



(43) Date de la publication internationale
6 septembre 2013 (06.09.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/128100 A1

(51) Classification internationale des brevets :
D01D 5/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/050357

(22) Date de dépôt international :
21 février 2013 (21.02.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1251742 27 février 2012 (27.02.2012) FR

(71) Déposants : **UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
LYON I** [FR/FR]; 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, F-
69622 Villeurbanne Cedex (FR). **CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3 Rue
Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs : **SALLES, Vincent**; 48 rue Philibert Gaillard,
F-69270 Couzon Au Mont D'or (FR). **BRIOUDE, Ar-
naud**; 19 rue de la Doua, F-69100 Villeurbanne (FR).
TOCHE, François; 158 Quai Charles Roissard, F-73000
Chambery (FR). **BONNET, Florian**; 2 rue Jean Tibi, F-
42000 Saint-Etienne (FR).

(74) Mandataire : **SARLIN, Laure**; Cabinet Beau de Loménie,
51 Avenue Jean Jaures, BP 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, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR MANUFACTURING CONTINUOUS THREADS CONSISTING OF AN ASSEMBLY OF FILA-
MENTS, AND RESULTING THREADS

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE FILS CONTINUS COMPOSES D'UN ASSEMBLAGE DE FILAMENTS ET
FILS OBTENUS

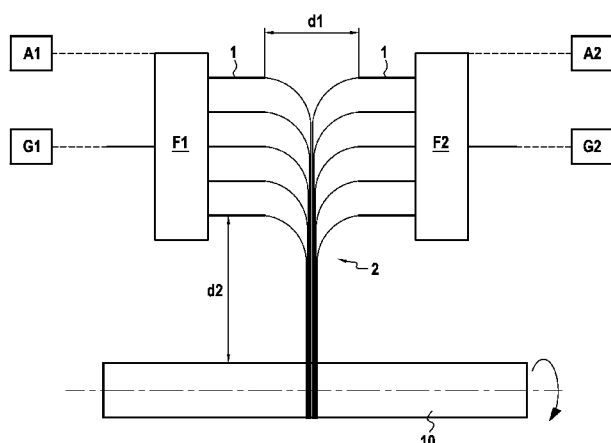


FIG.1

(57) Abstract : The present invention relates to a continuous spinning method for manufacturing a thread consisting of an assembly of continuous filaments, including the following sequential steps: a) electrospinning, through a first die comprising a series of tubular elements, a first series of polymeric filaments, and electrospinning, through a second die which comprises a series of tubular elements and which is subjected to a polarization voltage different from that to which the first die is subjected, a second series of polymeric filaments, the two series of tubular elements being arranged and oriented such that the two series of filaments outputted from the tubular elements are joined and combined together; and b) continuously recovering and drawing the thread formed by the assembly of the two series of filaments which are attracted to each other due to the polarities thereof, wherein the tubular elements of each of the dies are oriented in parallel in a substantially horizontal direction, and the outlets of the tubular elements of each die are arranged in a plane which extends perpendicularly to the direction of the tu-

bular elements. The invention also relates to the threads that can be produced by such a method, as well as to a device for implementing such a method.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

La présente invention concerne un procédé de filage en continu permettant de réaliser un fil constitué d'un assemblage de filaments continus, comprenant les étapes successives suivantes; a) électro-filer, à travers une première filière comportant une série d'éléments tubulaires, une première série de filaments polymériques et filer électriquement, une deuxième série de filaments polymériques, à travers une deuxième filière comportant une série d'éléments tubulaires soumise à une tension de polarisation différente de la première, les deux séries d'éléments tubulaires étant disposées et orientées de manière à ce que les deux séries de filaments générés en sortie des éléments tubulaires se rencontrent et s'associent, b) récupérer et tirer en continu le fil formé par l'assemblage des deux séries de filaments qui s'attirent du fait de leur polarité, dans lequel les éléments tubulaires de chacune des filières sont orientés parallèlement les uns aux autres selon une direction sensiblement horizontale et les sorties des éléments tubulaires de chaque filière sont disposées dans un plan qui s'étend perpendiculairement à la direction des éléments tubulaires; les fils susceptibles d'être obtenus par un tel procédé, ainsi qu'un dispositif adapté à la mise en œuvre d'un tel procédé.

PROCEDE DE FABRICATION DE FILS CONTINUS COMPOSES D'UN ASSEMBLAGE DE FILAMENTS ET FILS OBTENUS

La présente invention concerne le domaine technique de la fabrication de filaments continus de diamètre sub-micronique ou nano-métrique. En particulier, l'invention vise à proposer un procédé de fabrication de fils continus composés d'assemblage de filaments continus de diamètre sub-micronique ou nano-métrique.

Dans l'art antérieur, il a déjà été proposé des filaments de faible diamètre, notamment inférieur au micron. De tels objets de taille nanométrique peuvent présenter des propriétés nouvelles intéressantes, mais demeurent confrontés à des problèmes de manipulation et à des difficultés de mise en œuvre. En effet, le problème de tels filaments est qu'ils sont difficilement manipulables et ne peuvent donc pas être mis en œuvre dans les techniques conventionnelles utilisées dans l'industrie textile comme le tissage ou le tricotage.

A ce jour, il n'existe pas de technique permettant d'assembler des filaments continus dont le diamètre est sub-micronique ou nano-métrique pour fabriquer un fil (continu) dont les propriétés soient ajustables en fonction des propriétés de chacun des filaments qui le compose.

Chen Yao *et al.* dans J. Appl. Polym. Sci., 2009, 114(4), 2079-2086 et Huan Pan *et al.* dans Polymer, 2006, 47, 4901-4904 ont démontré la possibilité d'assembler deux filaments obtenus par électro-filage par extrusion d'une solution sous champ électrique, en utilisant deux éléments tubulaires de polarités opposées disposées en vis-à-vis. Ces études ne démontrent pas la possibilité de fabriquer des assemblages de plus de deux filaments et les photos de microscopie correspondantes montrent que ces deux mêmes filaments ont tendance à former des assemblages avec beaucoup d'aller-retours des filaments, entraînant de nombreux défauts se manifestant notamment par la présence de courbures et de nœuds au sein d'un fil ce qui a pour effet de détériorer les propriétés mécaniques finales de ce même fil. Dans le cas de H. Pan *et al.*, seul un fil formé de deux filaments peut être obtenu avec un bon alignement des filaments l'un par rapport à

l'autre, comme expliqué page 4903, colonne de gauche. Ce phénomène d'apparition de courbures et de nœuds a également été mis en évidence dans des fils obtenus à partir d'autres techniques ayant pour but d'assembler des filaments fabriqués par électro-filage (Smit E., Buttner U., Sanderson R.
5 D., *Polymer Continuous yarns from electrospun fibers*, Polymer, 2005, 46, 2419–2423).

Les documents US 2008/265469, CN 201 334 539, US 2158416 décrivent également des procédés d'assemblage de filaments par électro-filage.

10 D'autres documents se sont intéressés à la fabrication de filaments par électro-filage : la demande de brevet WO 2009/113290 propose un procédé d'extrusion sous champ électrique de plusieurs filaments correspondant à un premier matériau, ces filaments étant issus d'une même filière (contenant plusieurs aiguilles) dont la polarité est de signe opposé à une tête de spray
15 correspondant à un deuxième matériau à partir de laquelle une solution liquide est pulvérisée. Les gouttelettes du deuxième matériau ainsi formées se déposent en surface des filaments du premier matériau, l'ensemble étant par la suite déposé sur un substrat en continu. De plus, cette technologie ne vise pas à réaliser un fil par un assemblage de multifilaments, puisque les
20 matériaux obtenus sont du type non-tissés. Les filaments sont disposés au final selon un agencement désorganisé.

La demande de brevet US 2010/148404 vise, quant à elle, à fabriquer en continu un assemblage de filaments fabriqués par électro-filage à partir d'une seule filière en rotation. La force centrifuge permet d'extraire la
25 solution polymérique à travers les trous de la filière et la différence de potentiel est appliquée entre la filière et un fil « support » vraisemblablement de taille micrométrique pour pouvoir être manipulé et qui peut être de nature différente de celle des filaments et qui se déplace de manière continue. Selon la description du procédé donnée dans cette demande de brevet, les
30 filaments viennent se déposer préférentiellement le long du fil « support ». Cette technologie a pour inconvénient majeur d'utiliser un fil « support » de

taille micrométrique au cœur de l'assemblage multifilaments qui reste donc présent au cœur de la structure issue de cette technologie.

La demande de brevet WO2006/129910 décrit un procédé permettant de former des assemblages de nanofilaments, en réalisant un dépôt de filaments sur la tranche d'un disque en rotation à grande vitesse. Les filaments, dont chacun est issu d'une aiguille (les aiguilles ayant toutes la même polarité), viennent se superposer successivement sur la tranche de ce disque (dont l'épaisseur peut atteindre quelques centimètres) pour former une bande qui est ensuite transformée en un fil continu à l'aide d'un rouleau collecteur. Le fil est ensuite enroulé autour d'une bobine ou directement disposé sous la forme d'une toile. Au cours de la première étape, les filaments se déposent sous forme de bande dont la structure ressemble à un matériau non tissé comme cela apparaît sur les photographies présentées et non à un microfil issu d'un assemblage cohérent de monofilaments continus s'étendant selon des directions sensiblement parallèles. Une étape consécutive vise à étirer la bande pour former un fil de meilleure tenue mécanique et de forme plutôt cylindrique. Cependant cette étape ne permet pas de supprimer les différents nœuds et courbures apparus lors de la première étape du procédé de fabrication qui ont un effet délétère sur les propriétés mécaniques du fil. Par ailleurs, dans le cas de l'utilisation d'une filière multi-aiguilles, certains travaux ont démontré la répulsion qu'il pouvait y avoir entre les filaments générés par ces différentes aiguilles de même polarité (Theron S. A. *et al. Multiple jets in electrospinning: experiment and modeling*, Polymer, 2005, 46, 2889-2899).

