

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
15 octobre 2009 (15.10.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2009/125119 A1

(51) Classification internationale des brevets :  
G01N 13/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2009/050498

(22) Date de dépôt international :  
24 mars 2009 (24.03.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
08 01601 25 mars 2008 (25.03.2008) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 40, rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR). UNIVERSITE BORDEAUX I [FR/FR]; 351, cours de la Libération, F-33400 Talence (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : COLIN, Annie [FR/FR]; 24, rue de Hourtins, F-33000 Bordeaux (FR). GUILLOT, Pierre [FR/FR]; 93, rue des Libellules, F-38920 Crolles (FR). AJDARI, Armand [FR/FR]; 246, boulevard Raspail, F-75014 Paris (FR).

(74) Mandataires : SCHOULLER, Jean-Philippe et al.; Lavoix, 62, rue de Bonnel, F-69448 Lyon Cedex 03 (FR).

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

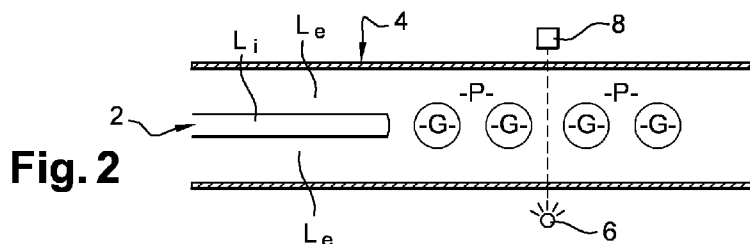
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,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

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

(54) Title : METHOD AND FACILITY FOR DETERMINING THE INTERFACIAL TENSION BETWEEN TWO LIQUIDS, AND METHOD OF SCREENING VARIOUS LIQUIDS

(54) Titre : PROCEDE ET INSTALLATION DE DETERMINATION DE LA TENSION INTERFACIALE ENTRE DEUX LIQUIDES, ET PROCEDE DE CRIBLAGE DE DIFFERENTS LIQUIDES



(57) Abstract : According to this method: an internal liquid ( $L_i$ ) is made to flow through an internal flow member (2) and an external liquid ( $L_e$ ) is made to flow through an external flow member (4); conditions are firstly set up so that either droplets (G) of the internal liquid are formed in the external liquid, or a continuous jet of the internal liquid is formed in the external liquid; the flow rate of at least one of the two liquids is varied; a pair of transition liquid flow rate values are identified, from which either a continuous jet of the internal liquid is then formed in the external liquid or droplets of the internal liquid are then formed in the external liquid; and said value of the interfacial tension between these two liquids is deduced therefrom.

(57) Abrégé : Selon ce procédé : on fait s'écouler un liquide intérieur ( $L_i$ ), dans un organe d'écoulement intérieur (2), ainsi qu'un liquide extérieur ( $L_e$ ), dans un organe d'écoulement extérieur (4); on se place tout d'abord dans des conditions telles qu'il se forme, soit des gouttes (G) du liquide intérieur dans le liquide extérieur, soit un jet continu du liquide intérieur dans le liquide extérieur; on fait varier le débit d'au moins un des deux liquides; on identifie un couple de valeurs de débit de liquide de transition, à partir duquel, soit il se forme désormais un jet continu du liquide intérieur dans le liquide extérieur, soit il se forme désormais des gouttes du liquide intérieur dans le liquide extérieur; et on en déduit ladite valeur de tension interfaciale entre ces deux liquides.



WO 2009/125119 A1

**PROCEDE ET INSTALLATION DE DETERMINATION DE LA TENSION  
INTERFACIALE ENTRE DEUX LIQUIDES, ET PROCEDE DE CRIBLAGE DE  
DIFFERENTS LIQUIDES**

La présente invention concerne un procédé de détermination de la tension interfaciale entre deux liquides, une installation pour la mise en œuvre de ce procédé, ainsi qu'un procédé de criblage comprenant un tel procédé de détermination.

Lorsque deux liquides non miscibles sont mis en contact l'un avec l'autre, il est nécessaire d'apporter de l'énergie pour augmenter leur surface de contact. Si cette énergie est faible, l'écoulement de ces deux liquides est réalisé sous la forme de deux jets respectifs. Si on augmente progressivement cette énergie, ces deux liquides finissent par former des gouttes. L'énergie par unité de surface, qu'il convient d'apporter en vue de la formation de telles gouttes, est dénommée la tension interfaciale entre les deux liquides considérés.

La connaissance de cette valeur de tension interfaciale est d'une grande importance, dans de nombreux secteurs technologiques. On citera ainsi, à titre non limitatif, les procédés chimiques, l'impression par jet d'encre, l'atomisation par pulvérisation, les procédés d'émulsification, ainsi que l'extrusion de polymères.

On connaît déjà, dans l'état de la technique, plusieurs procédés permettant de déterminer la valeur de cette tension interfaciale.

Une première solution, dite méthode de la goutte pesée, consiste à recueillir un nombre déterminé de gouttes dans un récipient, à partir d'un capillaire. Par pesage du récipient, on déduit alors le poids moyen de chaque goutte, et on calcule ensuite la tension interfaciale, à partir de la valeur de ce poids, ainsi que du rayon du capillaire utilisé.

Une solution alternative, dite de la goutte tournante, consiste à verser une goutte dans un récipient, puis à la faire tourner sous l'effet de la force centrifuge. A partir de différents paramètres, tels que notamment la forme adoptée par la goutte lors de sa mise en rotation, on déduit la valeur de la tension interfaciale.

Ces solutions connues présentent cependant certains inconvénients. Ainsi, elles se révèlent souvent fastidieuses à mettre en œuvre. De plus, chaque

méthode de détermination est limitée à une gamme de mesures relativement étroite.

A cet égard, la méthode de la goutte pesée s'adresse plus particulièrement à l'étude de liquides présentant de fortes tensions interfaciales, typiquement supérieures à 5 mN/m. En revanche, la méthode de la goutte tournante n'est adaptée qu'à des valeurs très faibles de tensions interfaciales, typiquement inférieures à 0,1 mN/m.

Ceci étant précisé, l'invention vise à remédier à ces différents inconvénients. Elle vise en particulier à proposer un procédé permettant de déterminer, de manière fiable et simple, la valeur de tension interfaciale entre deux liquides. Elle vise en outre à proposer un tel procédé, qui puisse être mis en œuvre pour une vaste gamme de tensions interfaciales. Elle vise enfin à proposer un tel procédé, qui est susceptible de permettre la détermination de la tension interfaciale pour de nombreux couples de liquides, notamment grâce à un changement rapide de la composition de ces derniers.

