(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
17 juillet 2008 (17.07.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/084369 A1

(51) Classification internationale des brevets :
D01F 6/60 (2006.01) *D01F 1/10* (2006.01)
D01F 6/90 (2006.01) *D01D 5/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2008/000009

(22) Date de dépôt international : 4 janvier 2008 (04.01.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
07 00053 5 janvier 2007 (05.01.2007) FR

(71) Déposants *(pour tous les États désignés sauf US)* : **RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA** [BR/BR]; Av. Maria Coelho Aguiar, 215, Bloco B - 1° andar, Parte 1 - Jardim Sao Luiz, Sao Paulo - SP (BR). **FUNDACAO UNIVERSIDADE DE SAO CARLOS (UFSCAR)** [BR/BR]; Rodovia Washington Luis, Km 235, Sao Carlos, Estado de Sao Paulo, CEP 13565-905 (BR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **ROSARIO ELIDA, Suman Bretas** [BR/BR]; Rua Fritz Johansen, 1185, Vila Elizabeth, CEP-13560-480 Sao Paulo (SP) (BR). **LILIA MULLER, Guerrini** [BR/BR]; Rua Orlando Damiano, 2759, Jardim Macarengo, CEP-13560-450, Sao Paulo (SP) (BR). **GONZAGA CANOVA, Thomas** [BR/BR]; Rua Tito, 39, Apto 52 Jd Bela Vista, CEP-09040-430 Santo Andre (SP) (BR).

(74) Mandataire : **DE OLIVEIRA, Sabina Nehmi**; Rua Napoleão de Barros, 298-Vila Mariana, 04024-000-São Paulo-SP (BR).

(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, 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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(54) **Title:** METHOD FOR OBTAINING A PRODUCT CONTAINING NANOFIBRES AND PRODUCT CONTAINING NANOFIBRES

(54) **Titre :** PROCEDE D'OBTENTION D'UN PRODUIT CONTENANT DES NANOFIBRES ET PRODUIT CONTENANT DES NANOFIBRES

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for obtaining a product containing nanofibres and to a product containing such nanofibres. These articles can be used as filters in particle systems, as separation membranes used in the textile industry or in the cell or polar solvent industry, or as humidity sensors or the like, as well as in applications in the material industry. The method of the invention comprises converting by electro-spinning a solution of polyamides into nanofibres having a mean diameter between about 40 nm and about 350 nm.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne un procédé d'obtention d'article contenant des nanofibres et article contenant de tels nanofibres. Ces articles peuvent être utilisés comme filtres de systèmes à particules, comme des membranes de séparation employées dans l'industrie textile, ou des cellules, ou des solvants polaires, ou comme capteurs d'humidité et d'autres, et bien aussi des applications dans l'industrie des tissus. Le procédé selon l'invention consiste à transformer une solution de polyamides en nanofibres avec un diamètre moyen compris entre environ 40 nm et environ 350 nm par électrofilage.

WO 2008/084369 A1

PROCÉDÉ D'OBTENTION D'UN ARTICLE CONTENANT DES NANOFIBRES ET PRODUIT CONTENANT DES NANOFIBRES

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un article non-tissé contenant des nanofibres et un article non-tissé contenant de telles fibres. Ces articles sont notamment utilisés dans les systèmes de filtration de fluides contenant des particules ou dans les systèmes de séparation à membranes employées dans l'industrie textile. Ces articles sont plus généralement utilisés dans l'industrie textile.

Les fibres obtenues par électrofilage présentent une section de dimension comprise entre 5 et 500 nm. Les articles non-tissés obtenus avec de telles fibres, possèdent une surface spécifique élevée qui favorise de nombreuses applications telles que, par exemple, utilisation comme milieu filtrant, membranes de séparation et comme élément pour la confection de vêtements protecteurs.

De nombreux travaux sur la transformation des polymères par électrofilage ont été réalisés. Ainsi, le document BR 0313222-6 décrit les conditions pour l'électrofilage de polymères amorphes, biodégradables contenant un agent biologique (comme DNA, peptide, vaccin) pour des applications pharmaceutiques.

