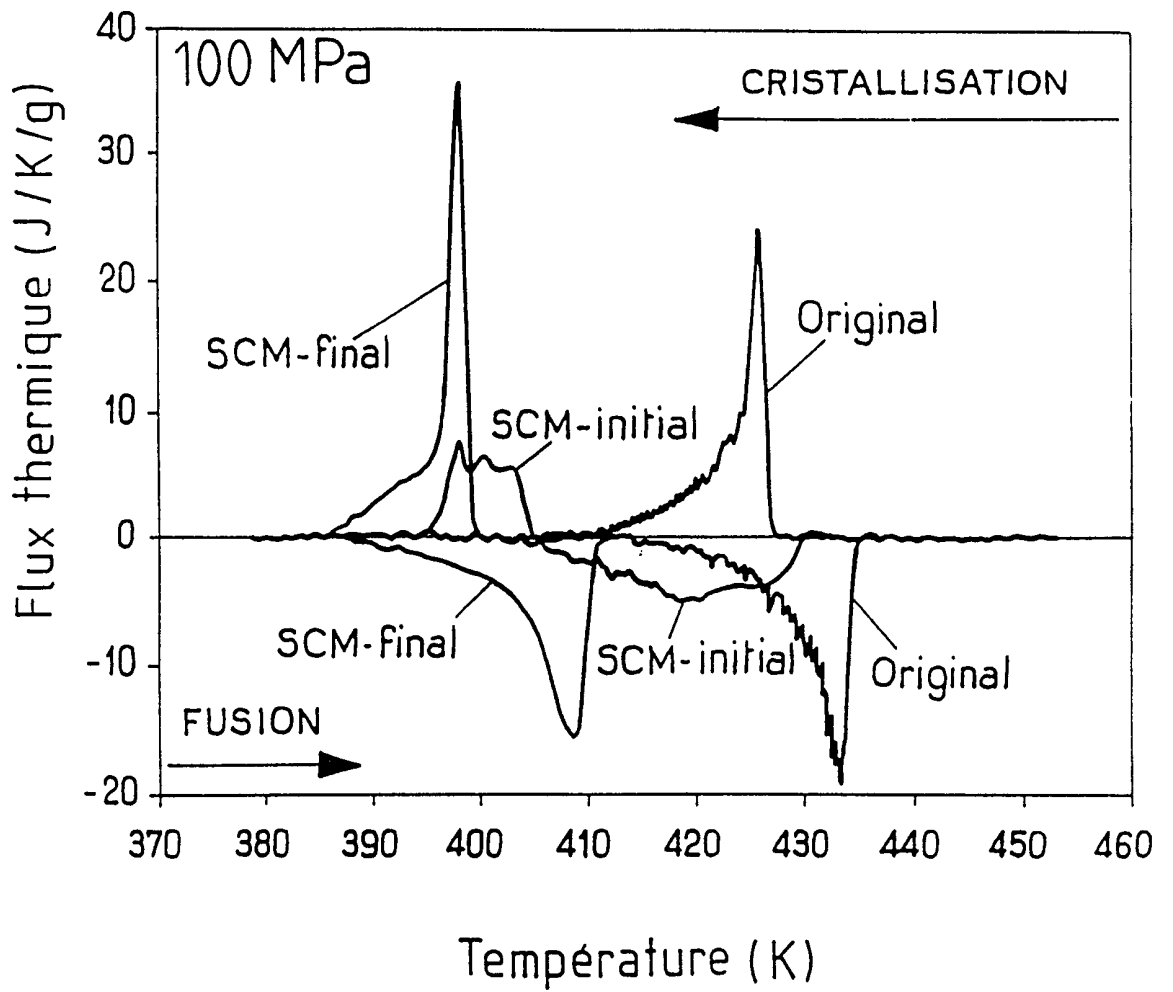


FIG.3

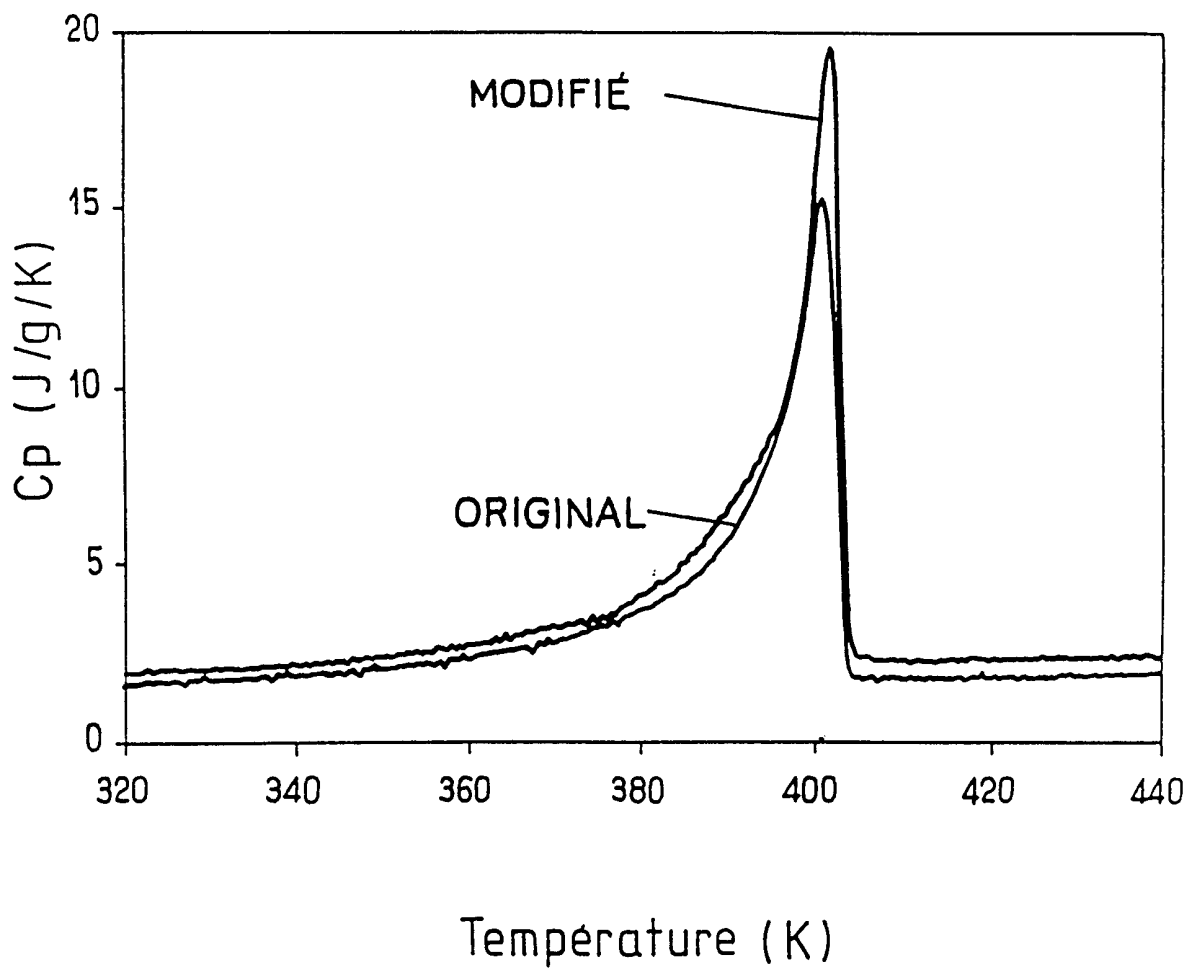


FIG.4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 98/02612
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 G01N25/12 G01N25/02

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)
 IPC 6 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 679 650 A (POLSKA AKADEMIA NAUK INSTYTUT ;PASCAL UNIVERSITE BLAISE (PL)) 29 January 1993 see the whole document ---	1-24
A	DD 116 504 A (SCHRÖDER, PROF. DR. ELISABETH, ET AL.) 20 November 1975 see the whole document ---	1-24
A	EP 0 610 953 A (MINNESOTA MINING & MFG) 17 August 1994 see the whole document ---	1-24
A	EP 0 357 176 A (SULLIVAN THOMAS MILTON) 7 March 1990 see the whole document -----	1-24

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 29 January 1999	Date of mailing of the international search report 04/02/1999
---	---

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bosma, R
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/FR 98/02612
--

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2679650	A	29-01-1993	PL 295285 A	29-11-1993
DD 116504	A	20-11-1975	NONE	
EP 0610953	A	17-08-1994	US 5670102 A CA 2115123 A JP 6322168 A	23-09-1997 12-08-1994 22-11-1997
EP 0357176	A	07-03-1990	US 4961913 A DE 68916599 D JP 2069358 A US 5238669 A	09-10-1990 11-08-1994 08-03-1990 24-08-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 98/02612

