

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 000 691

②1 N° d'enregistrement national : **13 50228**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 05 D 1/08 (2013.01), B 82 Y 30/00, 40/00, C 01 B 31/02**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 10.01.13.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 11.07.14 Bulletin 14/28.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE
Etablissement public — FR.

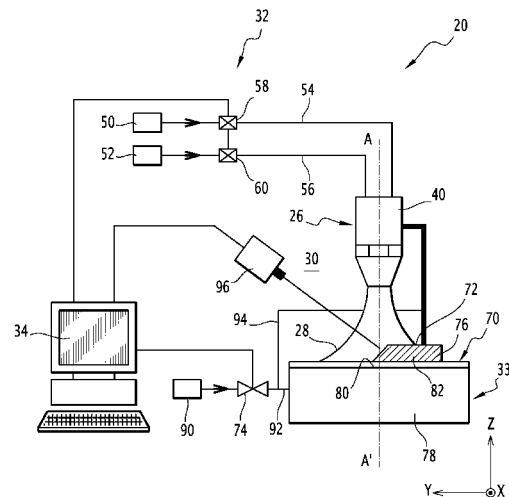
⑦2 Inventeur(s) : DURAND BERNARD -GUSTAVE -
CAMILLE, LAURENT FABRICE, LE HUU THANG et
DONNET JEAN-BAPTISTE.

⑦3 Titulaire(s) : UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE Etablissement public.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤4 **PROCEDE DE PREPARATION D'UN MATERIAU ALLONGE MUNI DE NANOSTRUCTURES DE CARBONE GREFFEES, APPAREIL ET PRODUIT ASSOCIES.**

⑤7 Ce procédé comprend les étapes suivantes:
- fourniture d'un dispositif de greffage (20) comprenant une torche (26) produisant une flamme (28) dans un volume d'air ambiant, et un support (33) de refroidissement disposé en regard de la flamme (28);
- défilement continu du matériau allongé (14) à travers la flamme (28) entre la torche (26) et le support de refroidissement (33);
- greffage continu de nanostructures de carbone (16) sur le matériau allongé (14) lors de son défilement à travers la flamme (28).



FR 3 000 691 - A1



Procédé de préparation d'un matériau allongé muni de nanostructures de carbone greffées, appareil et produit associés

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un matériau allongé muni de nanostructures de carbone greffées.

5 Un tel procédé est destiné notamment à fabriquer des produits comprenant un matériau allongé sous forme fibreuse ou solide, sur lequel sont greffées des nanostructures de carbone, telles que des nanotubes de carbone ou des nanofibres de carbone.

10 Les produits obtenus par un procédé selon l'invention sont fonctionnalisés par la présence de nanostructures de carbone greffées pour modifier et améliorer les propriétés du matériau allongé de départ.

Les produits ainsi fabriqués présentent des propriétés différentes de celles du matériau allongé de base, notamment des propriétés mécaniques, électriques ou chimiques qui sont améliorées.

15 Le matériau allongé de base est avantageusement une fibre, un assemblage de fibres tel qu'un fil, ou un réseau de fibres, tissées, tressées, tricotées, ou non tissées. Il est de préférence enroulable et déroulable à partir d'un ensemble de stockage, cet ensemble pouvant être un tambour ou une bobine.

20 Une « fibre » est une substance filamenteuse susceptible d'être filée et/ou tissée. La fibre peut être d'origine animale, végétale, artificielle, minérale ou synthétique.

Un « fil » est généralement un brin long et fin de matière, notamment de fibres, où une réunion des brins de ces matières tordues et filées.

Les fils peuvent être assemblés de manière régulière par entrelacement pour former un tissu une tresse, ou un tricot.

25 Un non-tissé est généralement une feuille ou un voile de fibres naturelles et/ou de fibres ou filaments manufacturés, exclusion faite du papier, qui n'ont pas été tissés et qui peuvent être liés entre eux de différentes façons, par exemple par assemblage mécanique (aiguilletage) ou chimique.

En variante, le matériau allongé est un solide non fibreux tel qu'un film.

30 D'une manière générale, le greffage de nanostructures de carbone sur des matériaux allongés fibreux s'effectue sous atmosphère contrôlée dans une enceinte de dépôt chimique en phase vapeur, désignée par l'acronyme anglais « CVD ».

Le matériau allongé fibreux est tout d'abord désensimé, puis un catalyseur métallique est déposé sur sa surface.

Le matériau ainsi traité est ensuite introduit dans une enceinte de dépôt chimique en phase vapeur. Cette enceinte est par exemple un four tubulaire en quartz balayé par un gaz hydrocarboné.

5 Sous certaines conditions, des nanotubes de carbone croissent alors à la surface du matériau fibreux, après un temps supérieur à plusieurs dizaines de minutes, par exemple compris entre 15 minutes et 60 minutes.

Un tel procédé, décrit par exemple dans Shaffer et al., Carbon, 48, 277-286, 2010 ou dans EP 2 254 830, est donc peu pratique à mettre en œuvre industriellement. Il présente une productivité limitée et nécessite un grand nombre de manipulations.

10 Pour pallier ce problème, EP 2 290 139 décrit un procédé de greffage dans lequel des longueurs successives d'un matériau allongé sont introduites séquentiellement dans un four à plasma, après traitement de la surface du matériau allongé, pour engendrer, dans le plasma, un greffage de nanotubes de carbone.

15 Un tel procédé améliore la productivité du greffage, mais reste compliqué à mettre en œuvre. En effet, d'une part, la présence du four à plasma nécessite de contrôler l'interface par laquelle le matériau allongé est introduit dans le four et complique le maintien d'une atmosphère contrôlée dans le four, et d'autre part, la fibre doit être maintenue à une température comprise entre 500 °C et 1000 °C avant de passer dans le plasma, ce qui complique la maîtrise du processus.

20 Un but de l'invention est d'obtenir un procédé permettant de préparer un matériau allongé muni de nanostructures de carbone greffées, qui soit très simple et économique à mettre en œuvre, tout en produisant un produit de grande qualité.

À cet effet, l'invention a pour objet un procédé du type précité, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

25 - fourniture d'un dispositif de greffage comprenant une torche produisant une flamme dans un volume d'air ambiant, et un support de refroidissement disposé en regard de la flamme ;

- défilement continu du matériau allongé à travers la flamme entre la torche et le support de refroidissement ;

30 - greffage continu de nanostructures de carbone sur le matériau allongé lors de son défilement à travers la flamme.

Le procédé selon l'invention peut comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prise(s) isolément ou suivant toute combinaison techniquement possible :

35 - le défilement continu du matériau allongé comporte le déstockage du matériau allongé brut hors d'un ensemble amont de déstockage, le passage du matériau allongé

brut déstocké à travers la flamme, puis le stockage du matériau allongé muni de nanostructures de carbone sur un ensemble aval de stockage ;

- il comporte le passage du matériau allongé entre une partie de base du support de refroidissement et une partie opposée du support de refroidissement disposée entre la partie de base et la torche, la partie de base et la partie opposée étant chacune refroidies ;

- le matériau allongé est plaqué contre la partie de base dans la flamme lors de son défilement continu à travers la flamme ;

- le support de refroidissement comporte au moins une surface inclinée de déflexion d'au moins un tronçon principal de la flamme produite par la torche, la flamme produite par la torche comprenant un tronçon défléchi situé en aval de la surface inclinée de déflexion, le matériau allongé passant à travers le tronçon défléchi ;

- la température de la région de la flamme dans laquelle passe le matériau allongé est inférieure à 700 °C, et est notamment comprise entre 400° C et 700 °C ;

- la torche produit une flamme engendrée par la combustion d'un gaz carburant hydrocarboné, tel que l'acétylène, avec de l'oxygène, le rapport du débit de gaz carburant au débit d'oxygène fourni dans la torche étant avantageusement supérieur à 1 ;

- il comporte une étape de dépôt sur la surface du matériau allongé d'un agent catalytique propre à initier la croissance de nanostructures de carbone, l'agent catalytique étant avantageusement déposé à partir d'une solution métallique diluée ;

- la vitesse de défilement du matériau allongé dans la flamme est supérieure à 1 m/min, notamment supérieure à 5 m/min, avantageusement supérieure à 300 m/min et est notamment comprise entre 300 m/min et 10000 m/min.

L'invention a également pour objet une installation de préparation d'un matériau allongé muni de nanostructures de carbone greffées, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- un dispositif de greffage comprenant une torche produisant une flamme dans un volume d'air ambiant, le dispositif de greffage comportant un support de refroidissement disposé en regard de la flamme ;

- un ensemble de défilement continu du matériau allongé à travers la flamme entre la torche et le support de refroidissement ;

le dispositif de greffage étant propre à greffer en continu des nanostructures de carbone sur le matériau allongé lors de son défilement à travers la flamme.