A cet effet, elle a pour objet un procédé de détermination d'au moins une valeur de tension interfaciale entre deux liquides, comprenant les étapes suivantes :

- on fait s'écouler un premier liquide, dit liquide intérieur, dans un organe d'écoulement intérieur, ainsi qu'un second liquide, dit liquide extérieur, dans un organe d'écoulement extérieur, les organes d'écoulement respectivement intérieur et extérieur étant coaxiaux, et l'organe intérieur débouchant dans le volume interne de l'organe d'écoulement extérieur ;

- on se place tout d'abord dans des conditions telles que, en aval du débouché de l'organe d'écoulement intérieur dans l'organe d'écoulement extérieur, il se forme,

. i) soit des gouttes du liquide intérieur dans une phase porteuse P formée par le liquide extérieur,

. ii) soit un jet continu du liquide intérieur dans le liquide extérieur ;

- on fait varier le débit d'au moins un des deux liquides ;

- on identifie un couple de valeurs de débit de liquide, dit de transition, à partir duquel

. i) soit il se forme désormais un jet continu du liquide intérieur dans le liquide extérieur ;

. ii) soit il se forme désormais des gouttes du liquide intérieur dans le liquide extérieur ; et

5                   - on en déduit ladite valeur de tension interfaciale entre ces deux liquides.

                  Selon d'autres caractéristiques :

                  - le diamètre de l'organe d'écoulement intérieur est compris entre 10 micromètres et 2 millimètres, en particulier entre 10 et 200 micromètres, alors que  
10 le diamètre de l'organe d'écoulement extérieur est compris entre 50 micromètres et 4 millimètres, de préférence entre 100 et 500 micromètres ;

                  - le rapport entre le diamètre de l'organe d'écoulement extérieur et le diamètre de l'organe d'écoulement intérieur est compris entre 1,2 et 10, de préférence entre 1,5 et 5 ;

15                   - on fait s'écouler les deux liquides à des débits compris entre 1 microlitre par heure et 100 ml par heure, de préférence entre 10 et 10 000 microlitres par heure ;

                  - on fixe le débit, dit extérieur, du liquide extérieur et on fait varier le débit, dit intérieur, du liquide intérieur ;

20                   - on déduit la valeur de la tension interfaciale à partir du débit fixé de liquide extérieur, du débit de transition du liquide intérieur, du diamètre du capillaire extérieur, ainsi que des viscosités des liquides intérieur et extérieur ;

                  - pour déduire cette valeur de tension interfaciale, on utilise l'équation :

$$Kax^3 E(x, \lambda) = CF(x, \lambda) \quad \text{où}$$

$$C = \frac{5 + \sqrt{7}}{18} \sqrt{\frac{24}{\sqrt{7} - 1}},$$

$$E(x, \lambda) = -4x + (8 - 4\lambda^{-1})x^3 + 4(\lambda^{-1} - 1)x^5,$$

$$F(x, \lambda) = x^4(4 - \lambda^{-1} + 4\ln(x)) + x^6(-8 + 4\lambda^{-1}) + x^8(4 - 3\lambda^{-1} - (4 - 4\lambda^{-1})\ln(x)),$$

$$\lambda = \frac{\eta_i}{\eta_e},$$

$$\alpha = \sqrt{\left(1 + \lambda^{-1} \frac{Q_i}{Q_e}\right)},$$

$$x = \frac{2rj}{De} = \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\lambda^{-1} + \alpha - 1}},$$

$$Ka = \frac{\Delta P D_e^2}{\gamma^4}, \text{ avec}$$

$$\Delta P = \frac{128\eta_e Q_e}{\pi D_e^4 (1 - x^2)}$$

5           - on détermine plusieurs valeurs de tension interfaciale entre les deux mêmes liquides, en fixant successivement différentes valeurs de débit extérieur puis, pour chacune de ces valeurs ainsi fixées, en faisant varier les valeurs de débit intérieur ;

10           - on ajoute un tensioactif aux deux liquides, on fait varier le temps de formation des gouttes, on détermine plusieurs valeurs de tension interfaciale entre ces deux mêmes liquides, relatives à des temps de formation de gouttes différents, on réalise une courbe représentant la variation de cette valeur de tension interfaciale en fonction du temps de formation des gouttes, et on identifie un temps caractéristique du tensioactif, correspondant à la transition entre une  
15 zone où la valeur de tension interfaciale est sensiblement constante en fonction du temps de formation, et une zone adjacente, où cette valeur de tension interfaciale augmente au fur et à mesure que ce temps de formation diminue ;

20           - on identifie l'existence de gouttes ou l'existence d'un jet, en plaçant un émetteur laser et une photodiode de part et d'autre de l'organe d'écoulement extérieur, en aval du débouché de l'organe d'écoulement intérieur.

L'invention a également pour objet une installation pour la mise en œuvre du procédé tel que ci-dessus, comprenant :

- un organe d'écoulement intérieur et un organe d'écoulement extérieur coaxiaux, l'organe d'écoulement intérieur débouchant dans le volume interne de l'organe d'écoulement extérieur ;
- des moyens d'alimentation de deux liquides, respectivement dans les deux organes d'écoulement ;
- des moyens de variation du débit d'au moins un des liquides ; et
- des moyens d'observation de l'écoulement du premier liquide dans le deuxième liquide.

L'invention a enfin pour objet un procédé de criblage de différents couples de liquide, dans lequel on prépare ces différents couples de liquide, on détermine au moins une valeur de tension interfaciale relative à chacun de ces couples de liquide, selon le procédé ci-dessus, et on identifie au moins un couple de liquides préféré, parmi lesdits plusieurs couples de liquide.

Selon d'autres caractéristiques :

- on prépare les différents couples de liquide en ajoutant au moins une substance à au moins un liquide, cette substance étant notamment un tensioactif et/ou un polymère et/ou une particule solide ; et
- on prépare les différents couples de liquide en modifiant au moins une condition d'au moins un liquide, en particulier le pH et/ou la température et/ou la pression.

L'invention est décrite ci-après, en référence aux dessins annexés, donnés uniquement à titre d'exemples non limitatifs, dans lesquels :

La figure 1 est une vue de côté, illustrant une installation permettant la mise en œuvre d'un procédé de détermination de la tension interfaciale entre deux liquides, conforme à l'invention ;

Les figures 2, 4 et 5 sont des vues de côté, analogues à la figure 1, illustrant différentes étapes de mise en œuvre de ce procédé ;

La figure 3 est un graphe, illustrant les variations du signal d'une photodiode en fonction du temps,

Les figures 6 et 8 sont des courbes, illustrant différentes valeurs de débits de transition, obtenues conformément à l'invention ; et

La figure 7 est un graphe, illustrant la variation de la tension de surface en fonction du temps de formation des gouttes.

L'installation conforme à l'invention, qui est illustrée sur la figure 1, comprend deux organes d'écoulement, respectivement intérieur 2 et extérieur 4.

5 Ces organes d'écoulement sont par exemple des capillaires, réalisés notamment en verre, en verre traité, en PTFE, ou encore en matière plastique.