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 G01N25/12 G01N25/02

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)
CIB 6 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 réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 679 650 A (POLSKA AKADEMIA NAUK INSTYTUT ;PASCAL UNIVERSITE BLAISE (PL)) 29 janvier 1993 voir le document en entier ---	1-24
A	DD 116 504 A (SCHRÖDER, PROF. DR. ELISABETH, ET AL.) 20 novembre 1975 voir le document en entier ---	1-24
A	EP 0 610 953 A (MINNESOTA MINING & MFG) 17 août 1994 voir le document en entier ---	1-24
A	EP 0 357 176 A (SULLIVAN THOMAS MILTON) 7 mars 1990 voir le document en entier -----	1-24

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

29 janvier 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/02/1999

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bosma, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Requête Internationale No

PCT/FR 98/02612

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2679650	A	29-01-1993	PL 295285 A	29-11-1993
DD 116504	A	20-11-1975	AUCUN	
EP 0610953	A	17-08-1994	US 5670102 A	23-09-1997
			CA 2115123 A	12-08-1994
			JP 6322168 A	22-11-1997
EP 0357176	A	07-03-1990	US 4961913 A	09-10-1990
			DE 68916599 D	11-08-1994
			JP 2069358 A	08-03-1990
			US 5238669 A	24-08-1993