Selon le document US4044404, des solutions de polyamide 6/6 dans de l'acide formique sont électrofilés à travers une seringue reliée à la terre et par application d'une tension négative (-20 kV) au collecteur. La concentration en polyamide des solutions utilisées est comprise entre 0.10 g/cm^3 et 0.16 g/cm^3 et le diamètre de la section des fibres est compris entre 0,70 µm et 2,8 µm. Ces diamètres de l'ordre du micron sont convenables pour l'ultrafiltration, mais ne le sont pas, par exemple, pour la filtration de fluides comprenant des particules. Le document US6800117

décrit une solution dans un mélange eau/acétone d'un copolymère de nylon 6, 66, 610 qui a été électrofilée sur un substrat de cellulose. Cette toile de copolymère de polyamide a été utilisée comme filtre et pour la confection de vêtements protecteurs contre des agressions chimiques. Toutefois, il est difficile de synthétiser les copolymères décrits dans ce brevet. Le document WO2004074559 décrit un équipement d'électrofilage d'une solution de polyamide 6 dans un mélange acide sulfurique/acide formique pour obtenir après transformation, un filament. Ce filament résultant possède une bonne propriété d'élongation. Le document US2004061253 décrit un système d'électrofilage appliquant une tension élevée à la solution et également une différence élevée de tension entre le récipient de la solution et le collecteur relié à la terre. Ce procédé permet d'obtenir des toiles non-tissées comprenant des nanofibres orientées.

La présente invention propose un procédé d'électrofilage permettant, par rapport aux procédés décrits :

i) l'utilisation de solvants peu coûteux et faiblement toxiques;

ii) l'obtention de nanofibres avec un diamètre de section compris entre 40 et 350 nm avec une distribution étroite des diamètres, et

iii) le contrôle du poids moléculaire du nylon 6,6 utilisé par un procédé de postcondensation.

En conséquence, l'invention apporte des solutions aux trois problèmes essentiels rencontrés dans les procédés d'électrofilage du polyamide 6,6 :

i) l'utilisation de solvants toxiques et onéreux

ii) le diamètre des fibres élevé, de l'ordre du micron et

iii) le contrôle du poids moléculaire du polyamide convenable pour les procédés d'électrofilage

Ainsi, on peut utiliser des solvants peu onéreux comme l'acide formique, présentant une toxicité plus faible que celle des solvants habituellement utilisés tels que l'hexaisofluoropropanol. On peut également utiliser des mélanges de solvants tels que les mélanges d'acide acétique/-acide formique, d'acide sulfurique/acide formique, d'éthanol/acide formique, d'hexaisofluoropropanol/diméthylformamide et d'acide formique/m-cresol.

Les polyamides convenables pour être mis en solution présentent un poids moléculaire moyen en nombre avantageusement compris entre 10000 g/mol et 50000 g/mol, de préférence entre 18000 et 50000 g/mol.

Dans un mode de réalisation particulier, la solution de polyamide peut contenir des sels tels que des chlorures métalliques, comme, par exemple, le chlorure de sodium, le chlorure d'aluminium hexa-hydraté, le chlorure de magnésium, le chlorure d'ammonium ou le chlorure de fer. Ce sel est présent, avantageusement à une concentration comprise entre 5 mg/cm^3 et 80 mg/cm^3. Pour obtenir des nanofibres de très faible diamètre, la concentration en sels sera avantageusement comprise entre 25 mg/cm^3 et 60 mg/cm^3.

Avantageusement la solution de polyamide de l'invention ne comprend pas d'additif organique polymérique supplémentaire.

L'invention permet d'obtenir un article non-tissé constitué par des nanofibres présentant un diamètre de la section compris entre 40 et 350 nm. Ces articles ou toiles non-tissés peuvent être utilisées comme membranes de séparation ou milieu filtrant pour les systèmes comprenant des particules, des cellules, des solvants polaires ou non polaires, des filtres, des capteurs d'humidité, par exemple. Ce procédé de fabrication peut être utilisé pour la réalisation de toiles non-tissées de grandes dimensions par utilisation de collecteur de grandes tailles et plusieurs seringues de filage. En addition à une transformation auxiliaire, comme décrit dans le brevet WO004074559, le procédé peut être utilisé pour la fabrication de nanofibres permettant la réalisation d'un filament continu, présentant un intérêt pour le marché des fils et des vêtements.

L'obtention de nanofibres de polyamide, notamment de polyamide

6,6 de section comprise entre 40 et 350 nm est réalisée par utilisation d'une électrode métallique (par exemple, en aluminium, laiton, cuivre ou alliages de ces métaux) plongée dans la solution de polyamide. Le procédé est mis en œuvre avec des distances de travail entre l'aiguille et le collecteur comprises entre 5 et 50 cm, des aiguilles de diamètre compris entre 0,2 et 3 mm et une longueur comprise entre 10 mm à 50 mm. La vitesse de rotation du collecteur est comprise entre 5 et 300 t.p.m. (tours par minute). Les collecteurs sont réalisés en matériaux métalliques divers tels que du laiton, de l'aluminium, du cuivre, de l'acier inoxydable et des alliages de ces métaux. Le procédé est mis en œuvre avec des conditions d'humidité comprise entre 20 % et 80%. La tension positive/négative entre l'aiguille et le collecteur est comprise entre 5 et 50 kV, le collecteur étant avantageusement relié à la terre. Le collecteur est avantageusement de forme cylindrique mais il peut être une plaque plane ou curviligne, une grille plane ou analogue. La durée de filage et de collecte sur le rouleau peut être comprise entre 1 seconde et 1 heure.