L'installation selon l'invention peut comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prise(s) isolément ou suivant toute combinaison techniquement possible :

4

- l'ensemble de défilement continu du matériau allongé comporte un ensemble amont de déstockage du matériau allongé brut, un mécanisme de passage du matériau allongé brut déstocké à travers la flamme, et un ensemble aval de stockage du matériau allongé muni de nanostructures de carbone ;

5 - le support de refroidissement comporte une partie de base et une partie opposée disposée entre la partie de base et la torche, la partie de base et la partie opposée étant chacune refroidie, l'ensemble de défilement étant propre à guider le matériau allongé entre la partie de base et la partie opposée ;

10 - le support de refroidissement comporte au moins une surface inclinée de déflexion d'au moins un tronçon principal de la flamme produite par la torche, la flamme produite par la torche comprenant un tronçon défléchi situé en aval de la surface inclinée de déflexion, l'ensemble de défilement étant propre à guider le matériau allongé pour qu'il passe à travers le tronçon défléchi.

15 L'invention a également pour objet un produit comprenant un matériau allongé muni de nanostructures de carbone greffées, notamment de nanotubes de carbone et/ou de nanofibres de carbone, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par le procédé tel que décrit plus haut.

20 L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple, et faite en se référant aux dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'une première installation de préparation d'un matériau allongé muni de nanostructures de carbone greffé selon l'invention ;

- la figure 2 est une vue schématique du dispositif de greffage de l'installation de la figure 1 ;

25 - la figure 3 est une vue partielle de dessus du support de refroidissement du matériau allongé dans le dispositif de greffage de la figure 2 ;

- la figure 4 est une vue partielle en coupe, prise suivant le plan IV-IV de la figure 3, illustrant le passage du matériau allongé à travers la flamme du dispositif de greffage ;

30 - la figure 5 est une vue schématique, prise en coupe, d'une torche du dispositif de greffage de la figure 2 ;

- la figure 6 est une vue analogue à la figure 5 d'une autre torche pour le dispositif de la figure 2 ;

- la figure 7 est une vue de face d'un deuxième dispositif de greffage selon l'invention pour l'installation de la figure 1 ;

35 - la figure 8 est une vue de côté de la variante de dispositif de greffage de la figure 7 ;

- la figure 9 est une vue analogue à la figure 7 d'un troisième dispositif de greffage selon l'invention ;

- la figure 10 est une photographie illustrant un produit obtenu dans l'installation de préparation de la figure 1 ;

5 - la figure 11 est une vue agrandie du produit de la figure 10.

- la figure 12 est une vue de dessus d'un appareil de caractérisation mécanique de produits contenant un matériau allongé selon l'invention ; et

10 - la figure 13 est un graphe comparant le comportement mécanique d'un produit contenant un matériau allongé selon l'invention avec un produit dépourvu de matériau allongé selon l'invention.

Sur les figures 1 à 6 est illustrée une première installation 10 de préparation d'un produit 12 muni de nanostructures de carbone selon l'invention, le produit 12 étant visible sur les figures 10 et 11.

15 Comme illustré par les figures 10 et 11, le produit 12 comporte un matériau allongé 14, sur lequel sont greffées des nanostructures de carbone 16.

Le matériau allongé 14 est par exemple formé à base de fibres macroscopiques individuelles 18, les nanostructures de carbone 16 étant greffées sur les fibres.

20 Des exemples de fibres macroscopiques sont les fibres de céramique, tels que les fibres de silice, notamment les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres de basalte, les fibres organiques, notamment les fibres organiques à haute tenue en température telles que les fibres d'aramide, notamment les fibres de méta-aramide telles que les fibres de poly(m-phénylèneisophthalamide) (NOMEX®), ou de poly(p-phénylène-téréphtalamide) (KEVLAR®), les fibres de polymère fluoré, notamment de polytétrafluoroéthylène (TEFLON®), les fibres de polyazole, tel que le poly(p-phénylène-2,6-benzobisoxazole),
25 des fibres de polysulfures, telles que le poly(sulfure de phénylène) (PPS), des fibres d'imidazole tel que le poly(benzimidazole) (ZYLON®), des fibres acryliques oxydées (LASTAN®).

Avantageusement, d'autres fibres organiques à tenue en température modérée, peuvent former le matériau allongé 14.

30 Au sens de la présente invention, une fibre est un matériau allongé présentant une longueur très supérieure à sa dimension transversale maximale. La dimension transversale minimale d'une fibre macroscopique est par exemple supérieure à 5 µm.

Le matériau allongé 14 est par exemple sous forme d'une fibre individuelle, d'un assemblage de fibres formant un fil, un ruban, un toron, ou une mèche.

Le matériau allongé 14 peut être également obtenu à partir d'un assemblage de fibres tissées, tressés, tricotées, ou encore d'un non tissé. Il peut alors former une nappe, ou un voile de fibres.

5 Le matériau allongé 14 présente une longueur très supérieure à ses autres dimensions, par exemple supérieure à 1 cm, notamment supérieure à 10 cm.

Avantageusement, le matériau allongé 14 est propre à être enroulé sur un organe de stockage rotatif de tel qu'un tambour ou une bobine, ou à être déroulé à partir d'un tel organe.

10 Dans une autre variante, le matériau allongé 14 est formé à partir d'un solide non fibreux, tel qu'une matrice solide. Il forme par exemple un film.

Les nanostructures de carbone 16 greffées sur le matériau allongé sont par exemple des nanofibres de carbone ou des nanotubes de carbone.

15 Par « nanofibres de carbone », on entend généralement une nanostructure cylindrique pleine formée de couches de graphène empilées, les couches présentant par exemple une forme de cônes, ou de plaque.

Les nanofibres présentent au moins une dimension à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire inférieure au micromètre.

20 Dans l'exemple représenté sur les figures, les nanofibres présentent ainsi une dimension transversale inférieure à 100 nanomètres, notamment inférieure à 50 nanomètres, et par exemple comprise entre 15 et 20 nanomètres. Elles présentent une longueur inférieure à 1 mm, notamment inférieure à 100 micromètres, par exemple comprise entre 20 et 30 micromètres.

25 Par « nanotube », on entend une structure cristalline particulière de forme tubulaire creuse, composée d'atomes avantageusement disposés régulièrement en pentagone, hexagone ou heptagone définissant un passage central creux.

Les nanotubes sont produits à partir d'atomes de carbone pour former des nanotubes de carbone.

Les nanotubes présentent au moins une dimension à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire inférieure au micromètre.

30 Dans l'exemple représenté sur les figures, les nanotubes présentent ainsi une dimension transversale inférieure à 100 nanomètres, notamment inférieure à 50 nanomètres et par exemple comprise entre 15 et 20 nanomètres. Ils présentent une longueur inférieure à 1 mm, notamment inférieure à 100 micromètres, par exemple comprise entre 20 et 30 micromètres. Les nanotubes de carbone sont en particulier une
35 forme allotropique du carbone.

Dans un mode de réalisation, les nanotubes sont des nanotubes de carbone monofeuillets (ou « single walled nanotubes » en anglais).

Avantageusement, les nanotubes sont des nanotubes de carbone multifeuillets (ou « multi walled nanotubes ») présentant plusieurs feuillets de graphène enroulés les uns autour des autres, par exemple en cylindres concentriques.

Grâce à la mise en œuvre du procédé selon l'invention, les nanostructures 16 sont greffées sur la surface du matériau allongé 14.

Ce greffage est par exemple réalisé par une liaison chimique covalente entre le matériau allongé 14 et les atomes constituant la nanostructure 16. Ainsi, les nanostructures 16 sont fixées sur le matériau allongé 14 et sont déplaçables conjointement avec elle. Ce greffage peut se traduire par un ancrage de plusieurs nanomètres de la nanostructure 16 à la surface du matériau allongé 14.

Dans l'exemple représenté sur les figures 10 et 11, les nanostructures 16 constituent une nappe autour du matériau allongé 14, chaque nanostructure 16 étant fixée en un premier point sur le matériau allongé 14 ou sur une autre nanostructure 16. Chaque nanostructure 16 présente en outre une extrémité libre ou liée à une autre nanostructure 16.

La densité surfacique de nanostructures 16 greffées sur le matériau allongé 14 est avantageusement supérieure à 0,01 mg de nanostructures par centimètre carré et est par exemple comprise entre 0,01 mg / cm² et 5 mg / cm² de nanostructure 16.

Ainsi, les nanostructures 16 modifient les propriétés du matériau allongé 14, pour augmenter par exemple la conductivité du matériau allongé 14 ou sa résistance mécanique.

Comme illustré par les figures 1 à 6, l'installation 10 de préparation selon l'invention comporte un dispositif de greffage 20 de nanostructures 16 sur le matériau allongé 14, et un ensemble 22 de défilement en continu du matériau allongé 14 dans le dispositif de greffage 20.

Avantageusement, l'installation 10 comporte en outre un ensemble 24 de pré-traitement du matériau allongé 14 avant son passage dans le dispositif de greffage 20.

Le dispositif de greffage 20 est illustré par la figure 2. Il comporte, selon l'invention, une torche 26 de génération d'une flamme 28 dans un volume d'air ambiant 30, un ensemble 32 de convoyage de gaz vers la torche 26 pour alimenter la flamme 28, et un support de refroidissement 33 disposé sous la torche 26.

Le dispositif de greffage 20 comporte en outre une unité 34 de commande et de régulation.

Comme illustré par les figures 2, 4 et 5, la torche 26 s'étend avantageusement suivant un axe A-A' vertical. Elle comprend un corps 40 définissant au moins un canal 42 de convoyage d'un mélange de gaz.