Un problème majeur rencontré dans les techniques ci-dessus mentionnées est la formation d'irrégularités lorsqu'un fil est obtenu, ces irrégularités étant dues à un assemblage inhomogène des filaments ou à la présence d'un fil de taille micrométrique à cœur. Or, il est connu que la formation d'irrégularités du type retour, nœud, ou courbure importante au niveau des filaments a une influence néfaste sur la résistance mécanique d'un fil qui est une caractéristique essentielle déterminant souvent les potentialités du fil en terme d'application, notamment lorsque ce dernier doit

être mis en œuvre par des techniques de tissage ou de tricotage. Le nombre de filaments est également déterminant, puisque si le fil obtenu possède un diamètre trop petit, il sera trop fragile pour pouvoir être travaillé lors d'une étape de transformation ultérieure du type « cardage », torsion ou
5 enduction, notamment.

Les méthodes d'électro-filage-assemblage de filaments ne sont donc pas encore au point. Néanmoins, certains auteurs ont démontré qu'il était possible de fabriquer des fils torsadés de quelques centimètres de longueur, soit par action post-filage sur des filaments orientés parallèlement les uns
10 aux autres, sur des longueurs de quelques centimètres de long (Dalton P. D., Klee D., Möller M., *Electrospinning with dual collection rings*, Polymer, 2005, 46, 611-614), soit en torsadant pendant le filage un fil constitué de filaments de quelques centimètres de long (Lotus A. F. *et al. Electrical, structural, and chemical properties of semiconducting metal oxide nanofiber yarns*, J. Appl.
15 Phys., 2008, 103, 024910), sachant que la manutention de ces assemblages de filaments submicroniques en fil, puis en tissu, a été démontrée à partir d'un travail manuel réalisé sur des fils de quelques centimètres de long uniquement (Chen Yao *et al. supra*). Les auteurs concernés ne présentent d'ailleurs pas de photos des fils qu'ils fabriquent à partir des procédés qu'ils
20 utilisent.

Dans ce contexte, la présente invention se propose de pallier aux inconvénients ci-dessus et propose un nouveau procédé d'électro-filage permettant de générer en continu un fil de grande longueur qui pourra être constitué d'un assemblage de plus de deux filaments, et en particulier d'au
25 moins dix filaments, et dans lequel chacun des filaments pourra présenter un diamètre inférieur au micron. Le procédé selon l'invention se doit également d'être simple et facilement industrialisable. Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé d'électro-filage qui permettent la production, en continu, de fils présentant une quantité réduite, voire une quantité
30 inexistante d'irrégularités de type, retour de filaments, nœuds ou courbures, permettant ainsi de fournir des fils présentant des propriétés mécaniques plus satisfaisantes que le proposait l'art antérieur.

L'invention concerne un procédé de filage en continu permettant de réaliser un fil constitué d'un assemblage de filaments continus, les dits filament étant de préférence de diamètre inférieur à 1 micron, comprenant les étapes successives suivantes :

- 5 a) électro-filer, à travers une première filière comportant une série d'éléments tubulaires soumise à une première tension de polarisation, une première série de filaments polymériques à partir d'une solution polymérique, et électro-filer une deuxième
- 10 série de filaments polymériques à partir d'une solution polymérique, à travers une deuxième filière comportant une série d'éléments tubulaires, ladite deuxième filière étant soumise à une deuxième tension de polarisation de polarité différente de la première, les deux séries d'éléments tubulaires étant
- 15 disposées et orientées de manière à ce que les deux séries de filaments générés en sortie des éléments tubulaires se rencontrent et s'associent,
- b) récupérer et tirer en continu le fil formé par l'assemblage des deux séries de filaments qui s'attirent du fait de leur polarité.

Les éléments tubulaires de chacune des filières sont orientés

20 parallèlement les uns aux autres selon une direction sensiblement horizontale et les sorties des éléments tubulaires de chaque filière sont disposées dans un plan, nommé plan de sortie, qui s'étend, préférentiellement, perpendiculairement à la direction des éléments tubulaires.

Le procédé selon l'invention utilise l'électro-filage et s'appuie sur

25 l'application de polarités différentes entre deux filières comprenant un faisceau d'éléments tubulaires, les éléments tubulaires pouvant se présenter sous la forme de buses ou d'aiguilles cylindriques à partir desquelles sont générés des filaments continus. Le procédé utilise deux filières de polarités différentes : une filière soumise à une tension positive et une autre filière

30 soumise à une tension négative. Les polarités opposées se présentent sous forme de charges (+) et (-) à la surface des filaments issus des filières reliées aux tensions positive et négative respectivement. Les charges se

neutralisent électriquement durant l'électro-filage lorsque les filaments de charges opposées entrent en contact.

Le procédé selon l'invention permet de fabriquer en continu des fils composés de nanofilaments. L'intérêt du procédé est de permettre la réunion
5 des nanofilaments entre eux, de manière à obtenir un fil manipulable directement par l'homme (ce qui n'est pas le cas des nanofilaments pris individuellement) tout en conservant les propriétés propres aux nanofilaments. La diminution du diamètre des filaments, jusqu'à une taille inférieure au micron permet, par exemple, d'augmenter la surface
10 développée d'un matériau fibreux, caractéristique importante pour des applications catalytiques (dépollution, purification...), d'avoir une meilleure maîtrise de l'homogénéité (composition, structure,...) des fils, d'avoir la possibilité de conférer aux fils des propriétés nouvelles/originales en atteignant des échelles de l'ordre de quelques nanomètres.

15 Selon une variante préférée, au moins l'une des filières est configurée, de manière à obtenir un débit sensiblement identique sur tous les éléments tubulaires de la filière. Par sensiblement identique, on considère que les débits de deux éléments tubulaires d'une même filière ne diffèrent pas de plus de 10 %. De manière encore plus avantageuse, toutes les filières sont
20 configurées, pour obtenir un débit sensiblement identique sur tous les éléments tubulaires d'une même filière. Afin d'obtenir un tel résultat, il est, par exemple possible, que la ou les filières concernées comportent une série d'éléments tubulaires dont la longueur diminue avec le positionnement en hauteur de l'élément tubulaire dans le plan vertical, en particulier lorsque les
25 éléments tubulaires sont alignés selon une direction verticale privilégiée. Un autre moyen pour homogénéiser le débit des éléments tubulaires d'une filière est de mettre en rotation cette filière autour d'un axe horizontal, en particulier, lorsque les éléments tubulaires sont répartis de manière concentrique autour de cet axe horizontal.

30 Dans la cadre de l'invention, la ou les solutions polymériques utilisées sont, par exemple, des solutions de polyester, nylon, polysulfone, polyacétate de vinyle (PVA), polyacrylonitrile (PAN), poly vinyl pyrrolidone

(PVP), chitosane, collagène, cellulose, fibrinogène, et de préférence des solutions de poly vinyl pyrrolidone (PVP).

Selon un mode de réalisation particulier pouvant être combiné aux précédents, l'assemblage des filaments est réalisé au sein d'une enceinte
5 dans laquelle circule un gaz permettant de diriger le fil formé vers un cylindre d'enroulement ou un cylindre permettant de rediriger le fil formé.

Selon une première variante de mise en œuvre du procédé selon l'invention, le fil est récupéré pour être directement enroulé autour d'un cylindre d'enroulement.

10 Selon une deuxième variante de mise en œuvre du procédé selon l'invention, le fil est récupéré et torsadé, avant d'être enroulé autour d'un cylindre d'enroulement.

Selon un mode de réalisation particulier pouvant être combiné aux précédents, le fil est soumis à un traitement thermique, de manière à
15 transformer les filaments polymériques en filaments inorganiques du type céramique.

Selon un mode de réalisation particulier pouvant être combiné aux précédents, la sortie de chaque élément tubulaire de la première filière est espacée de la sortie d'au moins un élément tubulaire de la deuxième filière
20 d'une distance inférieure à 50 cm.

La présente invention a également pour objet un fil présentant une cohésion propre, et une longueur supérieure à 1 m, constitué exclusivement d'un ensemble de plus de quatre filaments continus et en particulier d'au moins dix filaments continus, les filaments présentant un diamètre
25 appartenant à la gamme allant de 50 nm à 500 nm, les dits filaments étant disposés côte à côte et définissant la direction globale du fil, la cohésion du fil étant assurée par l'agencement des filaments les uns par rapport aux autres.

Dans le cadre de l'invention, les fils peuvent présenter l'une ou l'autre
30 des caractéristiques ci-dessous ou une quelconque combinaison des caractéristiques ci-dessous :

- les fils sont susceptibles d'être obtenus selon le procédé de l'invention, selon l'une quelconque de ses variantes de mise en œuvre,
 - les filaments présentent un diamètre qui appartient à la gamme allant de 50 à 500 nm,
 - 5 - les fils sont constitués d'au moins 10 filaments, de préférence de 20 à 1000 filaments,
 - le diamètre global d'un fil est supérieur à 1,5 micron, de préférence supérieur à 5 μm , préférentiellement supérieur à 10 μm ,
 - les fils présentent une longueur supérieure à 100 mètres, cette
 - 10 longueur pouvant atteindre 1 km, voire plus,
 - les filaments sont en une matière polymérique ou bien les filaments sont en une matière inorganique du type céramique. Des filaments inorganiques sont obtenus par traitement thermique de filaments en une matière polymérique,
 - 15 - les filaments sont disposés côte à côte en l'absence de nœuds ou rebroussements pour au moins 95 %, de préférence au moins 98 %, et préférentiellement 100 % des filaments constitutifs du fil,
 - les filaments constitutifs du fil sont tous en un même matériau ou peuvent être constitués de différents matériaux.
 - 20 Les diamètres des fils et filaments peuvent être déterminés par microscopie optique et électronique respectivement.
- De tels fils sont particulièrement intéressants, notamment pour des applications dans le secteur textile, notamment en tant que textiles techniques ou dans le secteur de la filtration des gaz ou des liquides.
- 25 L'invention a également pour objet un dispositif de filage en continu permettant de réaliser un fil constitué d'un assemblage de filaments continus, comprenant les étapes successives suivantes :
- a) une première filière comportant une série d'éléments tubulaires soumise à une première tension de polarisation, permettant
- 30 d'électro-filer une première série de filaments polymériques à partir d'une solution polymérique et une deuxième filière comportant une série d'éléments tubulaires soumise à une deuxième tension de