Ces deux capillaires 2 et 4 sont avantageusement coaxiaux, et possèdent ainsi un axe principal commun noté A. On note par ailleurs  $D_i$  le diamètre externe du capillaire intérieur 2, à savoir que ce diamètre inclut les parois des capillaires.

10 On note en outre  $D_e$  le diamètre interne du capillaire extérieur 4, à savoir que cette valeur de diamètre n'inclut en revanche pas les parois de ce capillaire 4.

De façon avantageuse,  $D_i$  est compris entre 10 microns (ou micromètres) et 2 millimètres, de préférence entre 10 microns et 200 microns, alors que  $D_e$  est compris entre 50 microns et 4 millimètres, de préférence entre 100 microns et 500  
15 microns. En outre, le rapport  $D_e/D_i$  est avantageusement compris entre 1.2 et 10, de préférence entre 1.5 et 5.

On note 2' le débouché du capillaire intérieur 2, dans le volume interne du capillaire extérieur 4. Immédiatement en aval de ce débouché 2', il est prévu un émetteur laser 6, d'un premier côté du capillaire 4, qui est associé à une  
20 photodiode 8, placée à l'opposé de cet émetteur 6. Comme on le verra dans ce qui suit, cet émetteur et cette photodiode sont susceptibles de délivrer un signal, permettant d'obtenir des informations sur la formation de gouttes ainsi que sur la fréquence de cette formation.

L'installation décrite ci-dessus, en référence à la figure 1, permet la mise en  
25 œuvre d'un procédé, conforme à l'invention, visant à déterminer la tension interfaciale entre deux liquides. A cet effet, on met en communication les capillaires 2 et 4 avec des moyens d'amenée de deux liquides non miscibles à tester. Ces moyens d'amenée, qui sont de type classique, ne sont pas représentés sur les figures. De façon habituelle, il peut par exemple s'agir de pousses  
30 seringues et de connectiques microfluidiques.

Il s'agit tout d'abord de fixer le débit extérieur, noté  $Q_e$  (1), du liquide  $L_e$  s'écoulant dans le capillaire extérieur. De façon avantageuse, cette valeur de débit extérieur est comprise entre 1 microlitre/heure et 100 ml/heure, de préférence

entre 10 microlitres/heure et 10000 microlitres/heure. De plus, on confère au débit extérieur, noté  $Q_i$ , du liquide  $L_i$  s'écoulant dans le capillaire intérieur, une valeur très faible. Dans ces conditions, la mise en contact de ces deux liquides non miscibles conduit à la formation de gouttes  $G$ , constituées par le liquide intérieur, dans une phase porteuse  $P$  formée par le liquide extérieur (voir figure 2).

Puis, pour ce même débit extérieur  $Q_e(1)$ , on augmente progressivement la valeur du débit  $Q_i$ , selon une fonction  $Q_i = f(t)$  prédéterminée en fonction du temps. On observe alors le signal émis par la photodiode, en fonction du temps.

Au début de l'écoulement des deux liquides, correspondant à la formation de gouttes, le signal est périodique, à savoir qu'il oscille entre deux valeurs, respectivement  $s_1$  et  $s_2$  (voir figure 3). La valeur  $s_1$  correspond à la position, dans laquelle le laser et la photodiode sont séparés à la fois par le liquide intérieur et le liquide extérieur (figure 4), alors que le signal  $s_2$  correspond à la position, pour laquelle ce laser et cette photodiode sont uniquement séparés par le liquide extérieur (figure 2).

Au-dessus d'une certaine valeur de débit  $Q_i$ , on note que les gouttes initialement produites sont remplacées par un jet continu  $J$  du liquide intérieur dans le liquide extérieur (figure 5). A partir du moment où on a atteint cette valeur seuil, le signal émis par la photodiode se stabilise à la valeur  $s_1$ , puisque le laser et la photodiode sont en permanence séparés à la fois par le liquide intérieur et par le liquide extérieur.

A partir de la courbe de la figure 3, on identifie l'instant, noté  $t(1)$ , correspondant à l'apparition du jet continu. Etant donné que, comme vu ci-dessus, la variation de débit  $Q_i$  est connue en fonction du temps, on peut accéder à la valeur de débit  $Q_i(1)$  correspondant à cet instant  $t(1)$  de formation du jet. Connaissant la valeur du débit extérieur  $Q_e(1)$ , ainsi que la valeur du débit interne  $Q_i(1)$  pour laquelle apparaît le jet continu, on peut en déduire la valeur de la tension interfaciale  $\gamma(1)$  entre les deux liquides.

A cet effet, on utilise l'équation suivante :

$$Kax^3 E(x, \lambda) = CF(x, \lambda), \quad \text{où}$$

$$C = \frac{5 + \sqrt{7}}{18} \sqrt{\frac{24}{\sqrt{7} - 1}},$$

$$E(x, \lambda) = -4x + (8 - 4\lambda^{-1})x^3 + 4(\lambda^{-1} - 1)x^5,$$

$$F(x, \lambda) = x^4(4 - \lambda^{-1} + 4\ln(x)) + x^6(-8 + 4\lambda^{-1}) + x^8(4 - 3\lambda^{-1} - (4 - 4\lambda^{-1})\ln(x)),$$

$$\lambda = \frac{\eta_i}{\eta_e},$$

$$\alpha = \sqrt{1 + \lambda^{-1} \frac{Q_i}{Q_e}}, \text{ et}$$

$$x = \frac{2rj}{De} = \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\lambda^{-1} + \alpha - 1}}.$$

La résolution de l'équation (1) ci-dessus permet d'accéder à la valeur de Ka, puis à celle de  $\gamma$  en utilisant l'équation suivante :

$$Ka = \frac{\Delta P D_e^2}{\gamma^4}, \text{ avec}$$

$$\Delta P = \frac{128\eta_e Q_e}{\pi D_e^4 (1 - x^2)}$$

Comme cela ressort de ce qui précède, on peut déduire cette valeur de tension interfaciale en connaissant uniquement les valeurs du débit de liquide extérieur fixé  $Q_e$ , du débit de liquide intérieur de transition  $Q_i$ , du diamètre  $De$  du capillaire extérieur, ainsi que des viscosités  $\eta_i$  et  $\eta_e$  des liquides intérieur et extérieur. Cette valeur peut donc être connue de manière simple et rapide.

On peut recommencer l'opération décrite ci-dessus en fixant à chaque fois le débit externe  $Q_e$  à des valeurs différentes, notées  $Q_e(2)$  à  $Q_e(n)$ . Ceci permet d'accéder à des valeurs correspondantes de débit interne, notées  $Q_i(2)$  à  $Q_i(n)$ , pour lesquelles s'opère la transition entre les gouttes et le jet. Pour chaque groupe de valeurs  $Q_i(j)$  et  $Q_e(j)$ , où  $j$  varie de 1 à  $n$ , on peut également déduire  $n$  valeurs de tension interfaciales notées  $\gamma(1)$  à  $\gamma(n)$ . Les valeurs de débit intérieur  $Q_i$  sont typiquement comprises entre 1 microlitre/heure et 100 ml/heure, notamment entre 10 microlitres/heure et 10000 microlitres/heure.