5 Dans l'exemple représenté sur les figures 2 et 5, la torche 22 définit un canal central 42 unique d'injection de gaz. Le canal 42 est raccordé en amont à l'ensemble de convoyage de gaz 32. Il débouche en aval par une ouverture aval 46 s'étendant en regard de l'ensemble de réception 32.

Le canal 42 s'étend ici suivant l'axe A-A', au centre de la torche 22.

10 Dans la variante représentée sur la figure 6, la torche 22 définit une pluralité de canaux auxiliaires 44 périphériques pour l'injection d'un gaz de refroidissement.

Les canaux 44 sont disposés autour du canal central 42. Chaque canal auxiliaire 44 présente une section inférieure à celle du canal central 42.

Le canal auxiliaire 44 est raccordé en amont à l'ensemble de convoyage de gaz 32.

15 La flamme 28 est engendrée à la sortie et en dessous de la torche 26, en regard de l'ouverture 46. Elle présente un profil sensiblement tronconique divergent à l'écart de la torche 22 en se répartissant sur le support de refroidissement 33.

20 L'ensemble de convoyage de gaz 32 comporte au moins une source 50 de gaz combustible, au moins une source 52 de gaz comburant, une conduite 54 de convoyage du gaz combustible depuis la source 50 vers la torche 22 et une conduite de convoyage 56 de gaz comburant depuis la source 52 vers la torche 22.

Avantageusement, l'ensemble de convoyage 32 comporte en outre un premier régulateur 58 de gaz combustible et un deuxième régulateur 60 de gaz comburant.

25 Le gaz combustible présent dans la source 50 contient des atomes destinés à former les nanostructures de carbone. Le gaz combustible contient par exemple un hydrocarbure. Il comprend ou est constitué avantageusement d'acétylène. La source de gaz combustible 50 contient donc de l'acétylène pur ou en mélange.

Le gaz comburant contenu dans la source 52 est par exemple de l'oxygène, pur ou en mélange.

30 Les conduites 54, 56 raccordent respectivement chaque source 50, 52 respective au canal 42. Un mélangeur peut être interposé entre les sources 50, 52 et la torche 22 pour mélanger les gaz provenant des conduites 54, 56 avant son introduction dans le canal 42.

35 Chaque régulateur 58, 60 est propre à régler le débit de gaz circulant dans la conduite 54, 56 sur laquelle il est monté. Les régulateurs 58, 60 sont raccordés à l'unité de commande 34.

Pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, les régulateurs 58, 60 sont propres à maintenir avantageusement un rapport du débit volumique de gaz combustible au débit volumique de gaz comburant compris entre 1,2 et 1,5, avantageusement entre 1,25 et 1,30.

5 Dans cet exemple, les régulateurs 58, 60 sont en outre aptes à maintenir un débit volumique total de gaz inférieur à 1 litre/minute, et par exemple compris entre 0,2 litres/minute et 0,8 litres/minute, notamment entre 0,4 litres/minute et 0,5 litres/minute.

10 Dans la variante représentée sur la figure 6, l'ensemble de convoyage 32 comporte en outre une source 62 de gaz de refroidissement, et une conduite 64 d'amenée du gaz de refroidissement dans chacun des canaux auxiliaires 44. La conduite 64 est munie d'un régulateur 68 de gaz de refroidissement.

Le gaz de refroidissement est par exemple de l'argon, ou de l'hélium.

15 Dans l'exemple illustré par la figure 2, le support 33 de refroidissement comporte une partie inférieure 70 de base et une partie supérieure 72 opposée, le matériau allongé 14 étant destiné à circuler dans la flamme 28 entre la partie inférieure 70 et la partie supérieure 72.

Le support de refroidissement 33 comporte en outre un ensemble 74 de régulation thermique apte à refroidir, de manière contrôlée, la partie inférieure 70 et/ou la partie supérieure 72.

20 La partie inférieure 70 comporte un substrat 76 destiné à entrer en contact avec le matériau allongé 14 et un bloc 78 de régulation thermique disposé sous le substrat 76.

Le substrat 76 est avantageusement réalisé d'une plaque métallique plane. Il définit une surface supérieure 80 d'appui du matériau allongé 14 s'étendant transversalement par rapport à l'axe A-A', en regard de la torche 26.

25 La partie supérieure 72 est disposée axialement entre la torche 26 et la partie inférieure 70.

30 Elle comporte un corps supérieur 82 qui, dans cet exemple, présente une forme de cavalier. Le corps supérieur 82 délimite une surface inférieure 84 placée en regard de la surface supérieure d'appui 80 du matériau allongé 14, et une surface supérieure inclinée 86 pour défléchir la flamme 28 vers le matériau allongé 14.

Le corps supérieur 82 définit, dans la surface supérieure 86, une encoche 88 centrale de passage du matériau allongé 14.

Dans cet exemple, la surface inférieure 84 est sensiblement parallèle à la surface supérieure d'appui 80.

35 La surface inclinée 86 présente une inclinaison non nulle, et inférieure à 90° par rapport à la surface supérieure 80, en projection dans un plan passant par l'axe A-A'.

L'angle d'inclinaison α de la surface inclinée 86 par rapport à la surface supérieure 80 est ainsi compris entre 20° et 60° pour assurer une déflexion efficace d'une partie latérale de la flamme 28.

5 L'encoche 88 présente une forme incurvée correspondant à une partie du contour de la flamme 28.

Ainsi, la partie supérieure 72 est apte à assurer le plaquage du matériau allongé 14 contre la surface supérieure 80, le refroidissement de la zone active de la flamme 28, et son orientation optimale, afin d'opérer un traitement le plus efficace possible du matériau allongé 14 depuis la zone riche en précurseurs carbonés dans la flamme 28.

10 L'ensemble 74 de régulation thermique comporte une source 90 de fluide réfrigérant, une première conduite 92 de circulation de fluide réfrigérant à travers la partie inférieure 70, et une deuxième conduite 94 de circulation de fluide réfrigérant à travers la partie supérieure 72.

15 L'ensemble 74 comprend en outre un capteur de température 96, par exemple un pyromètre, propre à mesurer la température de la région de la flamme 28 en regard d'un point de contact du matériau allongé 14 avec la surface supérieure 80, au voisinage de la partie inférieure 70.

20 Le fluide réfrigérant est propre à évacuer par échange thermique sans contact la chaleur générée par la flamme 28. Il est par exemple formé d'eau, d'un mélange d'eau avec un autre réfrigérant tel que du glycol, ou de dioxyde de carbone.

L'unité de commande 34 est propre à commander l'ensemble de convoyage de gaz 32 pour fournir un mélange adéquat de gaz combustible et de gaz comburant, avec éventuellement du gaz réfrigérant.

25 L'unité 34 est propre également à commander l'ensemble de régulation thermique 74 pour maintenir la température de la flamme, au niveau du d'un point de contact entre le matériau allongé 14 et la surface supérieure 80, telle que mesurée par le capteur 96, conforme à une température de consigne comprise par exemple entre 400°C et 700°C , notamment entre 500°C et 700°C .

30 Selon l'invention, la torche 26, la flamme 28, et le support de refroidissement 33 sont placées dans un volume d'air ambiant, par exemple dans un bâtiment, sans être placés dans une enceinte de confinement dans laquelle une atmosphère particulière est définie.

En particulier, la teneur volumique en oxygène dans le volume d'air ambiant est supérieure à 19 %, et est notamment comprise entre 20 % et 22 %.

35 La teneur volumique en azote dans le volume d'air ambiant est supérieure à 70 %, et est notamment comprise entre 75 % et 80 %.

Le procédé de préparation selon l'invention peut donc être mis en œuvre de manière très simple, sans prévoir une enceinte de confinement dans laquelle une atmosphère particulière doit être contrôlée. L'atmosphère régnant autour de la torche 26, et en particulier entre la torche 26 et le support de refroidissement 33 autour de la flamme 28 n'est pas contrôlée.

En référence à la figure 1, l'ensemble de défilement 22 comporte un élément amont 100 de déstockage du matériau allongé 14 brut, avant son passage dans le dispositif de greffage 20, un mécanisme (non représenté) de guidage du matériau allongé 14 à travers le dispositif de greffage 20, et un élément aval 102 de stockage du matériau allongé 14 muni de nanostructures de carbone 16 greffées, issu du dispositif de greffage 20.

L'élément amont 100 comporte par exemple un organe amont d'enroulement du matériau allongé brut 14. Le matériau allongé brut 14 est propre à être déstocké hors de l'élément amont 100 d'une manière continue.

Le mécanisme de guidage du matériau allongé 14 est propre à guider le matériau 14 dans le dispositif de greffage 20 pour l'appliquer sur la surface 80 et le positionner dans la flamme 28 en regard de la surface inclinée 86 de la partie supérieure 72.

Il comporte des moyens de réglage de la position du matériau allongé 14 par rapport à la surface supérieure 80 et par rapport à la surface inclinée 86 qui peuvent être pilotés par l'unité 34 de commande.

L'élément aval 102 comporte par exemple un organe aval d'enroulement du matériau allongé 14 greffé. Le matériau allongé greffé 14 est propre à être stocké dans l'élément aval 102 d'une manière continue.