- polarisation de polarité différente de la première, permettant d'électro-filer une deuxième série de filaments polymériques à partir d'une solution polymérique, les deux séries d'éléments tubulaires étant disposées et orientées de manière à ce que les deux séries de filaments générés en sortie des éléments tubulaires se rencontrent et s'associent,
- b) un système de récupération et de tirage en continu du fil formé par l'assemblage des deux séries de filaments qui s'attirent du fait de leur polarité,
- dans le lequel les éléments tubulaires de chacune des filières du dispositif sont orientés parallèlement les uns aux autres selon une direction sensiblement horizontale et les sorties des éléments tubulaires de chaque filière sont disposés dans un plan, nommé plan de sortie, qui s'étend perpendiculairement à la direction des éléments tubulaires.
- De façon avantageuse, au moins l'une des filières du dispositif est configurée, de manière à obtenir un débit sensiblement identique sur tous les éléments tubulaires de la filière. De façon préférée, toutes les filières sont configurées, de manière à obtenir un débit sensiblement identique sur tous les éléments tubulaires d'une même filière. Selon une première variante de mise en œuvre, la ou les filières concernée(s) comporte(nt) une série d'éléments tubulaires dont la longueur diminue avec le positionnement en hauteur de l'élément tubulaire dans le plan vertical. Selon une deuxième variante de mise en œuvre, au moins une filière est mise en rotation autour d'un axe horizontal.
- Le plus souvent, le dispositif selon l'invention comporte un cylindre d'enroulement ou un cylindre permettant de rediriger le fil formé.
- De manière préférée, le dispositif selon l'invention comporte une enceinte dans laquelle sont placées les filières, ladite enceinte étant équipée d'un système permettant d'assurer la circulation d'un gaz au sein de cette dernière et de diriger le fil formé vers un cylindre d'enroulement ou un cylindre permettant de rediriger le fil formé.

La description détaillée ci-dessous, en référence aux Figures annexées, va permettre de mieux comprendre l'invention.

La **Figure 1** représente schématiquement une vue d'ensemble de face d'un exemple de dispositif de mise en œuvre du procédé selon l'invention.

5 Les **Figures 2A et 2B** représentent schématiquement respectivement de profil et de face, un exemple de filière comportant une série d'éléments tubulaires alignés selon une direction privilégiée qui peut être utilisé, dans lequel les éléments tubulaires sont alignés sur deux lignes parallèles.

10 Les **Figures 3A et 3B** sont d'autres exemples de filière comportant une série d'éléments tubulaires répartis de manière concentrique qui peuvent être utilisés dans le cadre de l'invention.

La **Figure 4** présente schématiquement une vue en perspective d'une possibilité de positionnement, par rapport au plan horizontal, de filières conformes à la **Figure 2B**.

15 La **Figure 5** représente schématiquement une vue partielle en perspective d'un exemple de dispositif utilisant des filières selon la **Figure 3B** dont l'une est mise en rotation.

20 Les **Figures 6A et 6B** sont respectivement une vue en coupe et une vue en perspective d'une même filière comportant deux rangées d'éléments tubulaires.

La **Figure 7** représente un autre exemple de dispositif dans lequel les filières sont disposées dans une enceinte sous flux gazeux.

La **Figures 8** est une photographie d'un fil obtenu par mise en œuvre d'un procédé conforme à l'invention.

25 L'invention consiste à réaliser le filage sous champ électrique d'une (ou plusieurs) solution(s) polymérique(s), à partir d'au moins deux filières représentées sous les références **F1** et **F2** à la **Figure 1** reliées à des générateurs hautes tensions de polarités différentes (polarité positive pour un des générateurs et polarité négative pour l'autre) référencés **G1** et **G2**
30 sur la **Figure 1**, chacune des filières pouvant posséder de deux à plusieurs centaines d'éléments tubulaires **1**, de type aiguilles, buses ...

Dans le cadre de l'invention, les éléments tubulaires présentent une longueur suffisante pour assurer une zone de guidage de la solution et orienter le filament qui va être obtenu en sortie. En particulier, les éléments tubulaires présentent une longueur au moins égale à 5 mm, et de préférence de 10 à 50 mm. De manière à favoriser la rencontre des filaments générés, les éléments tubulaires des deux filières seront orientés les uns vers les autres. Il pourra même être avantageux de positionner, dans certains cas, les deux filières de polarités différentes en vis-à-vis l'une de l'autre.

La technique dite d'électro-filage ou "d'électrospinning" est connue en tant que telle et utilise une solution polymérique qui est extrudée au travers d'une filière soumise à une haute tension, le plus souvent supérieure à 1kV. Les filières **F1** et **F2** sont donc alimentées en solution polymérique, symbolisée sur la **Figure 1**, par **A1** et **A2**. Par solution polymérique, on entend soit un polymère solubilisé dans un solvant adéquat, soit un polymère qui se trouve à l'état liquide dans les conditions d'électro-filage. Le principe de base de l'électro-filage consiste à extruder une solution, contenant un ou plusieurs polymères tel que décrit dans l'art antérieur, à l'état liquide ou solubilisé(s) dans un solvant, à travers un élément tubulaire en appliquant une différence de potentiel entre cet élément tubulaire et une cible située à proximité, notamment à quelques centimètres de la sortie de l'élément tubulaire. Sous l'effet du champ électrique, la goutte de liquide formée à l'extrémité de l'élément tubulaire prend la forme d'un cône (appelé cône de Taylor) au bout duquel la solution est étirée et accélérée vers la cible sous forme de filament(s) dont le diamètre final est environ 1000 fois inférieur au diamètre interne de l'élément tubulaire. La trajectoire du jet est hélicoïdale du fait de la présence de charges électrostatiques et la majeure partie du solvant est évaporée durant la phase de filage ce qui implique que les filaments formés par électro-filage sont à l'état solide, comme décrit par S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.E. Teo, T.C. Lim, and Z.Ma, An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. Singapore, World Scientific (2005). Dans le cadre de l'invention, la cible est constituée d'autres filaments de charge opposée, qui sont formés de manière concomitante et qui vont s'assembler.

- Les techniques d'électro-filage sont connues. Pour plus de détails sur les techniques d'électro-filage pouvant être mises en œuvre dans le cadre de l'invention, on pourra se référer notamment à 2009_AdvFuntionMater_Agarwal_ES of manmade and biopolymer NFs -
- 5 Progress in techniques-materials and applications, 2009_AdvMater_Greiner_ES for tissue engineering applications et 2004_AdvMater_Xia_Review_electrospinning, S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.E. Teo, T.C. Lim, and Z. Ma, An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. Singapore, World Scientific (2005).
- 10 Les solutions polymériques de polyester, nylon, polysulfone, polyacétate de vinyle (PVA), polyacrylonitrile (PAN), Poly vinyl pyrrolidone (PVP), chitosane, collagène, cellulose, fibrinogène, sont des exemples de solutions polymériques filables selon le procédé de l'invention. De préférence, on utilisera des solutions de poly vinyl pyrrolidone (PVP). Il est possible selon le
- 15 procédé de l'invention de préparer des fils composés de filaments dans des matières différentes. En particulier, l'une des filières multi-orifices peut conduire à des filaments en un matériau différent de celui des filaments générés grâce à l'autre filière de polarité opposée. Dans ce cas, les filières seront alimentées par des solutions différentes.
- 20 Dans le cadre de l'invention, les sorties des éléments tubulaires sont disposées dans un plan de sortie et ne sont donc pas disposées sur une seule ligne. Une telle configuration facilite l'assemblage des filaments et permet d'accroître leur nombre. Les filières comportent, de préférence, chacune au moins cinq éléments tubulaires. Les éléments des filières sont orientés
- 25 parallèlement les uns aux autres, de préférence selon une direction horizontale et les sorties des éléments tubulaires de chaque filière sont disposées dans un plan, nommé plan de sortie, qui s'étend, préférentiellement, perpendiculairement à la direction des éléments tubulaires.
- 30 Dans le cadre de l'invention, il est possible d'utiliser différentes géométries de filières. Une filière **3** présentant une série d'éléments tubulaires alignés selon une direction privilégiée, comme illustré **Figure 2A**

et **2B** pourra être utilisée. Dans le cas illustré **Figure 2A** et **2B**, les éléments tubulaires sont alignés sur plusieurs lignes comme cela ressort **Figure 2B**. Dans chaque ligne, les éléments tubulaires seront, de préférence, espacés d'une distance identique les uns des autres comme
5 illustré sur les **Figures 2A** et **2B**.

En général, et comme c'est le cas dans les exemples illustrés, les éléments tubulaires sont disposés parallèlement les uns aux autres et leur sortie sont situées dans un même plan, nommé plan de sortie, qui s'étend perpendiculairement aux éléments tubulaires. Ce plan de sortie est, de
10 manière avantageuse, positionné verticalement.

Il est également possible d'utiliser une filière **5** telle qu'illustrée **Figure 3A** qui comporte une série d'éléments tubulaires **6** répartis de manière concentrique et, de préférence, de manière équidistante les uns des autres. Dans cet exemple également, les éléments tubulaires **6** sont disposés
15 parallèlement les uns aux autres et perpendiculairement à une surface, dans l'exemple illustré un disque, et il est également possible que les éléments tubulaires soient disposés de manière homogène sur des cercles concentriques. La **Figure 3B** présente un exemple de filière où les éléments tubulaires sont répartis de manière concentrique, tout en étant répartis selon
20 une direction privilégiée.

Afin d'obtenir la taille désirée pour les filaments, le diamètre interne des éléments tubulaires sera de 0,02 à 1 mm, de préférence de 0,2 à 0,5 mm. Le nombre d'éléments tubulaires de chaque filière sera adapté en fonction, pour obtenir le diamètre souhaité pour le fil final obtenu. De manière préférée,
25 deux éléments d'une même filière seront espacés de 0,5 à 1 cm.

Les vitesses d'extrusion des solutions polymériques au travers des éléments polymériques peuvent être contrôlées à l'aide de tout dispositif approprié, par exemple à l'aide de pousse-seringue ou d'un système automatisé. La vitesse d'extrusion des solutions au travers des filières peut,
30 par exemple, varier de quelques dizaines de μL à quelques mL par heure et par élément tubulaire.