Le procédé d'obtention du produit contenant des nanofibres selon l'invention, utilise urne méthode d'électrofilage d'une solution de polymère contenant un ou plusieurs homopolymères ou copolymères polyamides, en présence ou non de sels ioniques, le solvant étant un solvant organique. Les polyamides convenables pour le procédé de l'invention présentent avantageusement un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 10.000 g/mol et environ 50.000 g/mol, de préférence entre 18000 et 50000 g/mol. Ces polyamides sont avantageusement obtenus avec une étape de post-condensation en phase solide ou fondue, de préférence avec une étape de post-condensation en phase solide. Les nanofibres obtenus avec le procédé de l'invention présentent une section de diamètre moyen compris entre environ 40 nm et environ 350 nm.

Le procédé d'électrofilage d'une solution de polymères consiste à appliquer une différence de potentiel électrique entre la solution et la surface collectrice pour obtenir des articles ou toiles non-tissées constitués par des nanofibres de section de l'ordre du nanomètre. Une électrode raccordée à une source de haute tension positive (ou négative) est

introduite dans la solution de polymères contenue dans un récipient muni d'un capillaire. La solution est maintenue, par sa tension superficielle, sous la forme d'une goutte à l'extrémité du capillaire. Sous l'effet du champ électrique généré par la différence de potentiel électrique entre la solution et la surface collectrice, la surface hémi-sphérique de la goutte s'étire pour former un cône, appelé cône de Taylor. Quand les forces créées par le champ électrique surmontent la tension superficielle, un jet de solution est éjecté du cône. Le solvant est évaporé pendant le parcours du jet entre l'extrémité du cône et la surface collectrice. Des nanofibres ou membranes nanofibriliques solidifiées sont déposées sur un collecteur. Ce collecteur peut être un tambour rotatif recouvert d'un métal électriquement conducteur ou d'une grille en métal électriquement conducteur. Le collecteur est relié à la terre.

Les paramètres importants de mise en œuvre du procédé de l'invention sont :

-la concentration du polymère dans la solution,

-la différence de potentiel électrique appliquée à la solution,

-l'effet de l'addition des sels ioniques dans la solution,

-le débit de la solution à la sortie du capillaire ou aiguille et la distance entre l'extrémité du capillaire et le collecteur.

Les polyamides convenables sont principalement les homopolymères ou les copolymères de polyamide, choisis dans le groupe comprenant: polyamide 66, 6, 610, 612, 11 et 12, leurs mélanges ou alliages, et les copolymères de ces polyamides, ou des dérivés. Le polyamide préféré de l'invention est le Polyamide 66.

La présente invention permet la fabrication d'articles ou toiles non-tissées comprenant notamment des nanofibres en polyamide 66 de diamètre compris entre 40 et 350 nanomètres.

L'objet principal de cette invention est la fabrication de toiles constituées de nanofibres obtenues par electrofilage de solutions de polyamide 66 dans des solvants avec des paramètres optimaux de procédé notamment sur la distance entre le capillaire et la surface collectrice, la différence de potentiel appliquée entre la solution et le collecteur, la présence de sels ioniques dans la solution, la concentration

en polymère de la solution, la forme des toiles , nanofibres et membranes obtenues. Ces conditions sont déterminées pour obtenir des articles convenables pour être utilisés dans la réalisation de filtres, membranes de séparation, vêtements protecteurs ou fils.

La solution de polymère convenable pour l'invention comprend du polyamide 66 et un solvant organique. Elle comprend également et avantageusement un sel pour obtenir des articles ou toiles constituées avec des fibres de section plus petites ou plus fines. Les solutions sont caractérisées par la détermination de la tension superficielle, la conductibilité électrique et leur rhéologie. Les toiles obtenues à partir de ces solutions ont été étudiées par microscopie électronique de balayage notamment pour déterminer le diamètre moyen des microfibres.