En outre, l'élément aval 102 et/ou le mécanisme de guidage comportent un moyen d'entraînement du matériau allongé 14 à une vitesse donnée dans le dispositif de greffage 20. La vitesse donnée est par exemple supérieure à 1 m/min, et est notamment supérieure à 5 m/min. Cette vitesse est avantageusement supérieure à 300 m/min et par exemple comprise entre 300 m/min et 10000 m/min.

L'ensemble 24 de pré-traitement est disposé entre l'élément amont 100 de déstockage et le dispositif de greffage 20. Il comporte un dispositif 110 d'application d'un agent catalytique propre à initier la croissance de nanostructures de carbone sur la surface extérieure du matériau allongé 14 brut. L'agent catalytique est par exemple formé d'un métal tel que du fer, du nickel, du cobalt. Il se dépose sous forme d'une pluralité de sites propres à engendrer la croissance de nanostructures de carbone 16 sur la surface du matériau allongé 14.

Avantageusement, le dispositif 110 comporte des moyens 112 de trempage du matériau allongé 14 dans une solution diluée contenant un métal, et des moyens 114 de séchage.

5 Un procédé de préparation du produit 12 selon l'invention à l'aide de l'installation 10 va maintenant être décrit.

Initialement, le dispositif de greffage 20 est fourni et est disposé dans un volume d'air ambiant.

10 Du matériau allongé brut 14 est disposé dans l'ensemble amont de déstockage 100 et est déployé à travers l'ensemble de pré-traitement 24, lorsqu'il est présent, à travers le dispositif de greffage 20, jusqu'à l'élément aval 102 de stockage.

Puis, le dispositif de greffage 20 est activé. À cet effet, l'ensemble de régulation thermique 74 est mis en route pour provoquer le refroidissement de la partie inférieure 70 et de la partie supérieure 72 du support de refroidissement 33.

15 Par ailleurs, un mélange de gaz comburant et de gaz combustible est fourni dans la torche 26 pour allumer et alimenter la flamme 28.

Le capteur de température 96 est en outre activé pour régler la température de la flamme 28.

20 L'unité de commande 34 pilote le rapport volumique du gaz combustible au gaz comburant pour le maintenir avantageusement entre 1,1 et 1,4, notamment entre 1,25 et 1,3.

Le volume total de gaz combustible et de gaz comburant est supérieur à 0,3 l/min et est notamment compris entre 0,4 l/min et 0,5 l/min.

25 La flamme 28 est créée dans un volume d'air ambiant, sans qu'il soit nécessaire de créer une atmosphère particulière autour de la torche 26, ce qui est particulièrement simple d'utilisation.

Une fois la flamme 28 stabilisée, la position de la surface supérieure 80, et de la partie inférieure 70 est réglé pour assurer qu'une température comprise entre 400 °C et 700 °C, avantageusement entre 500 °C et 700 °C esprésente dans la zone de la flamme 28 dans laquelle le matériau allongé 14 va circuler.

30 Ainsi, la distance axiale séparant l'extrémité libre de la torche 26 de la surface 80 est par exemple comprise entre 3 mm et 5 mm, notamment entre 4 mm et 4,5 mm.

Ceci étant fait, le matériau allongé 14, par exemple un fil de carbone, est entraîné pour défiler en continu entre l'élément amont de déstockage 100 et l'élément aval de stockage 102, à travers l'ensemble de pré-traitement 24 et le dispositif de greffage 20.

35 Lors du passage dans l'ensemble de pré-traitement 24, le matériau allongé brut 14 est muni de sites métalliques de greffage sur sa surface extérieure. Avantageusement, il

trempe dans une solution métallique fournie dans les moyens 112 de trempage, puis il sèche dans les moyens de séchage 114.

5 Le matériau allongé 14 passe ensuite dans le dispositif de greffage 20. Il est appliqué contre la surface supérieure 80 et pénètre dans la flamme 28. Comme illustré par la figure 4, il passe en regard de la surface inclinée 86 de la partie supérieure 70.

La flamme 28 étant projetée contre la surface 86, elle présente un tronçon principal 120, en amont de son contact avec la surface inclinée 86 et un tronçon 122 défléchi sur la surface 86, dans lequel circule le matériau allongé 14.

10 Si nécessaire, un gaz de refroidissement, tel que de l'argon est ajouté dans la flamme 28.

Ainsi, le matériau allongé 14 est soumis à une partie de la flamme 28 qui présente une température contrôlée, et dont le refroidissement est maîtrisé.

Dans cet exemple, le matériau allongé 14 circule en continu dans la flamme 28 à une vitesse comprise entre 300 mm/min et 6000 mm/min.

15 Ce passage provoque le greffage continu de nanostructures de carbone 16 sur le matériau allongé 14, sur la surface du matériau allongé 14 placé en regard de la flamme 28.

20 La longueur des nanostructures 16 est par exemple supérieure à 10 μm , et notamment comprise entre 20 μm et 30 μm . Le diamètre maximal des nanostructures 16 est par exemple inférieure à 1 μm et est notamment inférieure à 50 nm.

Le matériau allongé 14, muni de nanostructures de carbone 16 est ensuite stocké dans l'ensemble aval 102, en continu.

25 Le procédé selon l'invention est donc particulièrement simple à mettre, tout en permettant une productivité optimale. Il permet de greffage efficace de nanostructures de carbone sur des matériaux allongés divers, tels que des fibres, des fils, des matrices structurées, des voiles, ...

Ce procédé est en outre très sûr pour les opérateurs, puisqu'il implique un greffage des nanostructures 16 sur le matériau allongé 14.

30 Le greffage est mis en œuvre de manière continue, au fur et à mesure du défilement du matériau allongé 14 à travers la flamme 28.

Les produits 12 obtenus sont visibles par exemple sur les figures 11 et 12.

Dans une première variante d'installation 10 représentée sur les figures 7 et 8, un matériau allongé 14 sous forme d'une bande 130 est introduit dans le dispositif de greffage 20.

La surface supérieure 80 de la partie inférieure 70 du support présente une forme incurvée, convexe vers la torche 26, à l'exception d'un tronçon 132 plan situé en regard de la partie supérieure 72 et de la flamme 28.

L'ensemble amont 100 et l'ensemble aval 102 comprennent chacun une bobine.

5 La bobine de l'ensemble amont 100 est propre à dérouler le matériau allongé brut 14, la bobine de l'ensemble aval 102 étant propre à enrouler le matériau allongé 14 muni des nanostructures 16.

10 Dans une deuxième variante installation 10 représentée sur la figure 9, l'installation 10 comporte un premier dispositif de greffage amont 20A d'une partie supérieure du matériau allongé 14 et un deuxième dispositif de greffage aval 20B d'une partie inférieure du matériau allongé 14.

Le premier dispositif de greffage 20A est orienté à l'opposé du deuxième dispositif de greffage 20B.

15 Ainsi, la torche 26 du premier dispositif de greffage 20A s'ouvre dans un premier sens (vers le bas sur la figure 9) vers le support de refroidissement 33 de ce dispositif 20A.

La torche 26 du deuxième dispositif de greffage 20B s'ouvre à l'opposé du premier sens dans un deuxième sens (vers le haut sur la figure 9) en regard du support de refroidissement 33 de ce dispositif 20B.

20 Ainsi, lorsque le matériau allongé 14 passe à travers le premier dispositif de greffage 20A, une première partie de la surface extérieure 14 de ce matériau est munie de nanostructures 16.

25 Puis, lorsque le matériau allongé 14 passe à travers le deuxième dispositif de chauffage 20B, une deuxième partie de la surface extérieure 14 de ce matériau 14 qui était en contact avec la surface supérieure 80 de l'ensemble de refroidissement 33 du premier dispositif de greffage 20A est à son tour munie de nanostructures 16.

30 L'invention qui vient d'être décrite permet d'obtenir des matériaux allongés 14 munis de nanostructures de carbone 14 greffées qui sont utilisables dans de nombreux domaines techniques, comme par exemple le renforcement de matrices en matériau polymère, l'obtention de matériaux composites structurels pour obtenir des pièces composites à haute performance (par exemple pour l'aéronautique, les sports et loisirs, le ferroviaire, l'automobile), ou le développement de matériaux intelligents (filtration, textiles intelligents, piles à combustible).

35 Dans un exemple de réalisation, un matériau allongé 14 formé de fils de carbone a été muni de nanostructures de carbone 16 constituées de nanotubes, à l'aide d'un procédé selon l'invention.

Les fils de carbone modifiés ont été moulés par stratification manuelle à l'aide d'une résine époxy 2025 de la société AXON.

Des barreaux composites réalisés à partir de fils de carbone de type T300 de la société TORAY ayant une longueur de 80 mm, une largeur de 2 mm, et une épaisseur de 1 mm, avec une tolérance de plus ou moins 0,06 mm ont été obtenus en noyant quatre

À titre de comparaison, des éprouvettes contenant des fils de carbone bruts, non traités par le procédé selon l'invention, ont été moulées.

La résistance électrique des éprouvettes comprenant des fils traités par le procédé selon l'invention est inférieure à 30 ohms, alors que les éprouvettes comprenant des fils non traités présentent une résistance électrique voisine de 235 ohms.