De préférence, le procédé selon l'invention utilise uniquement deux filières, bien qu'il puisse être étendu à un nombre plus important de filières, sous réserve qu'au moins deux filières présentent des polarités différentes (au moins une de polarité positive et au moins une de polarité négative). Les deux filières de polarités différentes présenteront le plus souvent des valeurs de polarité opposées, de sorte que la tension appliquée à l'une des filières soit égale (à la tension appliquée à l'autre filière) $\pm 20\%$. Les tensions pourront être ajustées par l'homme du métier pour optimiser l'assemblage entre les filaments.

10 Au niveau de la zone d'assemblage **2** des filaments, la température sera, de préférence, de 5 à 50 °C, et par exemple de l'ordre de 20°C. Le taux d'humidité dans la zone d'assemblage **2** sera, de préférence, de 15 à 85 %, de préférence de l'ordre de 35%.

15 Lorsqu'uniquement deux filières sont utilisées, elles présenteront avantageusement le même nombre d'éléments tubulaires et seront, préférentiellement, de géométrie identique.

20 De préférence, dans chacune des deux séries d'éléments tubulaires soumis à des polarités différentes, la sortie de chaque élément tubulaire d'une des deux séries est espacée de la sortie d'au moins un élément tubulaire de l'autre série, d'une distance inférieure à 50 centimètres, et de préférence de 7 à 12 cm, par exemple de l'ordre de 10 cm. Par exemple, la sortie de chaque élément tubulaire de l'une des filières sera espacée de la sortie de l'élément tubulaire le plus proche de l'autre filière par une distance comprise entre 1 et 50 cm, de préférence comprise entre 5 et 30 cm et par exemple de l'ordre de 10 cm. Dans le cas de la **Figure 1** notamment, où deux filières identiques dont les sorties des éléments tubulaires sont situées dans deux plans de sortie verticaux s'étendant parallèlement l'un à l'autre, sont positionnées face à face, cette distance symbolisée par **d1** correspond à la distance séparant les deux plans de sortie.

30 De préférence, comme illustré **Figure 1**, les éléments tubulaires sont orientés selon une direction horizontale ou selon une direction formant un angle inférieur à 50 ° avec le plan horizontal.

Dans le cas d'utilisation de filières présentant une série d'éléments tubulaires alignés selon une direction privilégiée, la filière pourra être positionnée, de manière à ce que la direction privilégiée soit perpendiculaire au plan horizontal comme illustré **Figure 1**, ou bien se trouve dans le plan horizontal selon une variante non illustrée, ou encore soit inclinée par rapport à ce dernier de manière à ce que les filières se trouvent face à face ou soient décalées l'une par rapport à l'autre, en formant un angle différent par rapport au plan horizontal. Sur l'exemple présenté **Figure 4**, l'une des filières **F1** forme un angle de $+ 30^\circ$ avec le plan horizontal et l'autre filière **F2** un angle de -30° .

Dans le cadre de l'invention, il a été constaté que les filaments issus de filières reliées à des polarités opposées s'attirent et s'assemblent naturellement dans une zone centrale **2** pour former un fil, dont la dimension dépend à la fois du nombre de filaments et du diamètre de chacun d'eux. Ce fil peut ensuite être (i) étiré et directement enroulé en continu autour d'un cylindre d'enroulement du type bobine représenté sous la référence **10** **Figure 1**, (ii) ou encore directement subir une (ou plusieurs) transformation(s) (action de torsader – « commettre » ou « carder », enduction, traitements chimiques et thermiques...), avant d'être enroulé. Dans ce cas, le fil formé sera dirigé par un cylindre vers un dispositif permettant de le torsader ou de lui faire subir une autre transformation avant son enroulement sous la forme d'une bobine.

Au début de l'assemblage des filaments en sortie de filière, il est possible qu'une pelote ou un enchevêtrement de filaments se forme. Cette pelote ou cet enchevêtrement sera alors saisi au moyen d'un dispositif approprié de type pince et dirigé vers le cylindre d'enroulement ou le cylindre permettant de rediriger le fil formé. Une fois l'enroulement initié, cette pelote disposée en bordure de l'enroulement pourra être éliminée par découpe notamment.

L'invention proposée consiste en l'assemblage des filaments en sortie de filières, grâce à une attraction spontanée des filaments chargés positivement et négativement. Dans le cadre de l'invention, il a été constaté

qu'il était avantageux d'utiliser un système permettant d'obtenir un débit sensiblement identique pour tous les éléments tubulaires d'une même filière. Pour cela, le système envisagé prévoit de compenser les effets qu'a la gravité sur la solution polymérique qui va être électro-filée, ces effets étant
5 fonction de la position des éléments tubulaires dans le plan vertical.

Pour cela, il est, par exemple, possible que chaque filière comporte une série d'éléments tubulaires dont la longueur diminue avec le positionnement en hauteur de l'élément tubulaire dans le plan vertical, en particulier lorsque les éléments tubulaires sont alignés selon une direction verticale privilégiée.
10 Un tel exemple de filière est présenté **Figure 6A** et **6B**. Dans l'exemple illustré, les sorties **200** des éléments tubulaires **1** se trouvent dans un même plan **Pv** de sortie, perpendiculaire à la direction des éléments tubulaires, qui sera positionné à la verticale lors de la mise en œuvre de la filière. Les extrémités **201** opposées des éléments tubulaires par lesquelles
15 l'alimentation en solution polymérique est réalisée s'étendent dans un plan **C**, non parallèle au plan de sortie **Pv**. Ces extrémités **201** débouchent dans une chambre d'alimentation **202**, connectée à une canalisation d'amenée **203** de la solution polymérique située, de préférence, dans la partie supérieure de la chambre d'alimentation **202**. Afin de compenser les effets de la gravité, en
20 fonctionnement, les éléments tubulaires les plus courts sont situés dans la partie supérieure et les plus longs dans la partie inférieure de la filière, les deux rangées d'éléments tubulaires s'étendant selon deux droites verticales.

Un autre moyen pour homogénéiser le débit des éléments tubulaires d'une filière est de mettre en rotation cette filière autour d'un axe horizontal, en particulier, lorsque les éléments tubulaires sont répartis de manière
25 concentrique autour de cet axe horizontal comme illustré **Figures 3A** et **3B**. Un tel exemple de dispositif est illustré **Figure 5**. Dans l'exemple illustré, la filière **F1** est mise en rotation alors que la filière **F2** est fixe. Les deux filières utilisées sont identiques et correspondent à celle de la **Figure 3B** dans laquelle, les éléments tubulaires sont répartis de manière concentrique
30 autour d'un axe **X**, tout en s'étendant parallèlement à ce dernier. Il est également possible que les deux filières utilisées soient différentes et

notamment que la filière soumise à la rotation présente un nombre d'éléments tubulaires supérieur à celui de la filière fixe.

Les filières sont, de préférence disposées en vis-à-vis, comme illustré sur la **Figure 5**, de manière à ce que les axes **X** des deux filières s'étendent dans le plan horizontal et coïncident. Selon l'exemple illustré **Figure 5**, les filières comportent plus d'éléments tubulaires selon une direction privilégiée qui sera positionnée verticalement dans le cas de la filière fixe **F2**. Le mouvement rotatif de la filière autour de cet axe **X** peut être assuré par tout système **204** de mise en rotation approprié. Dans un tel mode de réalisation, l'alimentation de la filière en solution polymérique, sera, de préférence assurée par une canalisation **203** connectée au niveau de l'axe horizontal **X** autour duquel la rotation est assurée. Cette canalisation est connectée à une chambre d'alimentation **202** des différents éléments tubulaires **1**.

Il est également possible que les deux filières soient mises en rotation. Dans ce cas, les deux filières utilisées seront, de préférence, identiques.

La zone d'assemblage des filaments peut être insérée dans une enceinte dans laquelle un gaz pourra circuler pour diriger plus facilement le fil formé vers le support d'enroulement ou le cylindre de rappel permettant de rediriger. Comme illustré **Figure 7**, les filières **F1** et **F2** peuvent être disposées, dans une enceinte **100**, par exemple cylindrique dans l'exemple illustré, dans laquelle un gaz **g**, est diffusé, en direction, du support d'enroulement **10**. En général, le support **10** d'enroulement sera disposé en dessous des filières **F1** et **F2**, à l'intérieur ou, de préférence, à l'extérieur de l'enceinte débouchant sur ce dernier, et le flux de gaz sera dirigé du haut vers le bas de l'enceinte **100** en direction du support **10** d'enroulement ou du cylindre de rappel. Ce gaz est de l'air ou un gaz inerte tel que l'azote et permet grâce à son flux d'orienter le(s) fil(s) vers le cylindre d'enroulement ou de rappel. Si une étape de traitement intermédiaire est insérée dans le processus de fabrication, le fil est simplement réorienté en sortie de filière, grâce à un cylindre de rappel, du type système à rouleau ou par une bobine en rotation, vers la zone de traitement également pourvue d'un dispositif de

bobinage pouvant être immergé, dans le cas de traitement d'enduction par exemple.

Dans tous les cas, la distance séparant l'élément tubulaire le plus proche et le cylindre d'enroulement ou de rappel, symbolisée par **d2** sur la

5 **Fig. 1** sera, par exemple, comprise entre 0 et 1 mètre, et de préférence entre 10 et 50 cm.

Par ailleurs, la vitesse de rotation du support d'enroulement sur lequel va être bobiné le fil comme illustré **Figure 1** peut, par exemple, varier de manière à obtenir une vitesse de défilement du fil de 1 à 500 m/mn, de

10 préférence de 10 à 100 m/mn. Cette vitesse dépendra principalement de la vitesse d'extrusion des solutions polymériques.

Un des avantages de l'invention est de permettre l'exploitation des propriétés des filaments qui composent le fil, tout en garantissant une manipulation des filaments réunis en un fil qui va pouvoir être mis en forme

15 selon les techniques conventionnelles de tissage ou tricotage notamment. Les matériaux fabriqués peuvent être de toute nature (organique ou inorganique) ce qui offre des potentialités d'application dans des secteurs divers puisque de nombreuses études ont montré le potentiel de nanofilaments continus élaborés par électro-filage dans les domaines de

20 l'environnement et de l'énergie (dépollution, filtration, capteurs de gaz, production/stockage d'énergie,...), du biomédical (membranes cicatrisantes, matériaux vecteurs de médicaments,...), de la sécurité/défense (vêtements de protection, renforts de composites, capteurs,...)...