Pour illustrer l'invention, plusieurs essais ont été réalisés en utilisant un polyamide 66 avec différents poids moléculaires moyens en nombre variant entre environ 10000 g/mol et environ 50000 g/mol. Les différents polyamides ont été obtenus par post-condensation en phase solide en étuve sous vide à 160°C. On a utilisé comme solvant l'acide formique concentré à environ 85% et environ 99% (exprimé en volume). Les solutions présentent une concentration en polymère entre environ 25 mg/cm^3 et 500 mg/cm^3. Des essais ont été réalisés avec ces solutions mais en additionnant un sel ionique, du chlorure de sodium par exemple, à une concentration variant de environ 5 mg/cm^3 jusqu'à environ 80 mg/cm^3 pour l'obtention de toiles contenant des fibres plus fines.

On peut aussi utiliser d'autres solvants comme: l'hexaisofluoropropanol, les mélanges acide acétique/acide formique, acide sulfurique/acide formique, éthanol/acide formique, hexaisofluoropropanol/diméthyl-formamide et acide formique/m-cresol, ou encore leurs mélanges. On peut aussi utiliser d'autres sels comme: le chlorure de sodium, le chlorure d'aluminium hexahydraté, le chlorure de magnésium, le chlorure d'ammonium et le chlorure de fer, ou leurs mélanges.

On a utilisé différents paramètres de fonctionnement ou mise en œuvre du procédé, comme:

- une électrode métallique plongée dans la solution (le métal peut être l'aluminium, le laiton, le cuivre et des alliages de ces métaux);
- la distance entre l'extrémité du capillaire et le collecteur varie de environ 5 cm à environ 50 cm;
- le diamètre de l'aiguille ou capillaire varie entre environ 0,2 mm à environ 3 mm;
- la longueur de l'aiguille varie entre environ 10 mm à environ 50mm;
- la vitesse de rotation du collecteur varie entre environ 5 t.p.m. à environ 300 t.p.m.
- des différentes conditions d'humidité varient entre environ 20% à environ 80% et
- des différences de potentiel électrique positives ou négatives varient entre environ 5 kV à environ 50 kV.

Le collecteur est constitué ou comprend une surface externe en métal électriquement conducteur et peut être choisi dans le groupe comprenant le laiton, l'aluminium, le cuivre, les aciers inoxydables et leurs alliages. Le collecteur utilisé, relié électriquement à la terre, est de préférence, de forme cylindrique. Toutefois, sans sortir du cadre de l'invention, il peut être de formes diverses telles que en forme de plaque plane, curviligne, de grille plane, par exemple.

Le collecteur est de préférence relié électriquement à la terre, mais on peut lui appliquer une haute tension positive ou négative (entre 5 kV à 50 kV) au lieu de le relier électriquement à la terre. La caractéristique importante du procédé est qu'il existe une différence de potentiel élevée entre la solution et le collecteur pour générer des forces électriques pour obtenir un cône en sortie de capillaire et un jet de solution à partir de ce cône.

Le temps de collecte des nanofibres sur le collecteur peut varier entre une seconde et environ une heure.

Le produit obtenu par le procédé selon l'invention, se présente de préférence sous forme d'une toile ou nappe non tissée.

La FIGURE 1 annexée illustre schématiquement un mode de réalisation d'un dispositif pour la mise en œuvre du procédé d'électrofilage

de l'invention.

Le dispositif représenté dans cette figure comprend :

- une source d'haute tension (1);
- une seringue ou capillaire en verre (piston non illustré) (2) avec une canule à son extrémité;
- une électrode en métal conducteur (3) et
- un collecteur (4).

On applique un potentiel électrique élevé (positif ou négatif) à la solution du polymère au moyen de l'électrode métallique (3). La solution de polyamide forme plusieurs jets de solution de polyamide, générés en sortie de l'aiguille. Le solvant s'évapore entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur (4), relié électriquement à la terre. Les nanofibres sont collectées sur le collecteur et forment une toile non-tissée.

Des exemples seront décrits ci-dessous pour illustrer l'invention, mais en aucun cas ils devront limiter le cadre et la portée de celle-ci.

Exemple 1:

Une solution de polyamide 6,6 avec un poids moléculaire moyen en nombre de 15 500 g/mol dans de l'acide formique avec une concentration de 150 mg/cm^3 de polymère et 10 mg/cm^3 de chlorure de sodium, a été introduite dans une seringue en verre et transformée en nanofibres dans un dispositif d'électrofilage conforme à celui représenté à la Figure 1.

La solution est mise dans la seringue (2), une différence de potentiel de 20 kV est appliquée entre la solution ou la seringue par l'électrode de cuivre (3),et le collecteur (4). La solution sortant de la seringue forme des jets qui s'allongent et qui sont récoltés sur le collecteur, le solvant est évaporé durant le trajet du jet. La longueur de l'aiguille en sortie de seringue est de 30 mm, le diamètre de l'orifice de l'aiguille est de 0,7 mm et son extrémité est disposée à 10 cm de la surface du collecteur.