De plus, sur la figure 6, on a représenté les différentes valeurs de  $Q_e$  et de  $Q_i$ , d'une part fixées, et d'autre part déterminées selon les étapes ci-dessus. La

courbe C relie les différentes valeurs de débit intérieures déterminées expérimentalement. Ainsi, à gauche de cette courbe, les valeurs de débit intérieur et extérieur sont telles, que l'écoulement de deux liquides forment des gouttes du liquide intérieur dans le liquide extérieur. En revanche, à droite de cette courbe, cet écoulement conduit à la formation d'un jet continu du liquide intérieur dans le liquide extérieur. L'obtention de cette courbe C est intéressante, car elle permet de vérifier l'incertitude sur la mesure.

A titre de variante, pour un débit extérieur fixé, on peut choisir une valeur initiale de débit intérieur très élevée, telle que la mise en contact des deux liquides conduit à la formation d'un jet. En d'autres termes, on se situe initialement à droite de la courbe C de la figure 6, et non pas à gauche comme dans le premier mode de réalisation.

Puis, on diminue progressivement cette valeur de débit intérieur jusqu'à l'obtention de gouttes. De façon similaire à ce qui a été décrit ci-dessus, le débit intérieur recherché correspond à celui pour lequel on identifie la transition entre jet et gouttes, et non pas entre gouttes et jet comme dans le premier mode de réalisation illustré à la figure 2.

A titre de variante, on peut envisager de fixer, non pas le débit extérieur, mais le débit intérieur de sorte que, dans ce cas, on fait alors varier le débit extérieur. Ceci peut être intéressant pour réduire les erreurs sur les mesures, notamment en réalisant tout d'abord une première série de mesures avec débit extérieur fixé, puis une seconde série avec débit intérieur fixé, pour les mêmes liquides. On peut alors, de façon avantageuse, faire une moyenne des valeurs obtenues lors de ces deux séries de mesures.

Selon une variante avantageuse de l'invention, on peut réaliser un criblage de différents couples de liquide, en utilisant le procédé de détermination de tension de surface, tel que décrit ci-dessus.

A cet effet, on met en liaison les capillaires d'écoulement 2 et 4 avec des moyens d'ajout d'au moins une substance dans au moins un liquide, et/ou avec des moyens permettant de modifier les conditions de l'écoulement d'au moins un de ces liquides. Les moyens d'ajout permettent d'ajouter, à l'un et/ou l'autre des liquides, différents types de substances telles qu'un tensioactif, un polymère, particules solides, des sels, des acides, ou des bases. Les moyens de

modification des conditions d'écoulement sont par exemple susceptibles de faire varier le pH, la température, ou encore la pression.

On prépare ensuite un couple de liquides dits de base, dont on détermine la tension de surface conformément au procédé décrit ci-dessus. Puis, on modifie  
5 le couple de base, par ajout d'au moins une substance dans au moins un liquide, et/ou modification d'au moins une condition d'au moins un de ces liquides de base.

On détermine alors les différentes tensions de surface, relatives aux différents couples de liquide ainsi préparés. Enfin, on détermine un ou plusieurs  
10 couples de liquide préférés, par exemple ceux présentant la tension de surface la plus basse.

La figure 7 illustre une variante avantageuse de l'invention, dans laquelle on mesure différentes valeurs de tension interfaciale en fonction de la vitesse de formation des gouttes. Comme on le verra dans ce qui suit, ceci permet de  
15 déterminer la vitesse d'adsorption d'un tensioactif à l'interface entre les liquides, à savoir la tension interfaciale dynamique.

On utilise la même installation que celle décrite à la figure 1. Il est cependant à noter qu'on fait s'écouler un agent tensioactif, dont on désire déterminer les propriétés. Ce tensioactif est ajouté, de façon habituelle, à l'un et/  
20 ou l'autre des liquides.

Dans la première étape de cette variante de réalisation, il s'agit de fixer un débit extérieur  $Q_e$  à une valeur très basse, notée  $Q_e(1)$ . De la sorte, ceci permet de s'assurer que le tensioactif a le temps nécessaire de s'adsorber à l'interface entre les deux liquides.

25 Puis, on fait s'écouler le liquide intérieur à un débit initial très faible, qu'on augmente progressivement selon la procédure décrite ci-dessus. On note  $Q_i(1)$  la valeur de débit intérieur, au-delà de laquelle les gouttes se transforment en un jet continu.

On note par ailleurs  $\omega_1$  la fréquence de formation de ces gouttes, qui est  
30 très faible du fait de la valeur de débit très basse  $Q_e(1)$ . Cette fréquence de formation est mesurée par exemple par l'émetteur laser 6, associé à la photodiode 8. Enfin, on calcule selon l'équation (1) ci-dessus la valeur  $\gamma_1$  de la tension interfaciale, à partir des valeurs  $Q_e(1)$  et  $Q_i(1)$  ci-dessus.

Dans une deuxième étape, on fixe le débit extérieur à une valeur  $Q_e(2)$  supérieure à celle  $Q_e(1)$  ci-dessus. Par conséquent, la fréquence  $\omega_2$  de formation des gouttes sera supérieure à celle  $\omega_1$ , évoquée ci-dessus. Puis, de façon analogue à la première étape, on fait varier le débit  $Q_i$ , jusqu'à identifier une valeur  $Q_i(2)$  correspondant à la transition entre les gouttes et le jet continu. Ceci permet d'obtenir une deuxième valeur de tension interfaciale, notée  $\gamma_2$ .

On répète ces deux étapes, de façon itérative, pour  $n$  valeurs de débit, ce qui permet d'obtenir  $n$  valeurs de fréquence de formation de gouttes, ainsi que  $n$  valeurs de tension interfaciale.

On trace alors, à la figure 7, la variation de la tension interfaciale  $\gamma$  en fonction du temps  $t$  de formation des gouttes, qui correspond à l'inverse de la fréquence  $\omega$ . Sur cette figure, on a représenté les valeurs  $t_1, t_2, t_{n-1}, t_n$ , ainsi que  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_{n-1}, \gamma_n$ .

On constate que le courbe  $C'$  ainsi obtenue se divise en deux zones principales. On retrouve ainsi une première zone I, correspondant à des temps de formation élevés et par conséquent à des fréquences de production faibles, pour lesquelles la valeur de la tension interfaciale  $\gamma$  est sensiblement constante. En d'autres termes, dans cette portion de courbe, les gouttes se forment de façon suffisamment lente, afin de permettre au tensioactif de s'adsorber à l'interface entre les deux liquides.