Les exemples ci-après permettent d'illustrer l'invention mais n'ont aucun

25 caractère limitatif.

Exemple 1 : Préparation d'un assemblage de filaments de PVP à partir de filières à quatre aiguilles tubulaires

Le PVP (Masse moléculaire = 1 300 000 g/mol, Sigma-Aldrich) est

30 solubilisé dans de l'éthanol absolu pour obtenir une concentration de 7% (en masse) de PVP dans la solution éthanolique. Après plusieurs heures sous agitation, la solution homogène de PVP est prélevée dans deux seringues de

20 mL, chacune de ces seringues étant consécutivement mise en place sur un pousse-seringue puis reliée à une filière par un tuyau en téflon (inerte chimiquement et thermiquement stable jusqu'à environ 300°C). Dans cet exemple, deux filières multi-orifices composées de 8 aiguilles disposées sur deux lignes et distantes de 2 cm deux à deux sont utilisées. La distance (d1) séparant les filières est ajustée à 12 cm alors que la bobine est située à l'aplomb de l'ensemble d'aiguilles à une distance (d2) de 25 cm. La filière (F1) est reliée à la haute tension positive alors que (F2) est reliée à la haute tension négative, respectivement aux valeurs +6 kV et -9 kV. Le débit de chaque seringue est fixé à 4 mL/h (équivalent à 1L/h par aiguille). Lors de l'application simultanée des deux tensions, une pelote de filaments se crée entre les deux filières. Cette pelote est saisie à l'aide d'une baguette en plastique et étirée (un fil relie la pelote à la zone d'assemblage des filaments) vers une bobine en rotation (vitesse de rotation équivalente à 5 mètres linéaires par seconde) afin d'amorcer le bobinage du fil composé d'au moins autant de filaments que d'aiguilles. Plusieurs kilomètres de fil peuvent ainsi être produits de manière continue. Les angles d'inclinaison des plans de chacune des deux filières est de + 20° et - 20° par rapport au plan horizontal pour permettre un assemblage homogène de tous les filaments. Dans le fil obtenu, les filaments sont orientés parallèlement les uns aux autres sans présenter de défauts d'assemblage de type nœud ou rebroussement.

Exemple 2 : Préparation d'un assemblage de filaments de PVP à partir de filières à 20 aiguilles tubulaires :

Conformément à l'exemple 1, une solution de PVP est préparée et sert à alimenter deux filières. Dans cet exemple, deux filières multi-orifices composées de 20 aiguilles disposées sur deux lignes parallèles distantes de 8 mm sont utilisées et disposées de manière à ce que les deux lignes parallèles s'étendent verticalement et soient positionnées en face l'une de l'autre. La longueur des aiguilles dépend de leur place sur la hauteur. Les aiguilles situées en haut de la filière ont une longueur de 45mm. La longueur des

aiguilles augmente ensuite de 3mm à chaque étage d'aiguilles, les étages étant espacés de 8mm chacun. Une telle configuration a été utilisée pour compenser les effets de la gravité sur le liquide et obtenir un débit constant sur l'ensemble des aiguilles qui composent chacune des filières. Pour faciliter l'obtention d'un débit homogène, le tuyau d'alimentation en liquide des filières est placé à la même hauteur que les aiguilles situées (en haut des filières). Tous les orifices de sortie des aiguilles sont situés dans un même plan vertical de manière à avoir une répartition du champ électrique homogène sur chacune des aiguilles, pour chaque filière. Les plans ainsi définis par les extrémités des aiguilles sont, pour deux filières en vis-à-vis, positionnés de manière parallèle et distants de 11 cm (**d1**), alors que la bobine est située à l'aplomb des filières à une distance (**d2**) de 26 cm. La filière **F1** est reliée à la haute tension positive alors que la filière **F2** est reliée à la haute tension négative, respectivement aux valeurs +8,39 kV et -9,90 kV. Le débit de chaque seringue est fixé à 13 mL/h (équivalent à 0,65mL/h par aiguille). Lors de l'application simultanée des deux tensions, une pelote de filaments se crée entre les deux filières. Cette pelote est saisie à l'aide d'une baguette en plastique et étirée (un fil relie la pelote à la zone d'assemblage des filaments) vers une bobine en rotation (vitesse de rotation équivalente à 0,7 mètres linéaires par seconde) afin d'amorcer le bobinage du fil composé d'au moins autant de filaments que d'aiguilles. Plusieurs kilomètres de fil peuvent ainsi être produits de manière continue.

Exemple 3 : Préparation d'un assemblage de filaments de PVP à partir de filières circulaires en rotation.

Conformément à l'exemple 1, une solution de PVP est préparée et sert à alimenter deux filières. Dans cet exemple, deux filières multi-orifices composées de 8 aiguilles tubulaires telles qu'illustrées Figure 3B et distantes de 8 mm deux à deux sont utilisées. Les aiguilles sont orientées selon une direction horizontale. L'une des deux filières (dite tournante) est motorisée afin de pouvoir effectuer une rotation contrôlée sur elle-même. Le liquide est amené jusqu'à la filière par un tuyau en téflon, puis par un joint tournant,

pièce permettant d'acheminer le liquide dans un système en rotation tout en assurant l'étanchéité. Un tuyau en inox raccorde ensuite le joint tournant au capot de la filière. La rotation est assurée par une poulie montée sur le capot et reliée à un moteur. L'autre filière, en vis-à-vis de la première avec des
5 aiguilles situées sur des plans parallèles entre les deux filières, est fixe et l'orientation de la disposition des aiguilles est verticale. La distance (d1) séparant les filières est ajustée à 11 cm alors que la bobine est située à l'aplomb de l'ensemble d'aiguilles à une distance (d2) de 26 cm. La filière (F1) est reliée à la haute tension positive alors que (F2) est reliée à la haute
10 tension négative, respectivement aux valeurs +7,39 kV et -6,49 kV. Le débit de chaque seringue est fixé à (5,6mL/h (équivalent à 0,7mL/h par aiguille). La rotation de la filière tournante s'effectue à une vitesse de 800tr/min. Un flux de gaz de 41L/min est introduit par le haut de l'enceinte cylindrique de confinement en plexiglass dont le design permet de faciliter le bobinage du fil
15 autour de la bobine. Celui-ci permet le confinement de la zone d'assemblage, la protection des filières contre des dépôts de filaments sur les aiguilles. Il favorise, de plus, la traction du fil par le bobinage. Lors de l'application simultanée des deux tensions, une pelote de filaments se crée entre les deux filières. Cette pelote est saisie à l'aide d'une baguette en plastique et étirée
20 (un fil relie la pelote à la zone d'assemblage des filaments) vers une bobine en rotation (vitesse de rotation équivalente à 0,6 mètres linéaires par seconde) afin d'amorcer le bobinage du fil composé d'au moins autant de filaments que d'aiguilles. Plusieurs kilomètres de fil peuvent ainsi être produits de manière continue. Une température ambiante de 20°C et un taux
25 d'humidité d'environ 35% permettent une stabilité du filage plus élevée.

La **Figure 8** présente une photographie du fil obtenu dans lequel les filaments sont orientés parallèlement les uns aux autres sans présenter de défauts d'assemblage de type nœud ou rebroussement.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de filage en continu permettant de réaliser un fil constitué d'un assemblage de filaments continus, les dits filament étant de préférence de diamètre inférieur à 1 micron, comprenant les étapes successives
- 5 suivantes :
- a) électro-filer, à travers une première filière comportant une série d'éléments tubulaires soumise à une première tension de polarisation, une première série de filaments polymériques à partir d'une solution polymérique et filer électriquement, une deuxième
- 10 série de filaments polymériques à partir d'une solution polymérique, à travers une deuxième filière comportant une série d'éléments tubulaires soumise à une deuxième tension de polarisation de polarité différente de la première, les deux séries d'éléments tubulaires étant disposées et orientées de manière à ce
- 15 que les deux séries de filaments générés en sortie des éléments tubulaires se rencontrent et s'associent,
- b) récupérer et tirer en continu le fil formé par l'assemblage des deux séries de filaments qui s'attirent du fait de leur polarité,
- caractérisé en ce que les éléments tubulaires de chacune des filières
- 20 sont orientés parallèlement les uns aux autres selon une direction sensiblement horizontale et les sorties des éléments tubulaires de chaque filière sont disposées dans un plan, nommé plan de sortie, qui s'étend perpendiculairement à la direction des éléments tubulaires.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que dans chacune
- 25 des filières, le plan de sortie des éléments tubulaires est positionné verticalement.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'au moins l'une des filières est configurée, de manière à obtenir un débit sensiblement identique sur tous les éléments tubulaires de la filière.
- 30 4 - Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que toutes les filières sont configurées, de manière à obtenir un débit sensiblement identique sur tous les éléments tubulaires d'une même filière.

5 - Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que chaque filière comporte une série d'éléments tubulaires dont la longueur diminue avec le positionnement en hauteur de l'élément tubulaire dans le plan vertical.

5 **6** - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce qu'au moins une filière est mise en rotation autour d'un axe horizontal.

10 **7** - Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la ou les solutions polymériques utilisées sont des solutions de polyester, nylon, polysulfone, polyacétate de vinyle (PVA), polyacrylonitrile (PAN), poly vinyl pyrrolidone (PVP), chitosane, collagène, cellulose, fibrinogène, et de préférence des solutions de poly vinyl pyrrolidone (PVP).

15 **8** - Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'assemblage des filaments est réalisé au sein d'une enceinte dans laquelle circule un gaz permettant de diriger le fil formé vers un cylindre d'enroulement ou un cylindre permettant de rediriger le fil formé.

9 - Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le fil est récupéré pour être directement enroulé autour d'un cylindre d'enroulement.

20 **10** - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le fil est récupéré et torsadé, avant d'être enroulé autour d'un cylindre d'enroulement.

11 - Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le fil est soumis à un traitement thermique, de manière à transformer les filaments polymériques, en filaments inorganiques du type céramique.

25 **12** - Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la sortie de chaque élément tubulaire de la première filière est espacée de la sortie d'au moins un élément tubulaire de la deuxième filière d'une distance inférieure à 50 cm.