Le processus est mis en œuvre pendant 20 minutes avec une vitesse de rotation du cylindre du collecteur de 23 t.p.m. La toile ainsi formée sur le collecteur est récupérée.

Exemple 2 :

L'exemple 1 est répété mais en utilisant une solution de polyamide 66 de poids moléculaire moyen en nombre de 19000 g/mol à une concentration de 170 mg/cm^3 en absence de sel ionique. La différence de potentiel appliquée sur la solution est de 15 kV.

La longueur de l'aiguille en sortie de seringue est de 10 mm, le diamètre de l'orifice de l'aiguille est de 0,8 mm et son extrémité est disposée à 5 cm de la surface du collecteur.

Le processus est mis en œuvre pendant 10 minutes avec une vitesse de rotation du cylindre du collecteur de 15 t.p.m.. La toile ainsi formée sur le collecteur est récupérée.

Exemple 3:

L'exemple 1 est répété mais en utilisant une solution de polyamide 66 de poids moléculaire moyen en nombre de 15000 g/mol à une concentration de 150 mg/cm^3 en absence de sel ionique. La différence de potentiel appliquée sur la solution est de 25 kV.

La longueur de l'aiguille en sortie de seringue est de 30 mm, le diamètre de l'orifice de l'aiguille est de 0,7 mm et son extrémité est disposée à 10 cm de la surface du collecteur.

Le processus est mis en œuvre pendant 15 minutes avec une vitesse de rotation du cylindre du collecteur de 20 t.p.m.. La toile ainsi formée sur le collecteur est récupérée.

Le diamètre moyen des nanofibres constituant la toile récupérée est de 189 nm.

La figure 2 est une vue au microscope illustrant la morphologie et structure de l'article obtenu à l'exemple 3.

La figure 3 représente la distribution des diamètres des nanofibres, illustrant la moyenne des diamètres à 189 nm..

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un article comprenant des nanofibres, caractérisé en ce qu'il consiste à former des nanofibres de diamètre moyen compris entre 40 nm et 350 nm, par électrofilage d'une solution de polymères contenant un ou plusieurs polyamides homopolymères ou copolymères et éventuellement des sels ioniques, en présence d'un solvant organique, les polymères possédant des masses moléculaires moyenne en nombre pouvant varier entre environ 10.000 g/mol et environ 50.000 g/mol et à récupérer les nanofibres sur un collecteur.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le produit final se présente sous la forme d'une toile non tissée.

3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les polyamides peuvent être choisies dans le groupe comprenant: les polyamides 66, 6, 610, 612, 11 et 12, ou leurs mélanges, ou des copolymères ou leurs dérivés.

4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le polyamide est du polyamide 66.

5. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le solvant organique est choisi dans le groupe comprenant l'acide formique, le hexaisofluoropropanol, l'acide acétique et l'acide formique, l'acide sulfurique et l'acide formique, l'éthanol et l'acide formique, le hexaisofluoropropanol et la diméthylformamide, l'acide formique et le m-cresol, ou encore leurs mélanges.

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que le solvant organique est l'acide formique.

7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la concentration en polymère de la solution est comprise entre 25 mg/cm^3 et 500 mg/cm^3.

8. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les sels sont choisis dans le groupe comprenant: le chlorure de sodium, le chlorure d'aluminium hexahydraté, le chlorure de magnésium, le chlorure d'ammonium et le chlorure de fer, ou leurs mélanges.

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce qu'on utilise le chlorure de sodium.

10. Procédé selon les revendications 8 ou 9 caractérisé en ce que la concentration du sel dans la solution est comprise entre 5 à 80 mg/cm^3 de la solution.

11. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'électrofilage est réalisé par filage de la solution sur un collecteur, et en ce que une différence de potentiel est appliquée entre la solution et le collecteur, par plongée d'une électrode métallique dans la solution.

12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que le métal constituant l'électrode est choisi dans le groupe comprenant l'aluminium, le laiton, le cuivre et leurs alliages.

13. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que la solution est introduite dans une seringue munie d'une aiguille et que la distance entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur est comprise entre 5 et 50 cm.

14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que le diamètre de l'aiguille est compris entre 0,2 et 3 mm.

15. Procédé selon la revendication 13 ou 14 caractérisé en ce que la longueur de l'aiguille est comprise entre 10 et 50 mm.

16. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que la vitesse de rotation du collecteur peut varier de 5 à 300 t.p.m..

17. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'humidité du milieu est comprise entre 20% et 80%.

18. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que la différence de potentiel électrique positive ou négative entre la solution et le collecteur est comprise entre 5 à 50 kV.

19. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le collecteur est en métal électriquement conducteur ou comprend une couche externe en métal électriquement conducteur, le métal étant choisi dans le groupe comprenant le laiton, l'aluminium, le cuivre, l'acier inoxydable ou leurs alliages.

20. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le collecteur est sous forme cylindrique, plane, curviligne, grille plane.

21. Procédé selon la revendication 20 caractérisé en ce que le collecteur est cylindrique.

22. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le collecteur est électriquement relié à la terre.

23. Article non-tissé contenant des nanofibres caractérisé en ce qu'il comprend des nanofibres de polyamide possédant un diamètre moyen variant entre 40 nm et 350 nm, obtenues selon le procédé des revendications 1 à 22.

24. Article selon la revendication 23 caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de toiles ou de nappes.

5

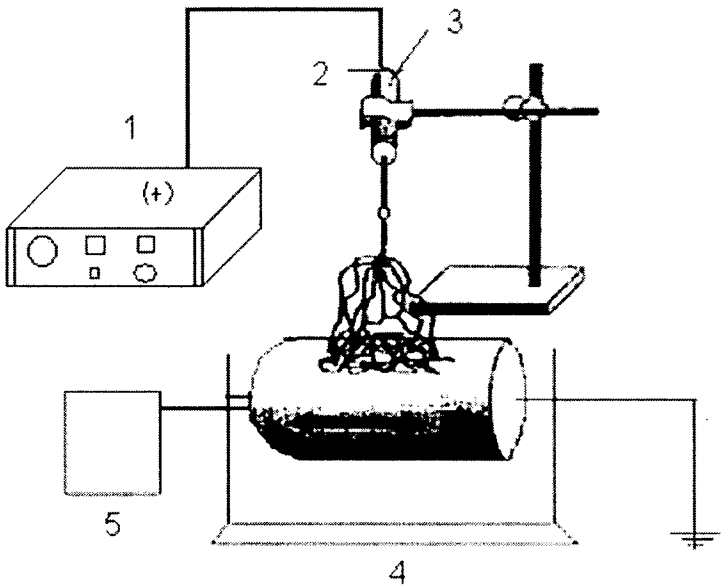


FIGURE 1

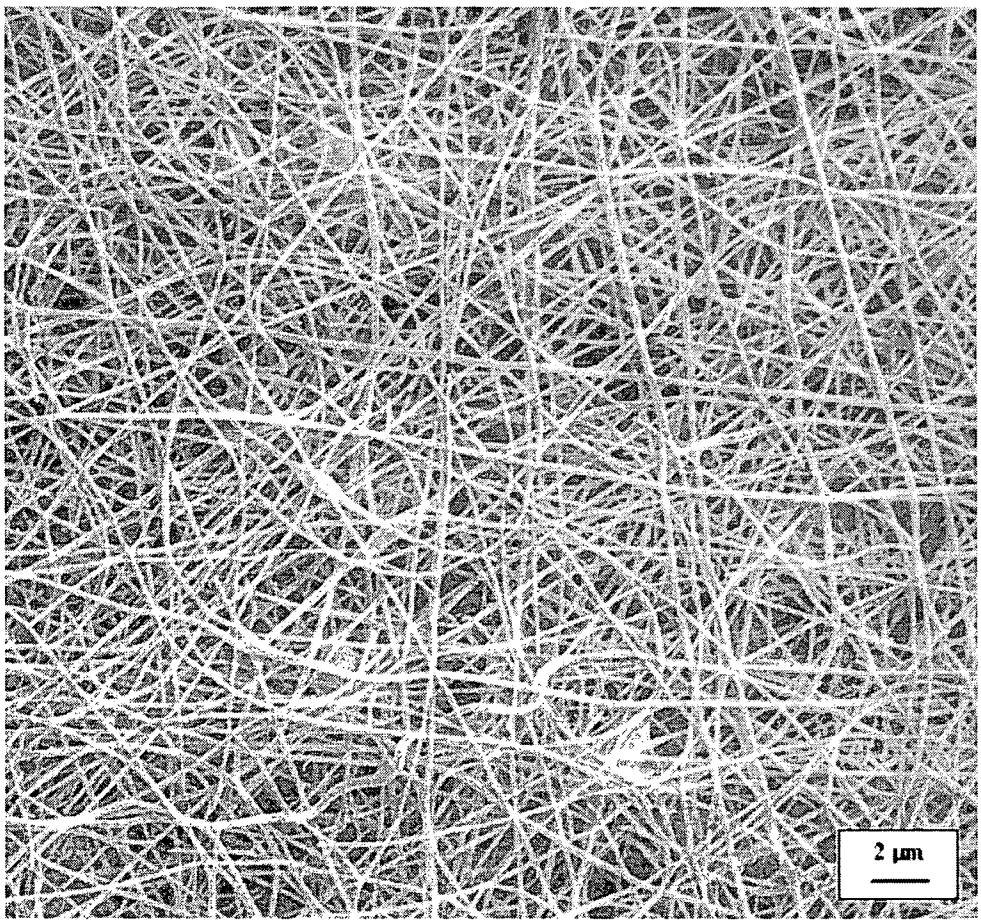


FIGURE 2

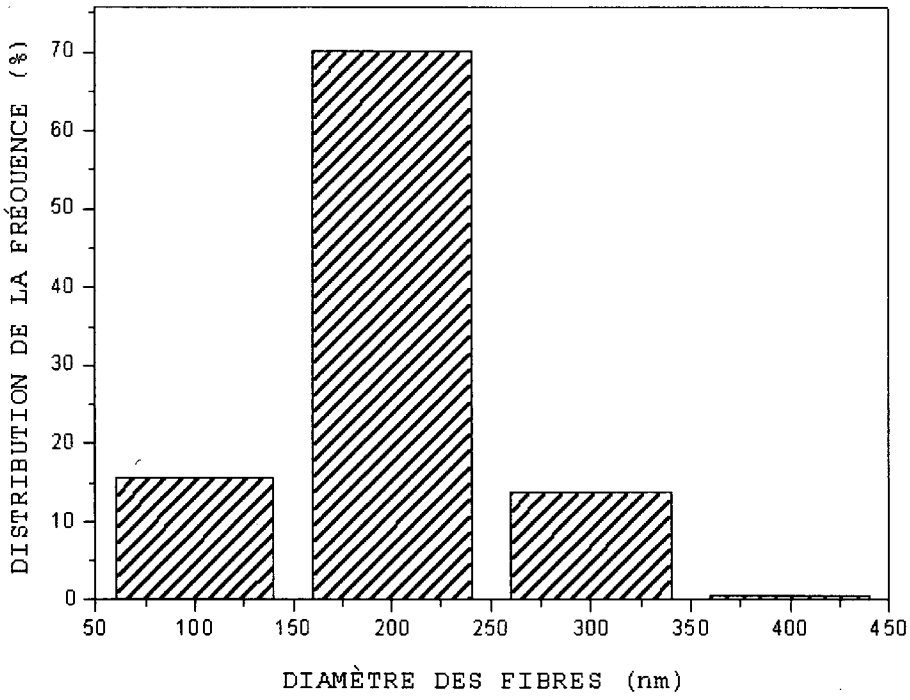

DISTRIBUTION DE LA FRÉQUENCE (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
50
100
150
200
250
300
350
400
450
DIAMÈTRE DES FIBRES (nm)

Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2008/000009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. D01F6/60 D01F6/90 D01F1/10 D01D5/00

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)
D01F D01D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 527 592 A (ICI LTD) 4 October 1978 (1978-10-04) claims 1-13; example 5	1-7,13, 14,18, 23,24
L	EP 0 301 663 A2 (STAMICARBON [NL]) 1 February 1989 (1989-02-01) page 10, lines 5-9	1-7,13, 14,18, 23,24
X	WO 2006/129910 A (IND COOPERATION FOUNDATION CHO [KR]; KIM HAK-YONG [KR]) 7 December 2006 (2006-12-07) claims 1-12; figures 1-4; example 1	1-7,11, 16,18-24

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 juin 2008	18/06/2008

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2008/000009

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/132470 A (IND COOPERATION FOUNDATION CHO [KR]; KIM HAK-YONG [KR]) 14 December 2006 (2006-12-14) claim 1; figures 1-4; examples 1,3	1-7,11, 16,18-24
X	WO 2006/123858 A (IND COOPERATION FOUNDATION CHO [KR]; KIM HAK-YONG [KR]) 23 November 2006 (2006-11-23) claims 1-15,18,26; examples 1-4	1-7,11, 16,18-24
X	WO 2005/073441 A (KIM HAK-YONG [KR]; RAISIO CHEMICALS KOREA INC [KR]) 11 August 2005 (2005-08-11) abstract; figures 1-3; examples 1,2	1-7,11, 16,18-24
X	WO 2005/049707 A (TEKNILLINEN KORKEAKOULU [FI]; HARLIN ALI [FI]; IKKALA OLLI [FI]; KOSON) 2 June 2005 (2005-06-02) abstract; example 7	1-7,11, 16,18-24
A	US 2005/025974 A1 (LENNHOFF JOHN D [US]) 3 February 2005 (2005-02-03) abstract; claims 1-56	8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2008/000009