Puis on retrouve une zone II, correspondant à des fréquences de formation plus élevées, à savoir des temps de formation plus courts. Au fur et à mesure qu'on se rapproche du temps de formation minimal  $t_n$ , on note une augmentation de la tension interfaciale  $\gamma$ . En d'autres termes, plus les gouttes se forment à des fréquences élevées, moins le tensioactif a le temps de s'adsorber et, par conséquent, plus la tension interfaciale augmente.

On identifie, à l'intersection entre les zones I et II, un point de transition noté  $t_k$  qui correspond au temps caractéristique minimal, nécessaire à l'adsorption du tensioactif à l'interface entre les deux liquides. En d'autres termes, le temps  $t_k$  est une valeur caractéristique du tensioactif étudié, en ce sens qu'il correspond à la durée minimale, nécessaire à ce tensioactif pour s'adsorber à l'interface entre les deux liquides.

A partir de cette variante de réalisation, décrite immédiatement ci-dessus, on peut mettre en œuvre un procédé de criblage de différents agents tensioactifs. A cet effet, on utilise deux liquides non miscibles de base, qu'on fait s'écouler dans les capillaires 2 et 4. Puis, on leur ajoute successivement différents agents  
5 tensioactifs, dont on mesure les temps caractéristiques  $t_k$ , selon les étapes décrites ci-dessus. Le ou les agent(s) tensioactif(s) préféré(s) correspond(ent) en particulier à ceux dont les temps caractéristiques sont inférieurs aux temps caractéristiques de l'application. Typiquement le temps caractéristique pour les additifs de pulvérisation est de l'ordre de la milliseconde, alors que celui des  
10 additifs de détergence est de l'ordre de la seconde.

Ce criblage d'agents tensioactifs peut être mis en œuvre de façon avantageuse, dans de nombreux domaines techniques, tels que les détergents, ou les additifs de pulvérisation. Ainsi, dans le cas des détergents, les deux liquides qu'on fait s'écouler sont par exemple de l'huile et de l'eau, alors que les  
15 tensioactifs étudiés sont de la famille des sulphonates, ou des tensioactifs non ioniques.

L'invention permet d'atteindre les objectifs précédemment mentionnés.

En effet, le procédé de détermination de la tension interfaciale, conforme à l'invention, peut être mis en œuvre de manière simple et rapide. En outre, les  
20 différentes étapes qu'il fait intervenir sont susceptibles d'être réalisées de façon automatisée, pour la plupart d'entre elles.

De plus, le procédé de l'invention permet d'accéder à une vaste gamme de valeurs de tension interfaciale. En outre, il est possible de faire varier, de manière très rapide, la nature des deux liquides, dont on désire connaître la  
25 tension interfaciale.

Enfin, l'installation conforme à l'invention, permettant la mise en œuvre du procédé ci-dessus, est d'un coût peu élevé. En effet, cette installation fait intervenir un faible nombre de composants, dont la structure est simple.

L'invention va être illustrée ci-après, à la lumière de l'exemple de  
30 réalisation suivant, donné à titre purement non limitatif.

On utilise deux capillaires coaxiaux, le capillaire extérieur présentant un diamètre de 500 micromètres, alors que le capillaire intérieur présente un diamètre de 300 micromètres. On fait s'écouler, dans les deux capillaires, deux liquides non

miscibles, à savoir du dodécane en tant que liquide extérieur, et de l'eau en tant que liquide intérieur. Leurs viscosités respectives sont de  $1.29 \cdot 10^{-3}$  Pa.s et de  $1 \cdot 10^{-3}$  Pa.s.

On fixe différentes valeurs du débit de dodécane, dans le capillaire  
5 extérieur, comprises entre 0.001 et 100 microlitres/seconde. Pour chacun de ces débits, on augmente le débit intérieur d'eau, selon le processus décrit ci-dessus. Pour des basses valeurs de débit intérieur, il se forme des gouttes d'eau dans le dodécane puis, au-dessus d'un débit intérieur de transition, ces gouttes se transforment en un jet continu d'eau dans le dodécane.

10 On en déduit différentes valeurs de débit intérieur de transition, que l'on reporte sur la courbe de la figure 8, ou elles sont représentées par des carrés. On en déduit, selon les équations présentées ci-dessus, des valeurs de tension de surface comprises entre 30 et 50 mN/m.

On recommence le mode opératoire ci-dessus, en ajoutant à l'eau et au  
15 dodécane un surfactant noté A, de type ester phosphate commercialisé par la société RHODIA, à raison de 2% en masse. Ceci permet d'obtenir différents points, matérialisés par des triangles. Les valeurs de tension de surface identifiées sont comprises entre 3 et 6 mN/m.

On recommence alors le processus ci-dessus, en changeant la nature du  
20 surfactant. On remplace celui A utilisé ci-dessus, par un mélange de 2% en masse de ce même surfactant A, ajouté à 4% en masse de sec-butanol. En mettant en œuvre le même processus que ci-dessus, on obtient différentes valeurs de débit de transition, matérialisées par des losanges. Les valeurs de tension de surface identifiées sont comprises entre 0.06 et 0.08 mN/m.

25 Enfin, on recommence la même expérience, en modifiant à nouveau la nature du surfactant. On utilise ainsi un tout d'abord un mélange 50/50 du surfactant A ci-dessus et d'un surfactant noté B, différent de celui A mais de nature analogue. On ajoute 2% en masse de ce mélange, ainsi que 4% en masse de sec-butanol. On accède ainsi à différentes valeurs de débit de transition,  
30 matérialisées par des ronds. Les valeurs de tension de surface extraites sont voisines de 0.008 mN/m.

Sur la figure 8, on a représenté, outre les points expérimentaux présentés ci-dessus, les différentes courbes théoriques disponibles dans la littérature. On