30 **13** - Fil présentant une cohésion propre, et une longueur supérieure à 1 m, constitué exclusivement d'un ensemble de plus de quatre filaments continus de diamètre appartenant à la gamme allant de 50 nm à 500nm, les dits filaments étant disposés côte à côte et définissant la direction globale du

fil, la cohésion du fil étant assurée par l'agencement des filaments les uns par rapport aux autres.

14 - Fil selon la revendication 13 caractérisé en ce qu'il est constitué d'au
5 moins 10 filaments.

15 - Fil selon la revendication 13 ou 14 caractérisé en ce que son diamètre global est supérieur à 1,5 microns.

16 - Fil selon l'une des revendications 13 à 15 caractérisé en ce qu'il présente une longueur supérieure à 100 mètres.

10 **17** - Fil selon l'une des revendications 13 à 16 caractérisé que les filaments sont disposés côte à côte en l'absence de nœuds ou rebroussements pour au moins 95 %, de préférence au moins 98 %, et préférentiellement 100 % des filaments constitutifs du fil.

18 - Fil selon l'une des revendications 13 à 17 caractérisé en ce que les
15 filaments sont en une matière polymérique ou bien les filaments sont en une matière inorganique du type céramique.

19 - Fil selon l'une des revendications 13 à 18 susceptible d'être obtenu par le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 12.

20 - Dispositif de filage en continu permettant de réaliser un fil constitué
20 d'un assemblage de filaments continus, comprenant les étapes successives suivantes :

a) une première filière comportant une série d'éléments tubulaires soumise à une première tension de polarisation, permettant d'électro-filer une première série de filaments polymériques à partir
25 d'une solution polymérique et une deuxième filière comportant une série d'éléments tubulaires soumise à une deuxième tension de polarisation de polarité différente de la première, permettant d'électro-filer une deuxième série de filaments polymériques à partir d'une solution polymérique, les deux séries d'éléments
30 tubulaires étant disposées et orientées de manière à ce que les deux séries de filaments générés en sortie des éléments tubulaires se rencontrent et s'associent,

b) un système de récupération et de tirage en continu du fil formé par l'assemblage des deux séries de filaments qui s'attirent du fait de leur polarité,

caractérisé en ce que les éléments tubulaires de chacune des filières sont orientés parallèlement les uns aux autres selon une direction sensiblement horizontale et les sorties des éléments tubulaires de chaque filière sont disposées dans un plan, nommé plan de sortie, qui s'étend perpendiculairement à la direction des éléments tubulaires.

5 **21** - Dispositif selon la revendication 20 caractérisé en ce que dans chacune des filières, le plan de sortie des éléments tubulaires est positionné verticalement.

22 - Dispositif selon la revendication 20 ou 21 caractérisé en ce qu'au moins l'une des filières est configurée, de manière à obtenir un débit
15 sensiblement identique sur tous les éléments tubulaires de la filière.

23 - Dispositif selon l'une des revendications 20 à 22 caractérisé en ce que toutes les filières sont configurées, de manière à obtenir un débit sensiblement identique sur tous les éléments tubulaires d'une même filière.

24 - Dispositif selon l'une des revendications 20 à 23 caractérisé en ce
20 que chaque filière comporte une série d'éléments tubulaires dont la longueur diminue avec le positionnement en hauteur de l'élément tubulaire dans le plan vertical.

25 - Dispositif selon l'une des revendications 20 à 24 caractérisé en ce qu'au moins une filière est mise en rotation autour d'un axe horizontal.

25 **26** - Dispositif selon l'une des revendications 20 à 25 caractérisé en ce qu'il comporte un cylindre d'enroulement ou un cylindre permettant de rediriger le fil formé.

27 - Dispositif selon l'une des revendications 20 à 26 caractérisé en ce qu'il comporte une enceinte dans laquelle sont placées les filières, ladite
30 enceinte étant équipée d'un système permettant d'assurer la circulation d'un gaz au sein de cette dernière et de diriger le fil formé vers un cylindre d'enroulement ou un cylindre permettant de rediriger le fil formé.