Ces barreaux composites 300 ont été sollicités selon un déplacement dynamique sinusoïdal en flexion trois (encasté aux extrémités 302A, 302B et au centre 302C) pour réaliser une analyse dynamique thermomécanique (DTMA en anglais). La distance entre appuis était de 60 mm, la fréquence de 5 Hz, la vitesse de montée en température de 2 °C/min et le débattement de $\pm 10 \mu\text{m}$. Les essais ont été conduits entre 25 °C et 110 °C, avant la transition vitreuse de la résine. Une vue de dessus du montage est présentée sur la figure 11.

La figure 12 montre l'évolution du module de stockage E' en fonction de la température, les barreaux composites sur lesquels sont greffés des nanostructures sur des fibres de carbone présentent un module de stockage E'_{310} supérieur de 10 % au module de stockage E'_{312} du barreau de référence.

Par rapport aux procédés de l'état de la technique, le procédé selon l'invention est donc particulièrement simple à mettre en œuvre, puisqu'il ne nécessite pas d'introduire les particules dans un four, ni de régler une atmosphère particulière dans le four. Le procédé peut être mis en œuvre de manière simple et pratique, directement dans un volume d'air ambiant. La croissance de nanotubes obtenue est alors rapide, contrairement à celle des procédés de l'état de la technique, notamment celui décrit dans Shaffer et al., Carbon, 48, 277-286, 2010, ce qui permet d'obtenir des rendements élevés.

Par ailleurs, les inventeurs ont découvert d'une manière particulièrement surprenante que les procédés flammes utilisés dans l'état de la technique pour produire des nanostructures de carbone libres (voir par exemple US2011/0059006 et US 2010/0119724) pouvaient, en présence d'un matériau allongé passant dans la flamme, conduire au greffage de nanostructures sur le matériau allongé. Le procédé selon l'invention permet de fixer les nanostructures sur le matériau allongé pour produire un

matériau allongé modifié présentant des propriétés améliorées. Les produits allongés ainsi obtenus sont utilisables notamment pour être noyés dans une grande variété de matrices polymère pour améliorer les propriétés de la matrice.

5 Le procédé selon l'invention comprend le défilement en continu du matériau allongé à travers la flamme, dans un volume d'air libre, ce qui garantit un greffage rapide et efficace d'une grande longueur du matériau allongé. Le procédé ne nécessite donc pas d'immobiliser pendant une durée significative les échantillons à traiter dans une atmosphère confinée (comme dans EP 2 224 830, dans Yoon et al., Science of the Total Environment, 409, 4132-4138, 2011, ou dans Shaffer et al., Carbon, 48, 277-286, 2010) 10 ou à immobiliser les échantillons à traiter dans une flamme (voir Amini et al., Carbon 48, 3131-3138, 2010 ou Mai et al. Carbon 50, 2347-2374, 2012).

Le procédé selon l'invention évite également de prévoir des interfaces complexes avec un four de CVD, lorsque le matériau est introduit en continu dans un tel four comme dans EP 2 290 139.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé de préparation d'un matériau allongé (14) muni de nanostructures (16) de carbone greffées, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

5 - fourniture d'un dispositif de greffage (20) comprenant une torche (26) produisant une flamme (28) dans un volume d'air ambiant, et un support (33) de refroidissement disposé en regard de la flamme (28) ;

- défilement continu du matériau allongé (14) à travers la flamme (28) entre la torche (26) et le support de refroidissement (33) ;

10 - greffage continu de nanostructures de carbone (16) sur le matériau allongé (14) lors de son défilement à travers la flamme (28).

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le défilement continu du matériau allongé (14) comporte le déstockage du matériau allongé brut hors d'un ensemble amont (100) de déstockage, le passage du matériau allongé brut (14) déstocké
15 à travers la flamme (28), puis le stockage du matériau allongé (14) muni de nanostructures de carbone (16) sur un ensemble aval (102) de stockage.

3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comporte le passage du matériau allongé (14) entre une partie (70) de base du support de refroidissement (33) et une partie opposée (72) du support de refroidissement (33)
20 disposée entre la partie de base (70) et la torche (26), la partie de base (70) et la partie opposée (72) étant chacune refroidies.

4.- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le matériau allongé (14) est plaqué contre la partie de base (70) dans la flamme (28) lors de son défilement continu à travers la flamme (28).

25 5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support de refroidissement (33) comporte au moins une surface inclinée (86) de déflexion d'au moins un tronçon principal (120) de la flamme (28) produite par la torche (26), la flamme (28) produite par la torche (26) comprenant un tronçon défléchi (122) situé en aval de la surface inclinée de déflexion (36), le matériau allongé (14)
30 passant à travers le tronçon défléchi (122).

6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température de la région de la flamme (28) dans laquelle passe le matériau allongé (14) est inférieure à 700 °C, et est notamment comprise entre 400° C et 700 °C.

35 7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la torche (26) produit une flamme (28) engendrée par la combustion d'un gaz carburant hydrocarboné, tel que l'acétylène, avec de l'oxygène, le rapport du débit de gaz

carburant au débit d'oxygène fourni dans la torche (26) étant avantageusement supérieur à 1.

5 8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une étape de dépôt sur la surface du matériau allongé (14) d'un agent catalytique propre à initier la croissance de nanostructures de carbone (16), l'agent catalytique étant avantageusement déposé à partir d'une solution métallique diluée.

9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la vitesse de défilement du matériau allongé (14) dans la flamme (28) est supérieure à 1 m/min.

10 10.- Installation (10) de préparation d'un matériau allongé (14) muni de nanostructures de carbone (16) greffées, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- un dispositif de greffage (20) comprenant une torche (26) produisant une flamme (28) dans un volume d'air ambiant, le dispositif de greffage (20) comportant un support (33) de refroidissement disposé en regard de la flamme (28) ;

15 - un ensemble (22) de défilement continu du matériau allongé (14) à travers la flamme (28) entre la torche (26) et le support de refroidissement (33) ;

le dispositif de greffage (20) étant propre à greffer en continu des nanostructures de carbone (16) sur le matériau allongé (14) lors de son défilement à travers la flamme (28).

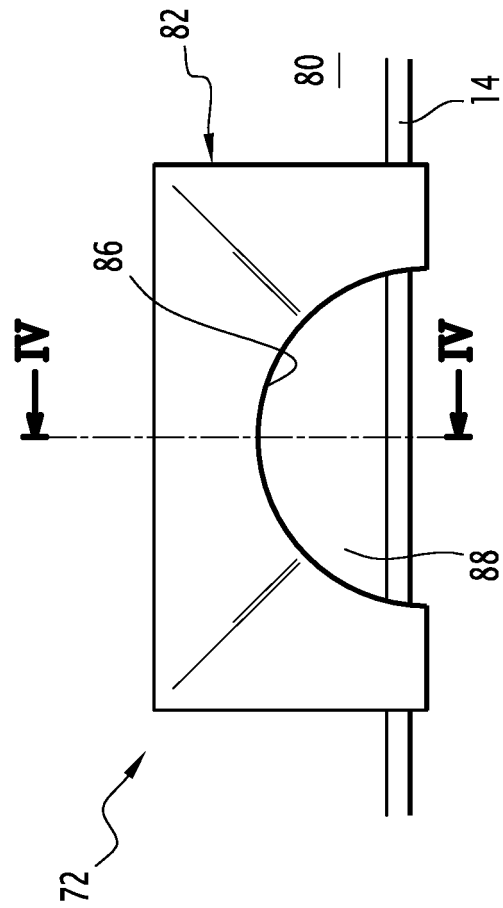
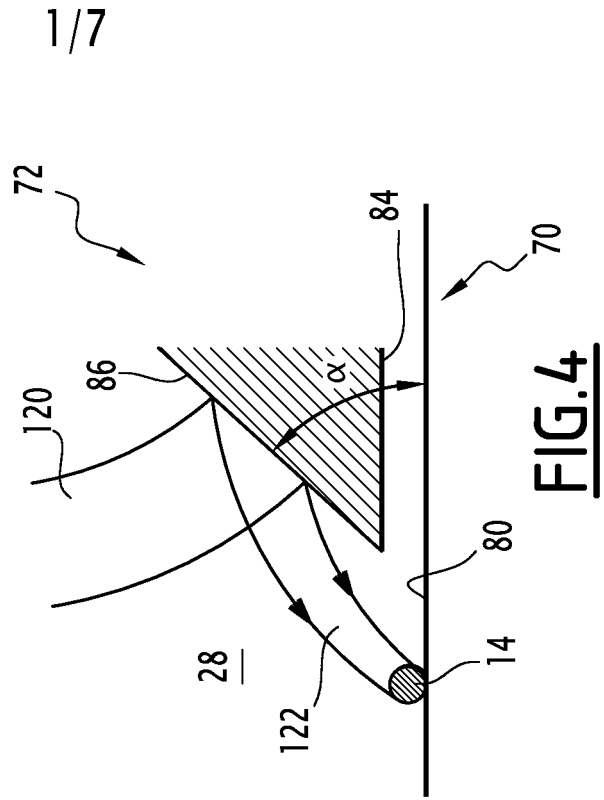
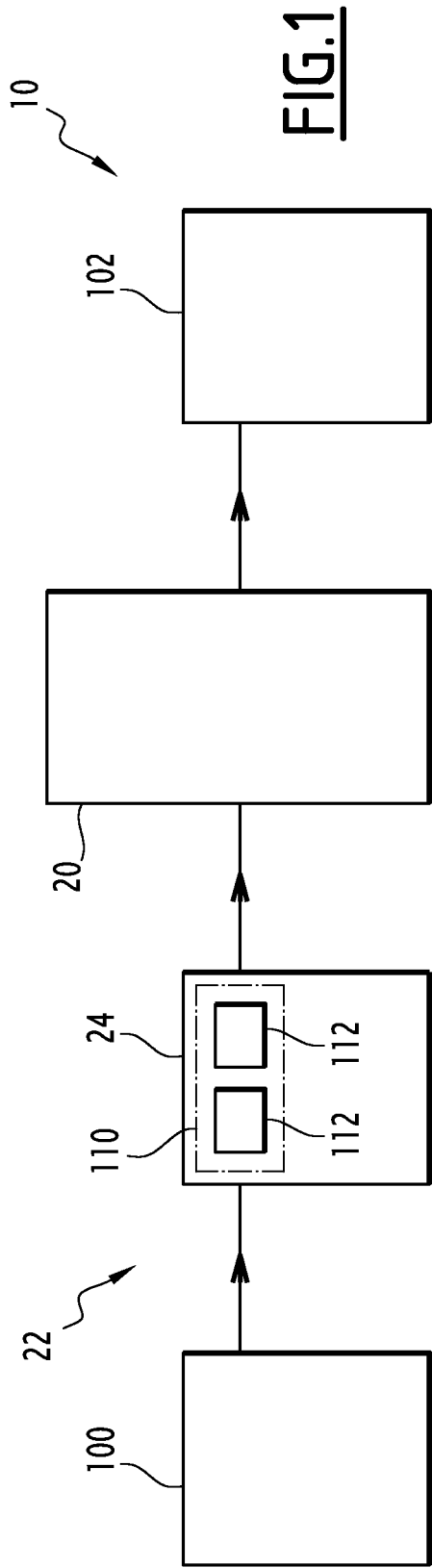
20 11.- Installation (10) selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'ensemble (22) de défilement continu du matériau allongé (14) comporte un ensemble amont (100) de déstockage du matériau allongé (14) brut, un mécanisme de passage du matériau allongé brut (14) déstocké à travers la flamme (28), et un ensemble aval (102) de stockage du matériau allongé (14) muni de nanostructures de carbone (16).