constate que les points expérimentaux sont relativement proches de ces courbes, ce qui permet de vérifier la cohérence des mesures réalisées. Le cas échéant, on peut ajuster ces courbes expérimentales, pour en déduire une ou plusieurs valeurs de tension de surface.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de détermination d'au moins une valeur de tension interfaciale  
5 entre deux liquides, comprenant les étapes suivantes :
- on fait s'écouler un premier liquide, dit liquide intérieur ( $L_i$ ), dans un organe d'écoulement intérieur (2), ainsi qu'un second liquide, dit liquide extérieur ( $L_e$ ), dans un organe d'écoulement extérieur (4), les organes d'écoulement respectivement intérieur et extérieur étant coaxiaux, et l'organe intérieur  
10 débouchant dans le volume interne de l'organe d'écoulement extérieur ;
  - on se place tout d'abord dans des conditions telles que, en aval du débouché (2') de l'organe d'écoulement intérieur dans l'organe d'écoulement extérieur, il se forme,
    - . i) soit des gouttes (G) du liquide intérieur dans une phase  
15 porteuse (P) formée par le liquide extérieur,
    - . ii) soit un jet continu (J) du liquide intérieur dans le liquide extérieur ;
  - on fait varier le débit d'au moins un des deux liquides ;
  - on identifie un couple de valeurs de débit de liquide, dit de  
20 transition, à partir duquel
    - . i) soit il se forme désormais un jet continu du liquide intérieur dans le liquide extérieur ;
    - . ii) soit il se forme désormais des gouttes du liquide intérieur dans le liquide extérieur ; et
  - on en déduit ladite valeur ( $\gamma$ ) de tension interfaciale entre ces deux  
25 liquides.
2. Procédé de détermination selon la revendication 1, caractérisé en ce que le diamètre ( $D_i$ ) de l'organe d'écoulement intérieur (2) est compris entre 10 micromètres et 2 millimètres, en particulier entre 10 et 200 micromètres, alors que  
30 le diamètre ( $D_e$ ) de l'organe d'écoulement extérieur (4) est compris entre 50 micromètres et 4 millimètres, de préférence entre 100 et 500 micromètres.
3. Procédé de détermination selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport entre le diamètre de l'organe d'écoulement extérieur et le

diamètre de l'organe d'écoulement intérieur est compris entre 1,2 et 10, de préférence entre 1,5 et 5.

4. Procédé de détermination selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on fait s'écouler les deux liquides (Li, Le) à des débits (Qi, Qe) compris entre 1 microlitre par heure et 100 ml par heure, de préférence entre 10 et 10 000 microlitres par heure.

5. Procédé de détermination selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on fixe le débit, dit extérieur (Qe), du liquide extérieur et on fait varier le débit, dit intérieur (Qi), du liquide intérieur.

6. Procédé de détermination selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on déduit la valeur de la tension interfaciale à partir du débit fixé de liquide extérieur, du débit de transition du liquide intérieur, du diamètre du capillaire extérieur, ainsi que des viscosités des liquides intérieur et extérieur.

7. Procédé de détermination selon la revendication 6, caractérisé en ce que, pour déduire cette valeur de tension interfaciale, on utilise l'équation :

$$Kax^3 E(x, \lambda) = CF(x, \lambda) \quad \text{où}$$

$$C = \frac{5 + \sqrt{7}}{18} \sqrt{\frac{24}{\sqrt{7} - 1}},$$

$$E(x, \lambda) = -4x + (8 - 4\lambda^{-1})x^3 + 4(\lambda^{-1} - 1)x^5,$$

$$F(x, \lambda) = x^4(4 - \lambda^{-1} + 4\ln(x)) + x^6(-8 + 4\lambda^{-1}) + x^8(4 - 3\lambda^{-1} - (4 - 4\lambda^{-1})\ln(x)),$$

$$\lambda = \frac{\eta_i}{\eta_e},$$

$$\alpha = \sqrt{(1 + \lambda^{-1} \frac{Q_i}{Q_e})},$$

$$x = \frac{2rj}{De} = \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\lambda^{-1} + \alpha - 1}},$$

$$Ka = \frac{\Delta P D_e^2}{\gamma^4}, \text{ avec}$$

$$\Delta P = \frac{128\eta_e Q_e}{\pi D_e^4 (1 - x^2)}$$

8. Procédé de détermination selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce qu'on détermine plusieurs valeurs de tension interfaciale entre les deux mêmes liquides, en fixant successivement différentes valeurs de débit extérieur ( $Q_e$ ) puis, pour chacune de ces valeurs ainsi fixées, en faisant varier les

5 valeurs de débit intérieur ( $Q_i$ ).

9. Procédé de détermination selon l'une quelconque des revendications précédente, caractérisé en ce qu'on ajoute un tensioactif aux deux liquides, on fait varier le temps ( $t$ ) de formation des gouttes ( $G$ ), on détermine plusieurs valeurs de tension interfaciale entre ces deux mêmes liquides, relatives à des temps de

10 formation ( $t_1-t_n$ ) de gouttes différents, on réalise une courbe représentant la variation de cette valeur de tension interfaciale en fonction du temps de formation des gouttes, et on identifie un temps caractéristique ( $t_k$ ) du tensioactif, correspondant à la transition entre une première zone (I) où la valeur de tension interfaciale est sensiblement constante en fonction du temps de formation des

15 gouttes, et une deuxième zone (II), où cette valeur de tension interfaciale augmente au fur et à mesure que ce temps de formation diminue.

10. Procédé de détermination selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on identifie l'existence de gouttes ( $G$ ) ou l'existence d'un jet ( $J$ ), en plaçant un émetteur laser (6) et une photodiode (8) de

20 part et d'autre de l'organe d'écoulement extérieur (4), en aval du débouché (2') de l'organe d'écoulement intérieur (2).

11. Installation pour la mise en œuvre du procédé conforme à l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant :

- un organe d'écoulement intérieur (2) et un organe d'écoulement

25 extérieur (4) coaxiaux, l'organe d'écoulement intérieur débouchant dans le volume interne de l'organe d'écoulement extérieur ;

- des moyens d'alimentation de deux liquides ( $L_i$ ,  $L_e$ ), respectivement dans les deux organes d'écoulement ;

- des moyens de variation du débit d'au moins un des liquides ; et

30 - des moyens d'observation (6, 8) de l'écoulement du premier liquide dans le deuxième liquide.

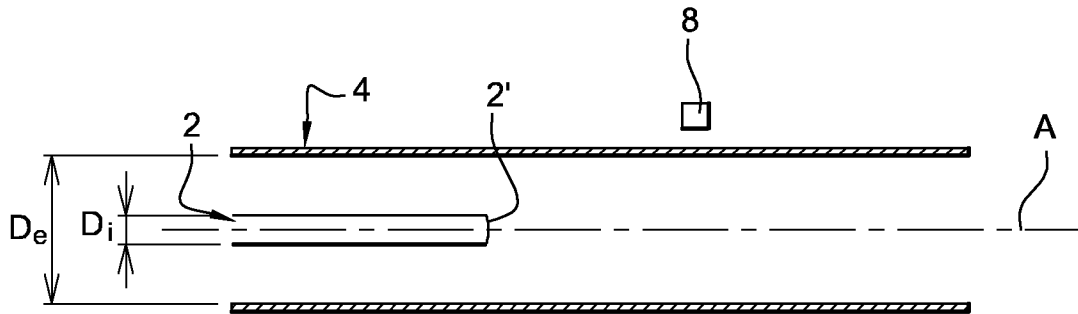
12. Procédé de criblage de différents couples de liquide, dans lequel on prépare ces différents couples de liquide, on détermine au moins une valeur de

tension interfaciale relative à chacun de ces couples de liquide, selon le procédé conforme à l'une des revendications 1 à 10, et on identifie au moins un couple de liquides préféré, parmi lesdits plusieurs couples de liquide.