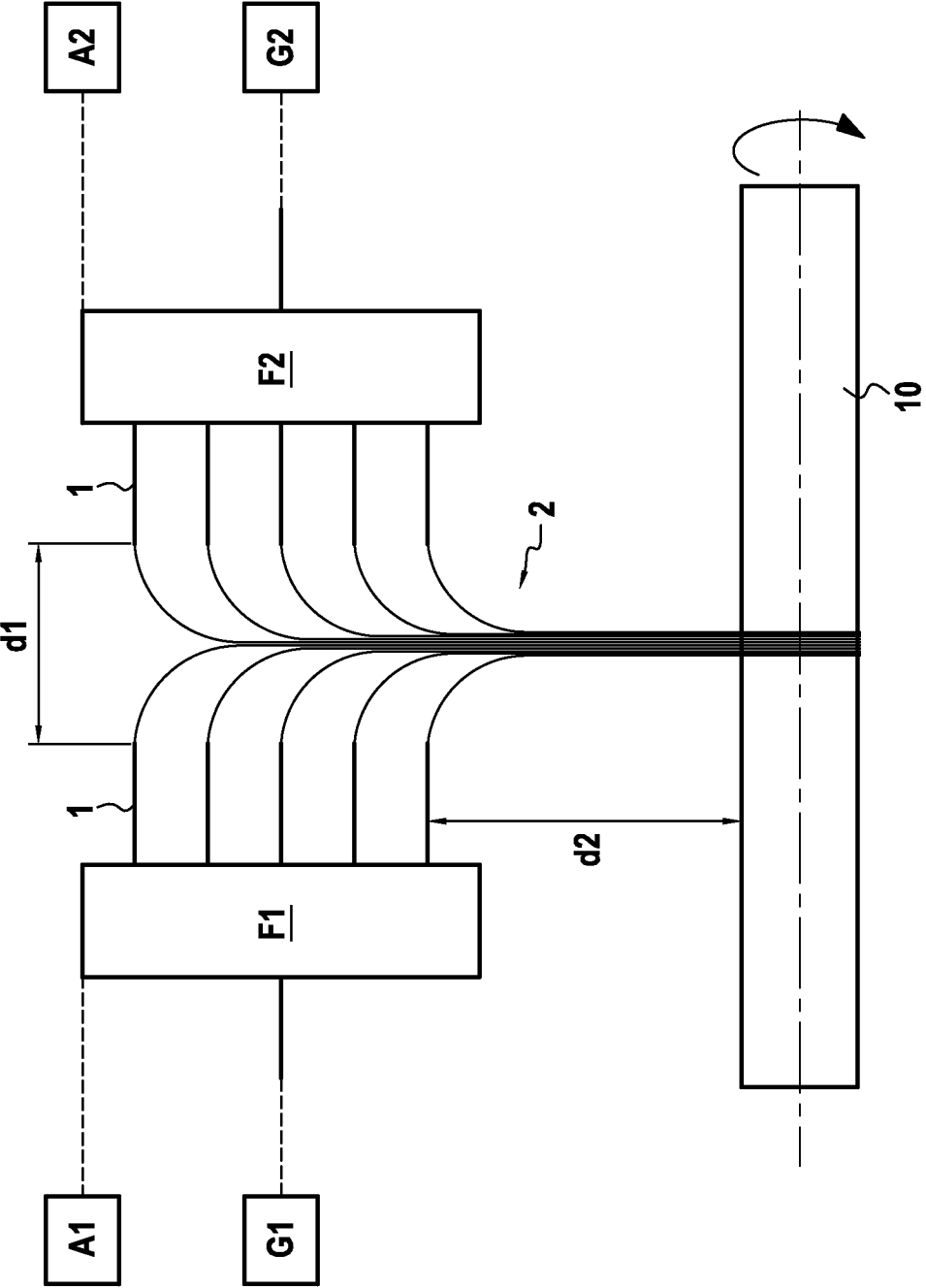


FIG.1

2/5

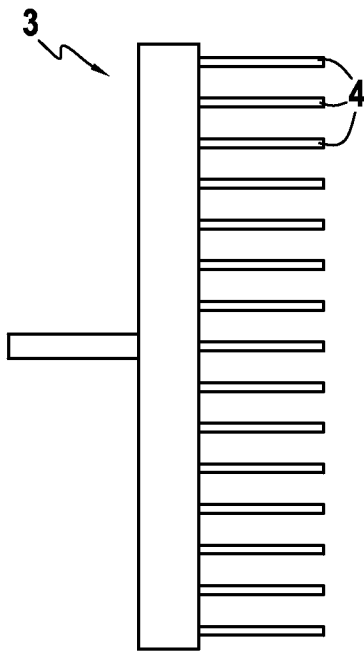


FIG. 2A

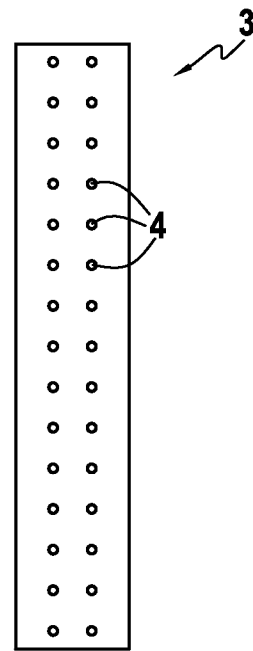


FIG. 2B

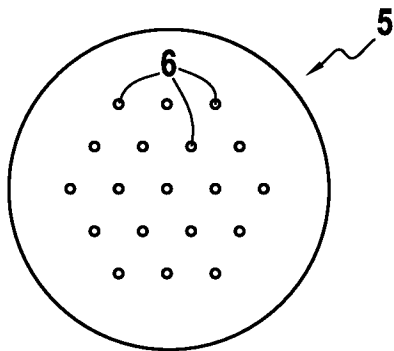


FIG. 3A

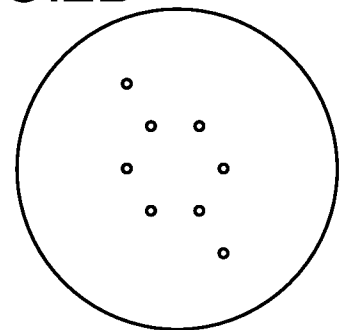


FIG. 3B

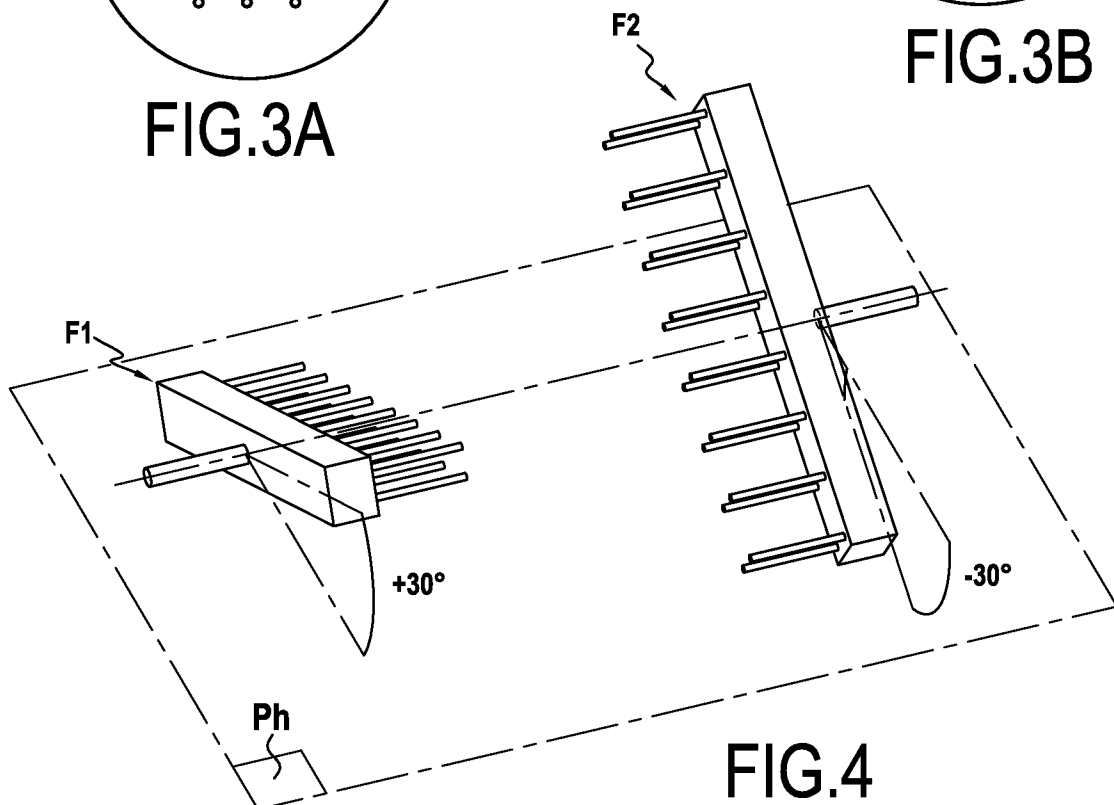


FIG. 4

3/5

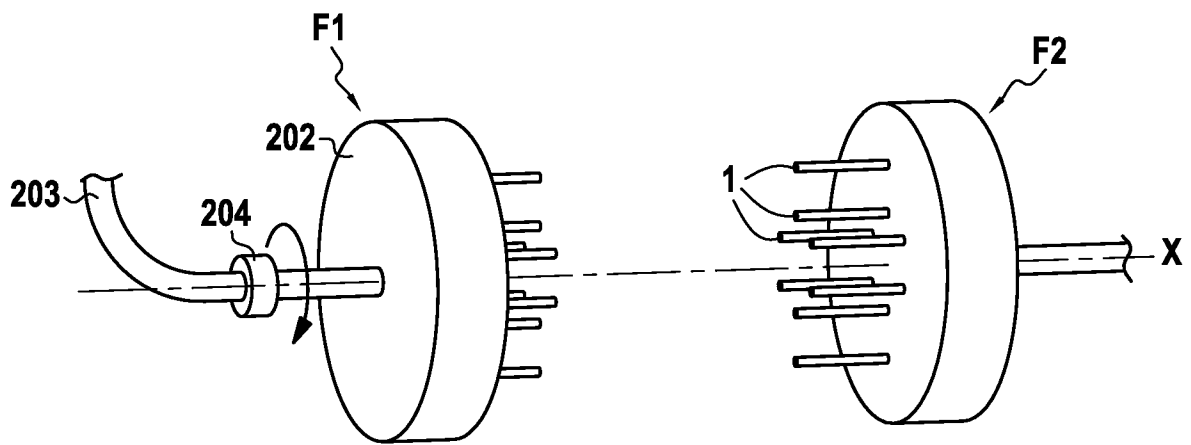


FIG. 5

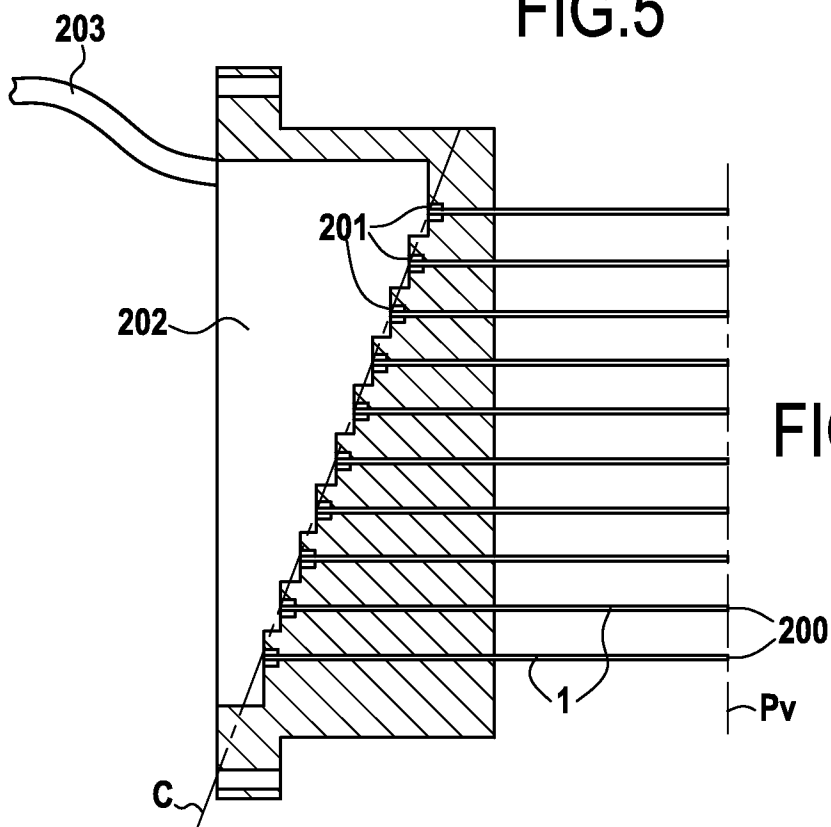


FIG. 6A

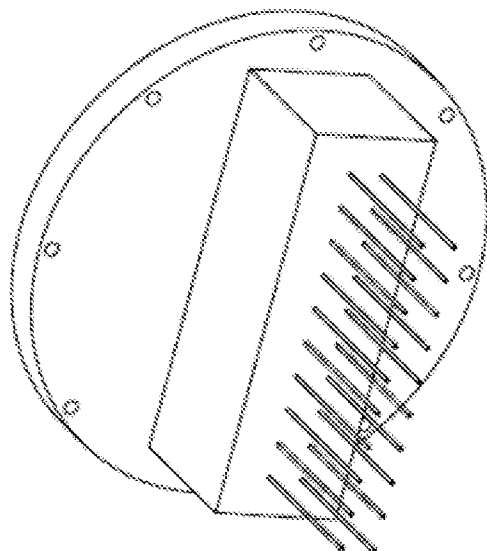


FIG. 6B

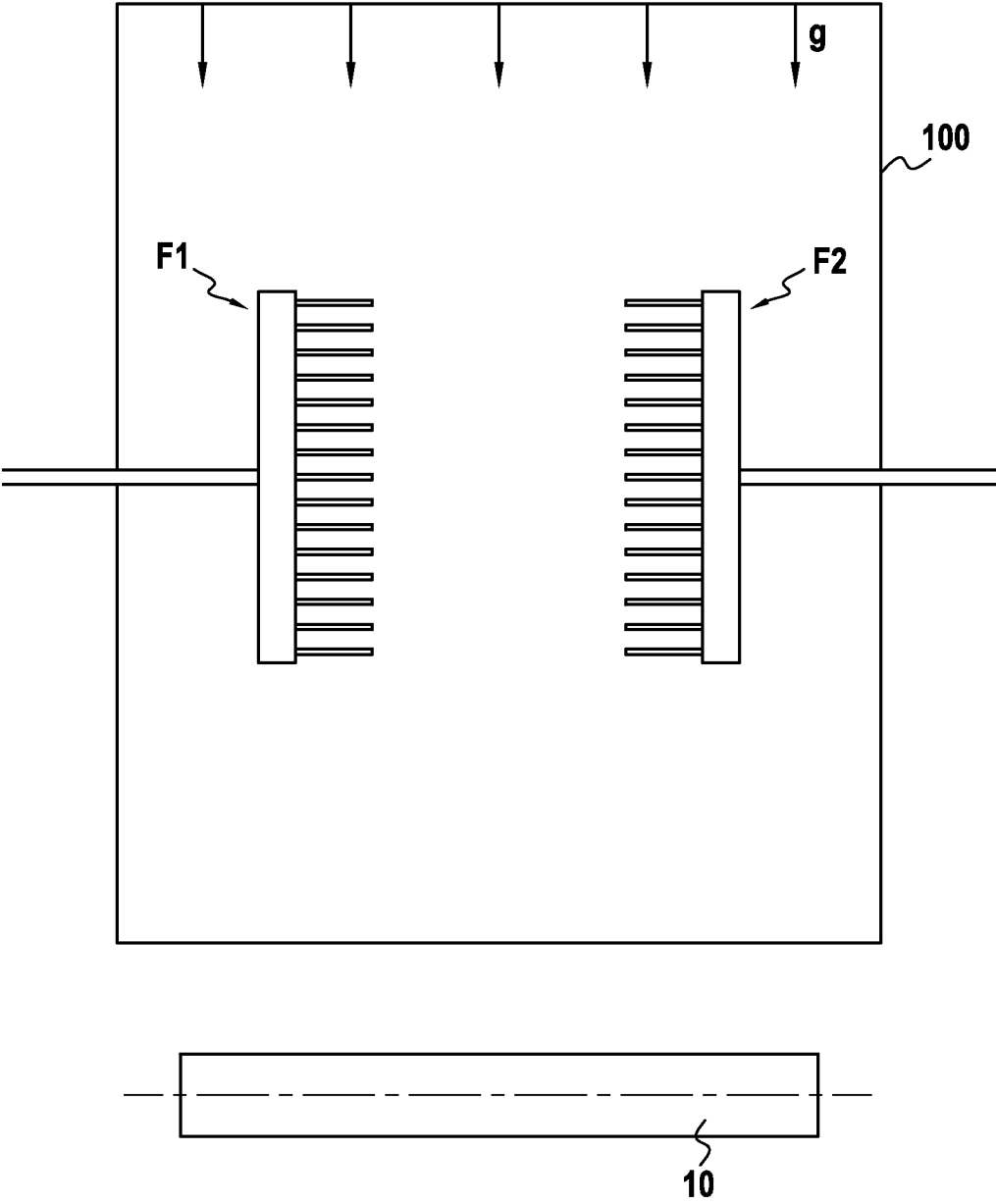


FIG.7

5/5

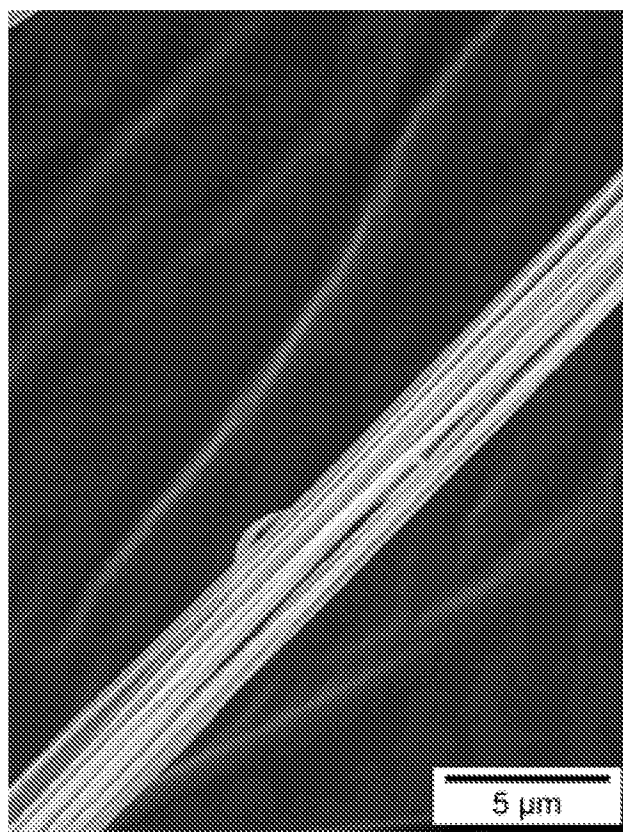


FIG.8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/050357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. D01D5/00
ADD.

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)
D01D

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 practicable, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/265469 A1 (LI XINSONG [CN] ET AL) 30 October 2008 (2008-10-30)	1,3,4,7, 9,11-20, 22,23,26
Y	examples 1-25 figures 1,2,5,7 paragraph [0012]	1,3,4, 7-10,12, 20,23,27
X	----- DATABASE WPI Week 200975 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-Q85626 XP002686509, -& CN 201 334 539 Y (BEIJING DRESS COLLEGE) 28 October 2009 (2009-10-28)	11,13-19
Y	abstract figure 2 page 5, line 16 - page 6, line 28 page 6, lines 29-31 ----- -/--	1,3,4, 7-10,12, 20,22, 23,27



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 application or patent 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

6 June 2013

Date of mailing of the international search report

14/06/2013

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

Verschuren, Jo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/050357

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 158 416 A (ANTON FORMHALS) 16 May 1939 (1939-05-16)	1,3,4,7, 9-16, 18-20, 22,23,26
Y	figures 5,6 page 1, column 2, line 38 - page 2, column 1, line 10 page 3, column 1, lines 43-60 page 3, column 1, line 75 - column 2, line 10	1,3,4, 7-10,12, 20,22, 23,27
X	----- DABIRIAN F ET AL: "Manufacturing of twisted continuous PAN nanofiber yarn by electrospinning process", FIBERS AND POLYMERS, THE KOREAN FIBER SOCIETY, HEIDELBERG, vol. 12, no. 5, 30 July 2011 (2011-07-30), pages 610-615, XP019932543, ISSN: 1875-0052, DOI: 10.1007/S12221-011-0610-6	13-16,18
Y	the whole document	17,19
X	----- PAN H ET AL: "Continuous aligned polymer fibers produced by a modified electrospinning method", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 47, no. 14, 28 June 2006 (2006-06-28) , pages 4901-4904, XP028060793, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.POLYMER.2006.05.012 [retrieved on 2006-06-28] cited in the application	13-19
Y	the whole document	17,19
Y	----- US 2004/094873 A1 (DUBSON ALEXANDER [IL] ET AL) 20 May 2004 (2004-05-20) figure 2	8,27
A	----- XIAOBO ZHANG ET AL: "Spinning and Processing Continuous Yarns from 4-Inch Wafer Scale Super-Aligned Carbon Nanotube Arrays", ADVANCED MATERIALS, WILEY VCH VERLAG, DE, vol. 18, no. 12, 1 June 2006 (2006-06-01), pages 1505-1510, XP002526895, ISSN: 0935-9648, DOI: 10.1002/ADMA.200502528 the whole document	13-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/050357

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008265469 A1	30-10-2008	CN 1776033 A	24-05-2006
		US 2008265469 A1	30-10-2008
		WO 2007054029 A1	18-05-2007

CN 201334539 Y	28-10-2009	NONE	

US 2158416 A	16-05-1939	NONE	

US 2004094873 A1	20-05-2004	AT 473082 T	15-07-2010
		AU 2002241221 A1	03-10-2002
		AU 2002241222 A1	03-10-2002