25 12.- Installation (10) selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisée en ce que le support de refroidissement (33) comporte une partie (70) de base et une partie opposée (72) disposée entre la partie de base (70) et la torche (26), la partie de base (70) et la partie opposée (72) étant chacune refroidie, l'ensemble de défilement (22) étant propre à guider le matériau allongé (14) entre la partie de base (70) et la partie opposée (72).

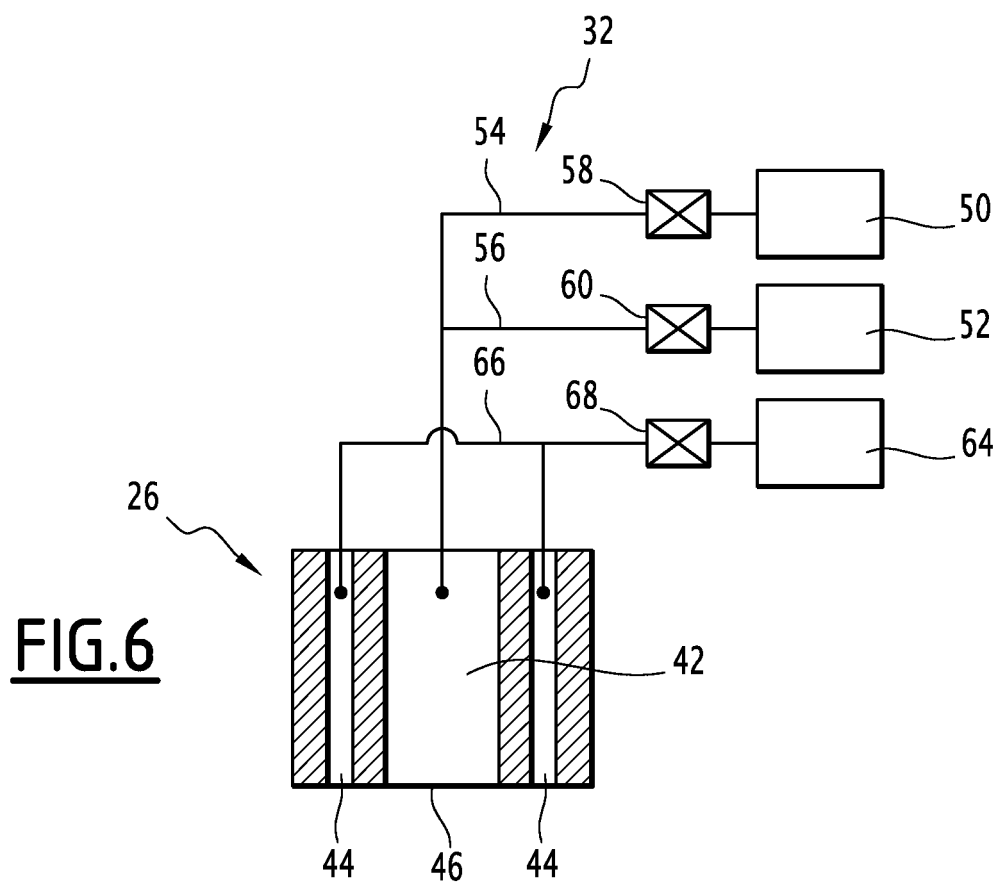
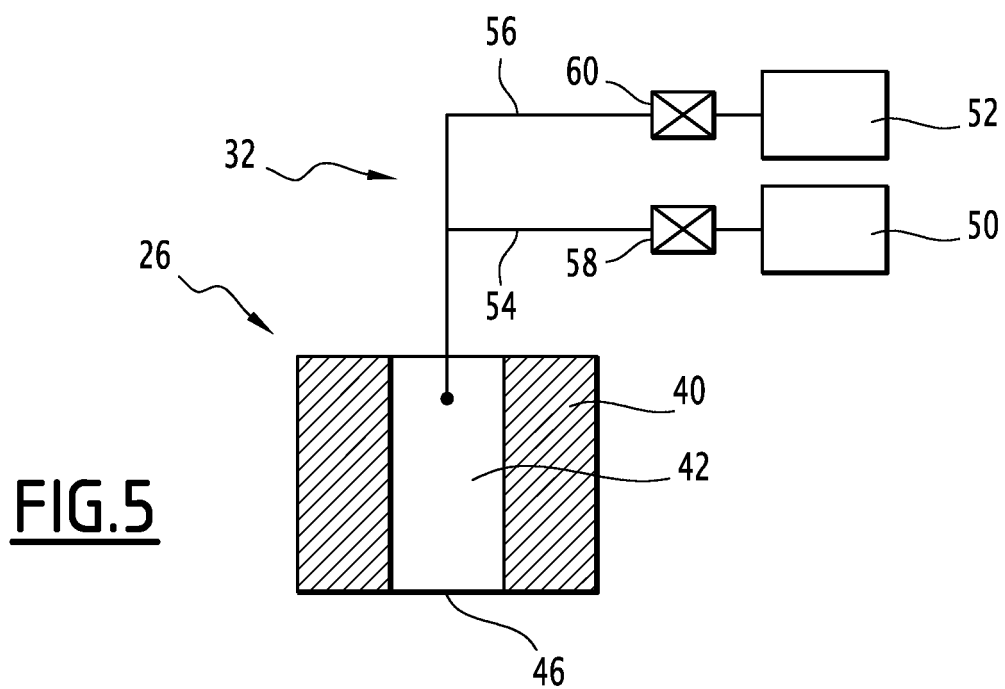
30 13.- Installation (10) selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée en ce que le support de refroidissement (33) comporte au moins une surface inclinée (86) de déflexion d'au moins un tronçon principal (120) de la flamme (28) produite par la torche (26), la flamme (28) produite par la torche (26) comprenant un tronçon défléchi (122) situé en aval de la surface inclinée de déflexion (36), l'ensemble de

défilement (22) étant propre à guider le matériau allongé (14) pour qu'il passe à travers le tronçon défléchi (122).

5 14.- Produit (12) comprenant un matériau allongé (14) muni de nanostructures de carbone (16) greffées, notamment de nanotubes de carbone et/ou de nanofibres de carbone, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.