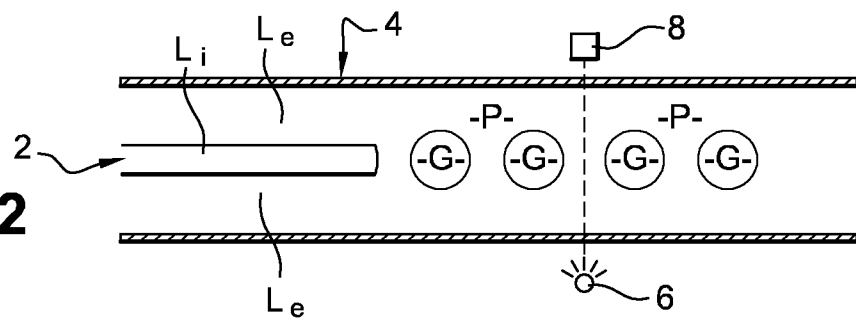
5 13. Procédé de criblage selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on prépare les différents couples de liquide en ajoutant au moins une substance à au moins un liquide, cette substance étant notamment un tensioactif et/ou un polymère et/ou une particule solide.

10 14. Procédé de criblage selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce qu'on prépare les différents couples de liquide en modifiant au moins une condition d'au moins un liquide, en particulier le pH et/ou la température et/ou la pression.

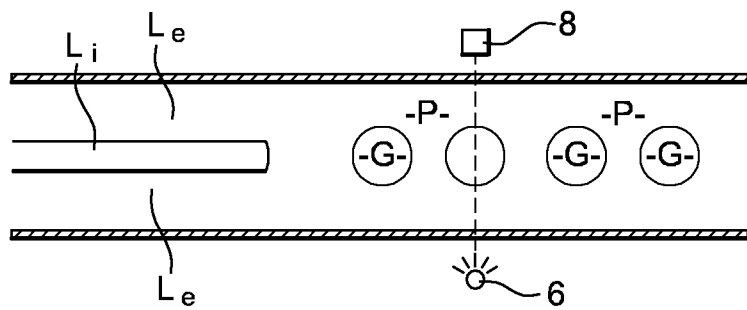
1/2



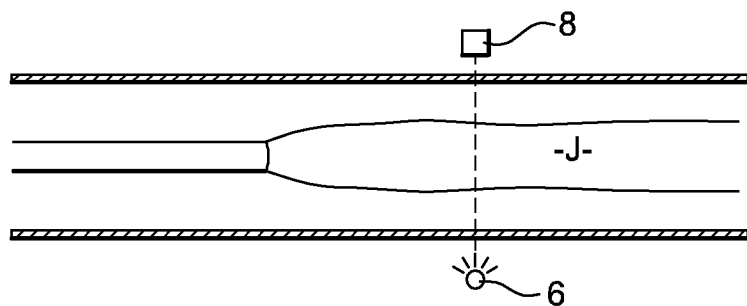
**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 4**