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1527592 A	04-10-1978	CA 1090071 A1	25-11-1980
		DE 2534935 A1	19-02-1976
		FR 2281448 A1	05-03-1976
		IT 1044659 B	21-04-1980
		JP 1327858 C	30-07-1986
		JP 51040476 A	05-04-1976
		JP 60043981 B	01-10-1985
		SE 423489 B	10-05-1982
		SE 7508781 A	06-02-1976
		US 4878908 A	07-11-1989
		US 4044404 A	30-08-1977
		US 4043331 A	23-08-1977
EP 0301663 A2	01-02-1989	DE 3868758 D1	09-04-1992
		JP 1031865 A	02-02-1989
		JP 2502612 B2	29-05-1996
		US 5043385 A	27-08-1991
WO 2006129910 A	07-12-2006	NONE	
WO 2006132470 A	14-12-2006	NONE	
WO 2006123858 A	23-11-2006	NONE	
WO 2005073441 A	11-08-2005	EP 1709218 A1	11-10-2006
		JP 2007517991 T	05-07-2007
WO 2005049707 A	02-06-2005	FI 20045260 A	19-05-2005
US 2005025974 A1	03-02-2005	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB2008/000009

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. D01F6/60 D01F6/90 D01F1/10 D01D5/00

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)
D01F D01D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 1 527 592 A (ICI LTD) 4 octobre 1978 (1978-10-04) revendications 1-13; exemple 5	1-7,13, 14,18, 23,24
L	EP 0 301 663 A2 (STAMICARBON [NL]) 1 février 1989 (1989-02-01) page 10, ligne 5-9	1-7,13, 14,18, 23,24
X	WO 2006/129910 A (IND COOPERATION FOUNDATION CHO [KR]; KIM HAK-YONG [KR]) 7 décembre 2006 (2006-12-07) revendications 1-12; figures 1-4; exemple 1	1-7,11, 16,18-24

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
10 juin 2008	18/06/2008

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Barker, Stephan

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB2008/000009

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2006/132470 A (IND COOPERATION FOUNDATION CHO [KR]; KIM HAK-YONG [KR]) 14 décembre 2006 (2006-12-14) revendication 1; figures 1-4; exemples 1,3	1-7,11, 16,18-24
X	WO 2006/123858 A (IND COOPERATION FOUNDATION CHO [KR]; KIM HAK-YONG [KR]) 23 novembre 2006 (2006-11-23) revendications 1-15,18,26; exemples 1-4	1-7,11, 16,18-24
X	WO 2005/073441 A (KIM HAK-YONG [KR]; RAISIO CHEMICALS KOREA INC [KR]) 11 août 2005 (2005-08-11) abrégé; figures 1-3; exemples 1,2	1-7,11, 16,18-24
X	WO 2005/049707 A (TEKNILLINEN KORKEAKOULU [FI]; HARLIN ALI [FI]; IKKALA OLLI [FI]; KOSON) 2 juin 2005 (2005-06-02) abrégé; exemple 7	1-7,11, 16,18-24
A	US 2005/025974 A1 (LENNHOFF JOHN D [US]) 3 février 2005 (2005-02-03) abrégé; revendications 1-56	8-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/IB2008/000009

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1527592 A	04-10-1978	CA 1090071 A1	25-11-1980
		DE 2534935 A1	19-02-1976
		FR 2281448 A1	05-03-1976
		IT 1044659 B	21-04-1980
		JP 1327858 C	30-07-1986
		JP 51040476 A	05-04-1976
		JP 60043981 B	01-10-1985
		SE 423489 B	10-05-1982
		SE 7508781 A	06-02-1976
		US 4878908 A	07-11-1989
		US 4044404 A	30-08-1977
		US 4043331 A	23-08-1977
EP 0301663 A2	01-02-1989	DE 3868758 D1	09-04-1992
		JP 1031865 A	02-02-1989
		JP 2502612 B2	29-05-1996
		US 5043385 A	27-08-1991
WO 2006129910 A	07-12-2006	AUCUN	
WO 2006132470 A	14-12-2006	AUCUN	
WO 2006123858 A	23-11-2006	AUCUN	
WO 2005073441 A	11-08-2005	EP 1709218 A1	11-10-2006
		JP 2007517991 T	05-07-2007
WO 2005049707 A	02-06-2005	FI 20045260 A	19-05-2005
US 2005025974 A1	03-02-2005	AUCUN	