3/7



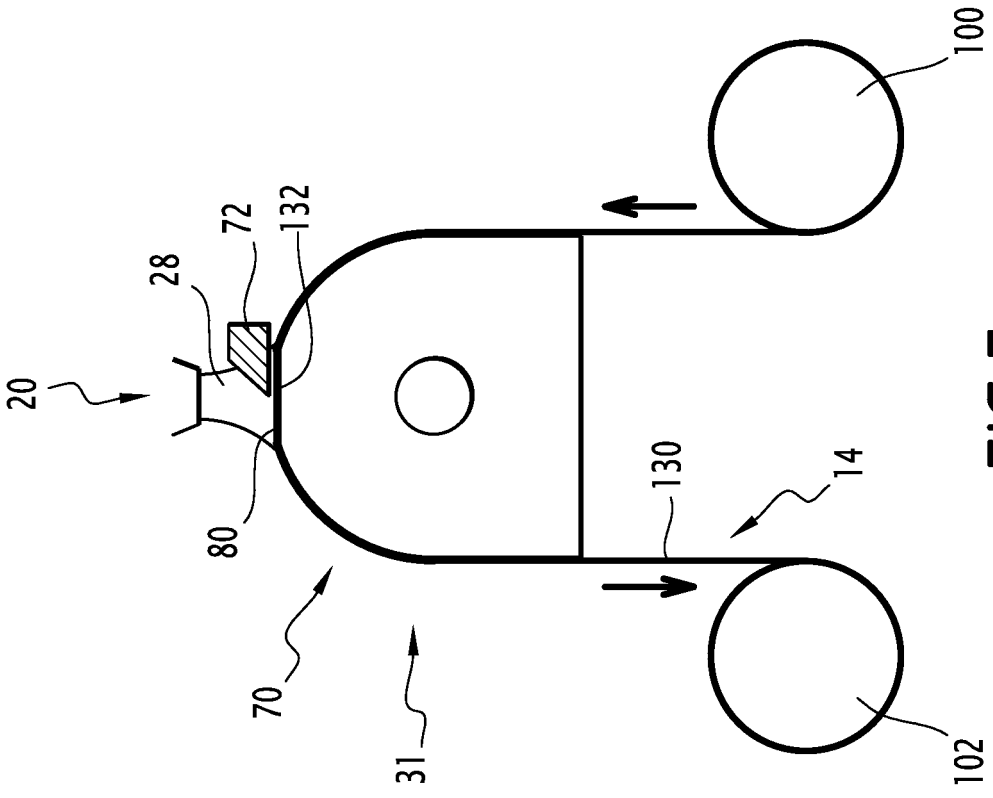


FIG. 7

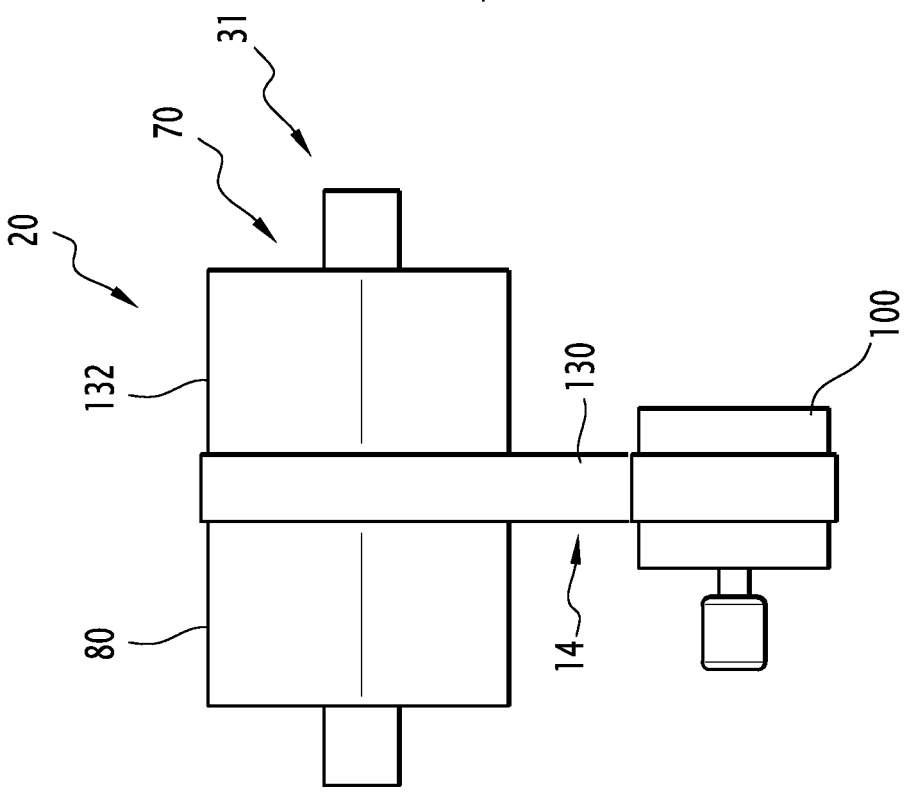


FIG. 8

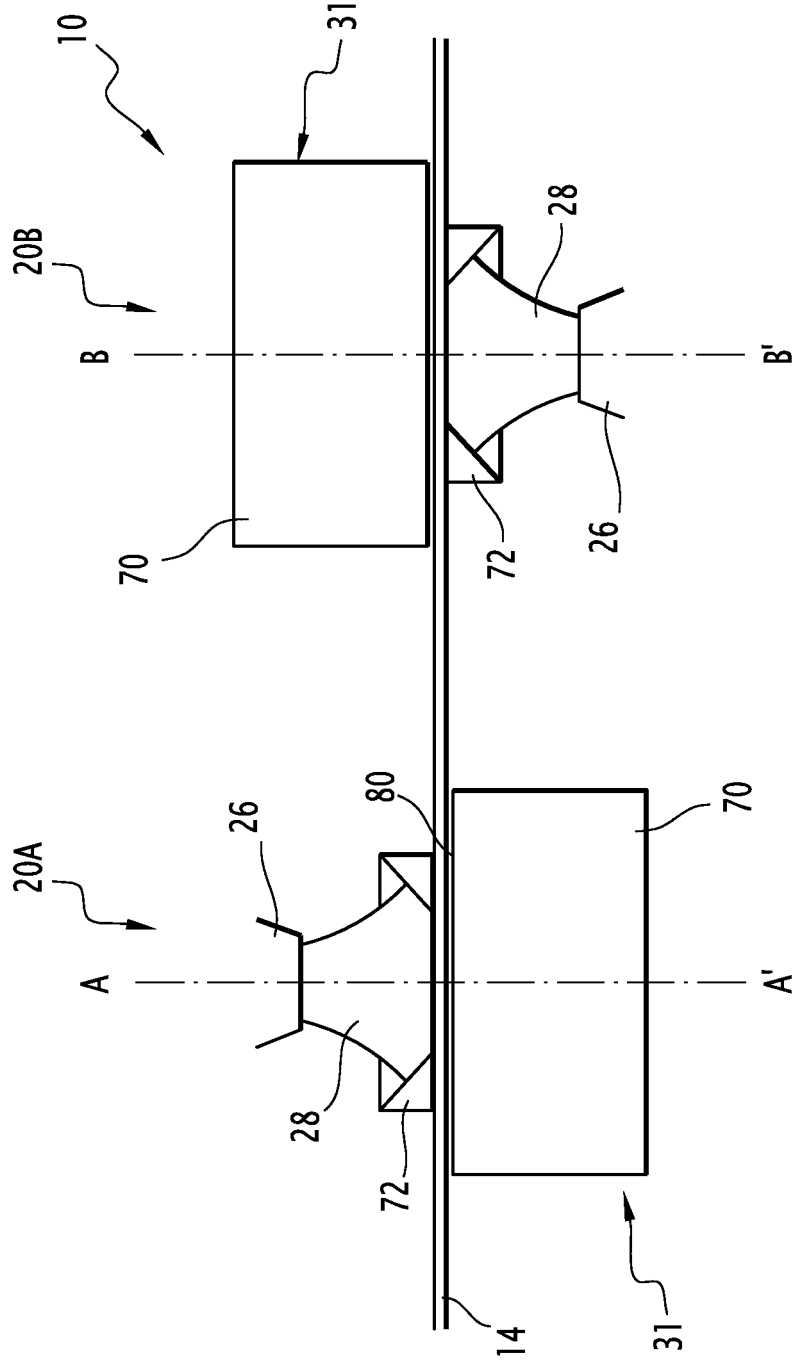


FIG. 9

6/7

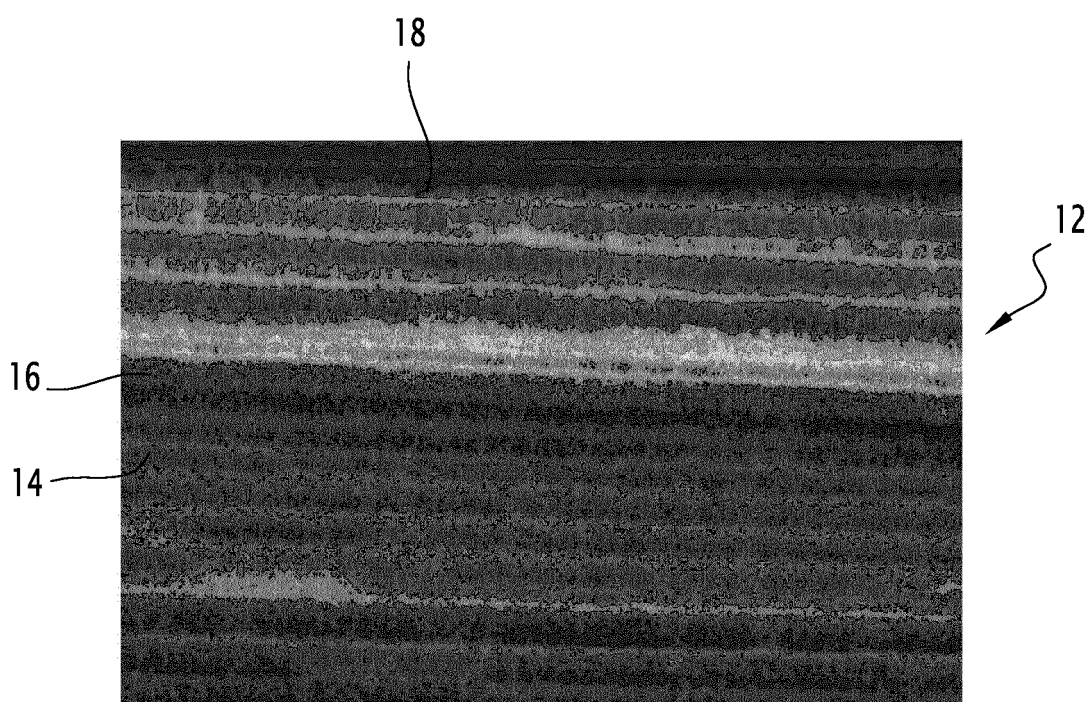


FIG.10

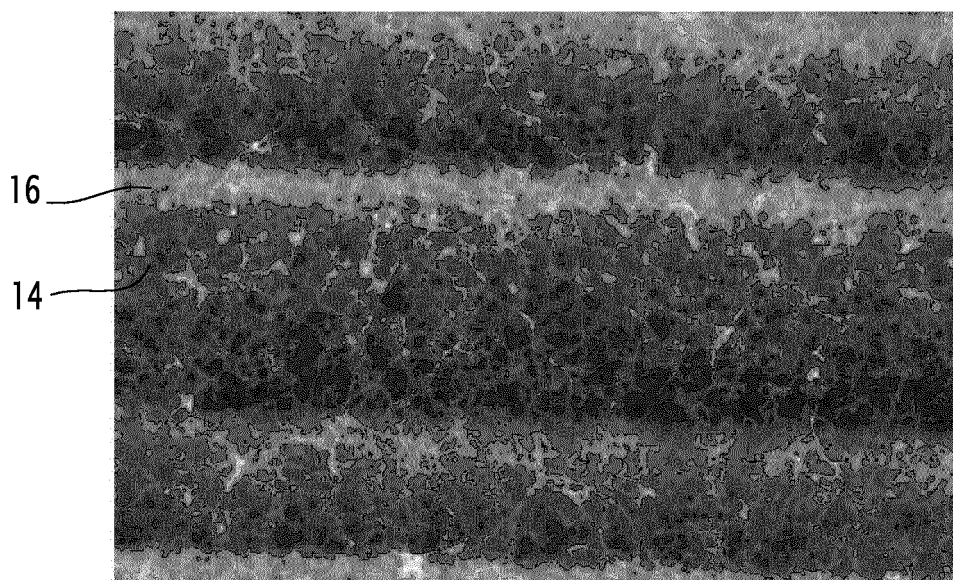
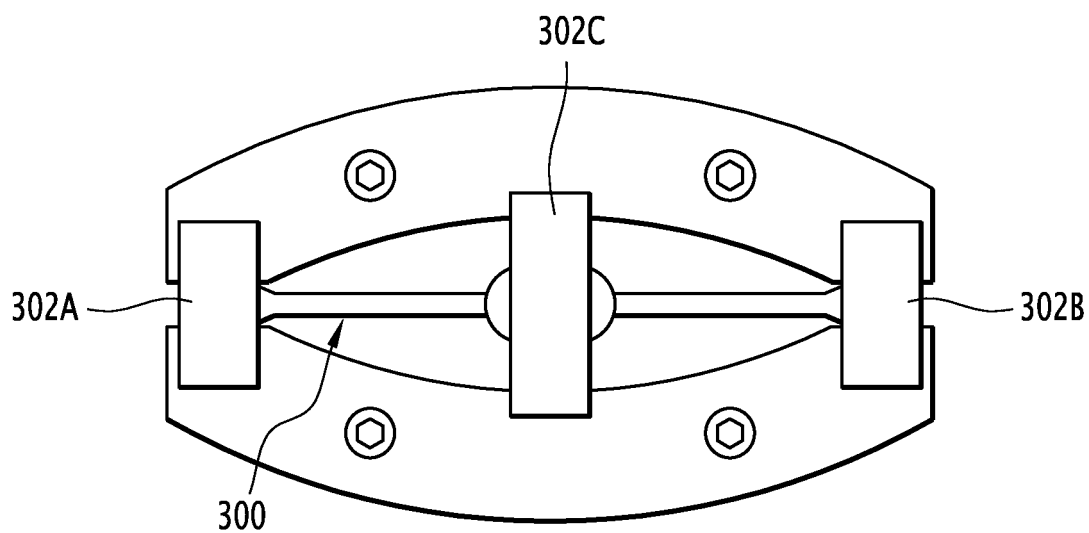
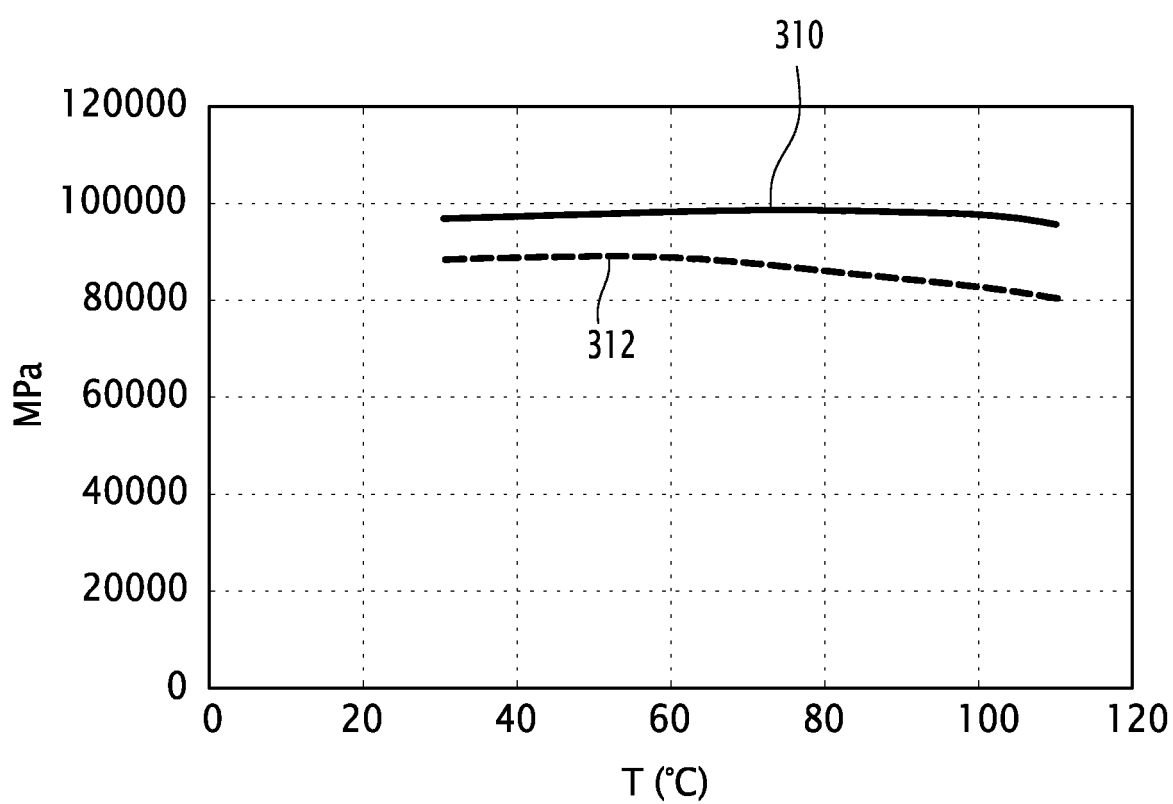


FIG.11

7/7

FIG.12FIG.13



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 777686
FR 1350228

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CN 102 635 164 A (SHANGHAI YILIN LUBRICATING MATERIAL CO LTD) 15 août 2012 (2012-08-15) * abrégé *	1,2,7,8, 10,11,14	B05D1/08 B82Y30/00 B82Y40/00 C01B31/02
X	& DATABASE WPI Week 201318 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-N93479 & CN 102 635 164 A (SHANGHAI YILIN LUBRICATING MATERIAL CO) 15 août 2012 (2012-08-15) * abrégé * -----	1,2,7,8, 10,11,14	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; text-align: center;"> DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) </div> B05D C23C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 octobre 2013		Brothier, J	
<p style="text-align: center;">CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul</p> <p>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</p> <p>A : arrière-plan technologique</p> <p>O : divulgation non-écrite</p> <p>P : document intercalaire</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention</p> <p>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.</p> <p>D : cité dans la demande</p> <p>L : cité pour d'autres raisons</p> <p>.....</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p> </div> </div>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1350228 FA 777686**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **28-10-2013**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 102635164	A	15-08-2012	AUCUN