		AU 2002242929 A1	03-10-2002
		EP 1377419 A2	07-01-2004
		EP 1377420 A2	07-01-2004
		EP 1377421 A2	07-01-2004
		JP 4130364 B2	06-08-2008
		JP 2004525272 A	19-08-2004
		JP 2004530054 A	30-09-2004
		JP 2004531652 A	14-10-2004
		US 2004094873 A1	20-05-2004
		WO 02074189 A2	26-09-2002
		WO 02074190 A2	26-09-2002
		WO 02074191 A2	26-09-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2013/050357

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. D01D5/00
ADD.

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)
D01D

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2008/265469 A1 (LI XINSONG [CN] ET AL) 30 octobre 2008 (2008-10-30)	1,3,4,7, 9,11-20, 22,23,26
Y	exemples 1-25 figures 1,2,5,7 alinéa [0012]	1,3,4, 7-10,12, 20,23,27
X	----- DATABASE WPI Week 200975 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-Q85626 XP002686509, -& CN 201 334 539 Y (BEIJING DRESS COLLEGE) 28 octobre 2009 (2009-10-28)	11,13-19
Y	abrégé figure 2 page 5, ligne 16 - page 6, ligne 28 page 6, ligne 29-31 ----- -/-	1,3,4, 7-10,12, 20,22, 23,27

☒ 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

6 juin 2013

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/06/2013

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

Verschuren, Jo

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050357

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2 158 416 A (ANTON FORMHALS) 16 mai 1939 (1939-05-16)	1,3,4,7, 9-16, 18-20, 22,23,26
Y	figures 5,6 page 1, colonne 2, ligne 38 - page 2, colonne 1, ligne 10 page 3, colonne 1, ligne 43-60 page 3, colonne 1, ligne 75 - colonne 2, ligne 10	1,3,4, 7-10,12, 20,22, 23,27
X	----- DABIRIAN F ET AL: "Manufacturing of twisted continuous PAN nanofiber yarn by electrospinning process", FIBERS AND POLYMERS, THE KOREAN FIBER SOCIETY, HEIDELBERG, vol. 12, no. 5, 30 juillet 2011 (2011-07-30), pages 610-615, XP019932543, ISSN: 1875-0052, DOI: 10.1007/S12221-011-0610-6	13-16,18
Y	le document en entier	17,19
X	----- PAN H ET AL: "Continuous aligned polymer fibers produced by a modified electrospinning method", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 47, no. 14, 28 juin 2006 (2006-06-28) , pages 4901-4904, XP028060793, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.POLYMER.2006.05.012 [extrait le 2006-06-28] cité dans la demande	13-19
Y	le document en entier	17,19
Y	----- US 2004/094873 A1 (DUBSON ALEXANDER [IL] ET AL) 20 mai 2004 (2004-05-20) figure 2	8,27
A	----- XIAOBO ZHANG ET AL: "Spinning and Processing Continuous Yarns from 4-Inch Wafer Scale Super-Aligned Carbon Nanotube Arrays", ADVANCED MATERIALS, WILEY VCH VERLAG, DE, vol. 18, no. 12, 1 juin 2006 (2006-06-01), pages 1505-1510, XP002526895, ISSN: 0935-9648, DOI: 10.1002/ADMA.200502528 le document en entier	13-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050357

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008265469 A1	30-10-2008	CN 1776033 A	24-05-2006
		US 2008265469 A1	30-10-2008
		WO 2007054029 A1	18-05-2007

CN 201334539 Y	28-10-2009	AUCUN	

US 2158416 A	16-05-1939	AUCUN	

US 2004094873 A1	20-05-2004	AT 473082 T	15-07-2010
		AU 2002241221 A1	03-10-2002
		AU 2002241222 A1	03-10-2002
		AU 2002242929 A1	03-10-2002
		EP 1377419 A2	07-01-2004
		EP 1377420 A2	07-01-2004
		EP 1377421 A2	07-01-2004
		JP 4130364 B2	06-08-2008
		JP 2004525272 A	19-08-2004
		JP 2004530054 A	30-09-2004
		JP 2004531652 A	14-10-2004
		US 2004094873 A1	20-05-2004
		WO 02074189 A2	26-09-2002
		WO 02074190 A2	26-09-2002
		WO 02074191 A2	26-09-2002