**Fig. 5**

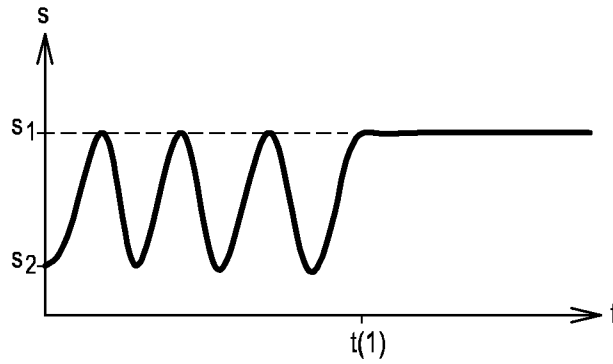


Fig. 3

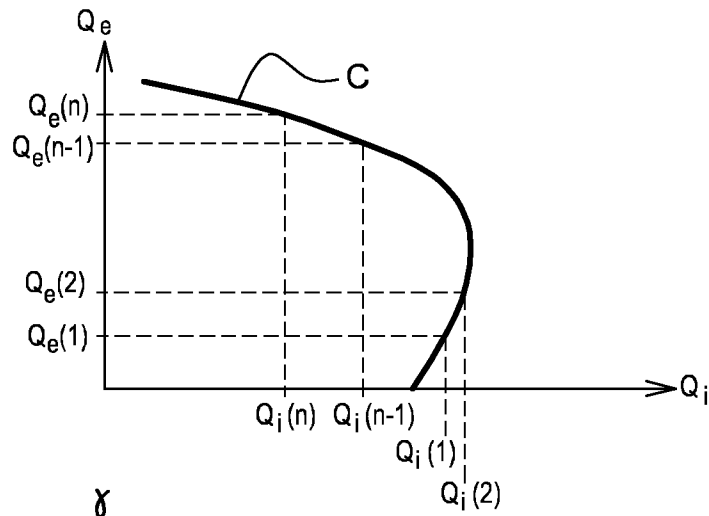


Fig. 6

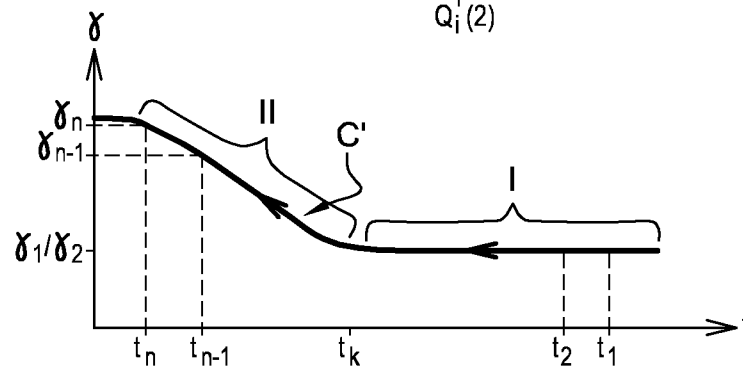


Fig. 7

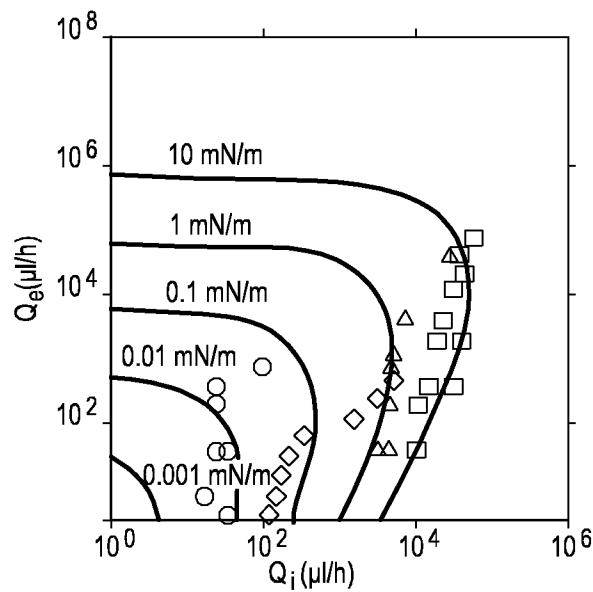


Fig. 8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2009/050498

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. GOIN13/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) GOIN		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GUILLOT, COLIN ET AL: "Stability of a jet in confined pressure-driven biphasic flows at low reynoldy numbers" PHYSICAL REVIEW LETTERS, vol. 99, 2007, XP002504422 the whole document	1-14
X	UTADA, FERNANDEZ-NIEVES ET AL: "Absolute instability of a liquid jet in a coflowing stream" PHYSICAL REVIEW LETTER, vol. 100, 11 January 2008 (2008-01-11), XP002504423 the whole document	1-14
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
Date of the actual completion of the international search  18 August 2009		Date of mailing of the international search report  24/08/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Cantalapiedra, Igor

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2009/050498

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RONAY ET AL: "Determination of the dynamic surface tension of inks from the capillary instability of jets" 1 August 1978 (1978-08-01), JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, ACADEMIC PRESS, NEW YORK, NY, US, PAGE(S) 55 - 67 , XP022910204 ISSN: 0021-9797 [retrieved on 1978-08-01] pages 55,59-65	1,11-12
A	MASAYUKI SATO ET AL: "Surface Tension Reduction of Liquid By Applied Electric Field Using Vibrating Jet Method" 1 April 1998 (1998-04-01), IEEE TRANSACTIONS ON INDUSTRY APPLICATIONS, IEEE SERVICE CENTER, PISCATAWAY, NJ, US , XP011022367 ISSN: 0093-9994 the whole document	1-14
X	US 5 559 284 A (MATTA JOSEPH E [US] ET AL) 24 September 1996 (1996-09-24)	11
A	column 2, line 45 - column 3, line 56; figure 1	1-10, 12-14
A	US 3 030 802 A (HENDRIK AARTS WILLEM ET AL) 24 April 1962 (1962-04-24) column 4, line 16 - column 5, line 64; figures 1,2 column 1, line 55 - column 2, line 9	1-14
A	US 2003/205079 A1 (TAYLOR JOHN A [US]) 6 November 2003 (2003-11-06) paragraphs [0031] - [0056]; figures 1-4	1-14
A	GB 1 317 200 A (FULMER RES INST LTD) 16 May 1973 (1973-05-16) page 2, line 70 - page 3, line 105; figure 1	1,11
A	GB 2 408 572 A (ISIS INNOVATION [GB]) 1 June 2005 (2005-06-01) abstract	1,11
A	US 4 874 426 A (HONDA HAJIME [JP]) 17 October 1989 (1989-10-17) column 2, lines 23-63	1,11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2009/050498
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5559284	A	24-09-1996	NONE
US 3030802	A	24-04-1962	DE 1159668 B 19-12-1963
US 2003205079	A1	06-11-2003	US 2004149018 A1 05-08-2004
GB 1317200	A	16-05-1973	NONE
GB 2408572	A	01-06-2005	NONE
US 4874426	A	17-10-1989	AU 591613 B2 07-12-1989 AU 2286188 A 06-04-1989 DE 3884146 D1 21-10-1993 DE 3884146 T2 13-01-1994 EP 0317736 A2 31-05-1989 JP 1086037 A 30-03-1989 JP 1782567 C 13-08-1993 JP 4070581 B 11-11-1992 NZ 226385 A 26-03-1991

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. GOIN13/02

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GUILLOT, COLIN ET AL: "Stability of a jet in confined pressure-driven biphasic flows at low reynoldy numbers" PHYSICAL REVIEW LETTERS, vol. 99, 2007, XP002504422 le document en entier	1-14
X	UTADA, FERNANDEZ-NIEVES ET AL: "Absolute instability of a liquid jet in a coflowing stream" PHYSICAL REVIEW LETTER, vol. 100, 11 janvier 2008 (2008-01-11), XP002504423 le document en entier	1-14

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
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 août 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/08/2009

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

Cantalapiedra, Igor

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	RONAY ET AL: "Determination of the dynamic surface tension of inks from the capillary instability of jets" 1 août 1978 (1978-08-01), JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, ACADEMIC PRESS, NEW YORK, NY, US, PAGE(S) 55 - 67 , XP022910204 ISSN: 0021-9797 [extrait le 1978-08-01] pages 55,59-65	1,11-12
A	MASAYUKI SATO ET AL: "Surface Tension Reduction of Liquid By Applied Electric Field Using Vibrating Jet Method" 1 avril 1998 (1998-04-01), IEEE TRANSACTIONS ON INDUSTRY APPLICATIONS, IEEE SERVICE CENTER, PISCATAWAY, NJ, US , XP011022367 ISSN: 0093-9994 le document en entier	1-14
X	US 5 559 284 A (MATTA JOSEPH E [US] ET AL) 24 septembre 1996 (1996-09-24)	11
A	colonne 2, ligne 45 - colonne 3, ligne 56; figure 1	1-10, 12-14
A	US 3 030 802 A (HENDRIK AARTS WILLEM ET AL) 24 avril 1962 (1962-04-24) colonne 4, ligne 16 - colonne 5, ligne 64; figures 1,2 colonne 1, ligne 55 - colonne 2, ligne 9	1-14
A	US 2003/205079 A1 (TAYLOR JOHN A [US]) 6 novembre 2003 (2003-11-06) alinéas [0031] - [0056]; figures 1-4	1-14
A	GB 1 317 200 A (FULMER RES INST LTD) 16 mai 1973 (1973-05-16) page 2, ligne 70 - page 3, ligne 105; figure 1	1,11
A	GB 2 408 572 A (ISIS INNOVATION [GB]) 1 juin 2005 (2005-06-01) abrégé	1,11
A	US 4 874 426 A (HONDA HAJIME [JP]) 17 octobre 1989 (1989-10-17) colonne 2, ligne 23-63	1,11

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/050498

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5559284	A	24-09-1996	AUCUN	
US 3030802	A	24-04-1962	DE 1159668 B	19-12-1963
US 2003205079	A1	06-11-2003	US 2004149018 A1	05-08-2004
GB 1317200	A	16-05-1973	AUCUN	
GB 2408572	A	01-06-2005	AUCUN	
US 4874426	A	17-10-1989	AU 591613 B2	07-12-1989
			AU 2286188 A	06-04-1989
			DE 3884146 D1	21-10-1993
			DE 3884146 T2	13-01-1994
			EP 0317736 A2	31-05-1989
			JP 1086037 A	30-03-1989
			JP 1782567 C	13-08-1993
			JP 4070581 B	11-11-1992
			NZ 226385 A	26-03-1991