

(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
25 juin 2020 (25.06.2020)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/128230 A1

(51) Classification internationale des brevets :

H01L 41/317 (2013.01) *C08L 33/06* (2006.01)
C09D 127/16 (2006.01) *C08K 5/544* (2006.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/053008

Publiée:

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

(22) Date de dépôt international :

11 décembre 2019 (11.12.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1873569 20 décembre 2018 (20.12.2018) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue
d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeurs : **DOMINGUES DOS SANTOS, Fabrice** ;
ARKEMA, 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES
CEDEX (FR). **JESTIN, Simon** ; ENSCBP - Bâtiment
Cheminov, 16 avenue Pey Berland, 33600 PESSAC (FR).

(74) Mandataire : **ROGEAU, Antoine** ; ARKEMA, 420 rue
d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

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

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: POLYMER FORMULATION FOR LINING A METAL CORE AND METHOD FOR PRODUCING A COMPOSITE
PIEZOELECTRIC FIBRE

(54) Titre : FORMULATION DE POLYMÈRE DE GAINAGE D'UNE ÂME MÉTALLIQUE ET PROCÉDÉ DE FABRICATION
D'UNE FIBRE PIÉZOÉLECTRIQUE COMPOSITE

(57) Abstract: The invention relates to multi-component fibres with a piezoelectric effect comprising an electroactive fluorinated polymer outer skin which bonds to a metal core. The invention also relates to a solvent fluorinated polymer formulation which enables optimal adhesion to a bare metal filament which is electrically conductive. The invention also relates to the method for producing these composite fibres, and to the applications thereof in various technical textiles, filtration and electronics sectors.

(57) Abrégé : L'invention concerne des fibres à effet piézo-électrique multi-composant comprenant une écorce de polymère fluoré électroactif qui adhère sur une âme métallique. L'invention concerne aussi une formulation de polymère fluoré en voie solvant qui permet d'obtenir une adhésion optimale sur un filament métallique nu et conducteur électrique. L'invention a trait également au procédé de fabrication de ces fibres composites, ainsi qu'à leurs applications dans des secteurs variés du textile technique, de la filtration, et dans l'électronique.



WO 2020/128230 A1

DESCRIPTION

FORMULATION DE POLYMÈRE DE GAINAGE D'UNE ÂME MÉTALLIQUE ET PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE FIBRE PIÉZOÉLECTRIQUE COMPOSITE

DOMAINE DE L'INVENTION

- 5 La présente invention concerne le domaine des fibres piézoélectriques composites. Plus particulièrement, l'invention se rapporte à des fibres à effet piézo-électrique multi-composant comprenant une écorce de polymère fluoré électroactif qui adhère sur une âme métallique. L'invention concerne aussi une formulation de polymère fluoré en voie solvant qui permet d'obtenir une adhésion optimale sur un filament métallique nu et conducteur électrique.
- 10 L'invention a trait également au procédé de fabrication de ces fibres composites, ainsi qu'à leurs applications dans des secteurs variés du textile technique, des matériaux composites, de la filtration, et dans l'électronique.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

- 15 Les matériaux ferroélectriques et ferroélectriques relaxeurs qui génèrent un actionnement mécanique induit par un champ électrique externe ont attiré beaucoup d'attention et ont été reconnus pour des applications dans divers transducteurs, actionneurs et capteurs.

Parmi les matériaux piézoélectriques, les céramiques sont les plus couramment utilisées du fait de leurs bonnes propriétés d'actionnement et de leur bande passante très large. Elles présentent
20 cependant une fragilité qui empêche de les appliquer sur des surfaces courbes ou complexes.

D'autres dispositifs électro-conducteurs utilisent des films polymères en sandwich entre deux électrodes. Parmi les polymères utilisables, les polymères fluorés à base notamment de fluorure de vinylidène (VDF) représentent une classe de composés ayant des propriétés remarquables pour un grand nombre d'applications. Le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et les
25 copolymères comprenant du VDF et du trifluoroéthylène (TrFE) sont particulièrement intéressants en raison de leurs propriétés piézoélectriques.

Ces structures flexibles piézoélectriques sont uniquement disponibles commercialement sous forme de films. Certaines applications exigent cependant de disposer de fibres piézoélectriques polymères, qui peuvent être implantées directement au sein de certains matériaux,
30 pour former des matériaux « intelligents » (« smart materials »).

De telles fibres ont été fabriquées au laboratoire sous forme de mono-composant ou multi-composant.

Le filage multi composant de polymères conducteurs et de polymères piézoactifs simultanément permet l'obtention d'une fibre multicouche 100% polymère. Une telle fibre a, par exemple, été décrite par la demanderesse dans la demande WO 2018/224583 qui a trait à une fibre polymère piézoélectrique constituée de trois couches de polymères différents: une couche
5 constituée d'au moins un polymère fluoré, une couche comprenant au moins une polyoléfine et une couche en polyamide.

D'une manière générale, les polymères conducteurs utilisés comme électrodes doivent respecter les critères suivants : pouvoir être mis en œuvre par extrusion ; être suffisamment fluides pour être utilisés dans un procédé de filage ; présenter des températures de filage proches du
10 matériau piézo-électrique constitutif de la fibre, et être suffisamment conducteurs électriques pour assurer une polarisation de la fibre et une récupération efficace des charges générés lors de la déformation du matériau piézo-électrique.

Pour répondre à l'ensemble de ces critères, l'utilisation de compounds (ou composés) polymères conducteurs (abréviés « CPC ») est généralement privilégiée. Cependant, les polymères
15 intrinsèquement conducteurs comme : la polyaniline ; le mélange PEDOT: PSS où PEDOT désigne le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et PSS désigne le poly(styrène sulfonate) ; ou le polypyrrole, ne peuvent pas être mis en œuvre en voie fondue. L'homme de l'art va donc réaliser des CPC en utilisant des polymères de grade filage du type : polyamide (PA), polyéthylène (PE), poly(oxyde d'éthylène) (POE), ou poly(téréphtalate d'éthylène (PET), en les associant à des
20 charges conductrices électriques telles que les noirs de carbone, les nanotubes de carbone, les graphènes, les nanofils d'argent ou nanofils métalliques, nanoparticules d'or ou autres.

Bien que la conductivité électrique des granulés de CPC soit en général acceptable (jusqu'à 1000 S/m par exemple), cette valeur décroît très fortement lorsque le matériau est mis en œuvre sous forme de filament, d'un facteur 10^3 voire 10^6 dans certains cas. Ce phénomène est
25 principalement dû à l'alignement des charges conductrices durant le procédé de filage ce qui induit une diminution de la percolation électrique de ces charges et donc de la conductivité globale du filament de CPC.

Pour résoudre ce problème, l'utilisation d'une âme métallique (en acier inoxydable, par exemple), revêtue d'un polymère piézoactif amené par extrusion, technique appelée gainage en
30 voie fondue, a été proposée. Cette technique s'avère délicate à mettre en œuvre en pratique. Elle nécessite un polymère piézoactif de faible viscosité à chaud et conduit à des épaisseurs de gainage importantes, supérieures à 100 μm . Un autre problème réside dans le centrage de l'âme métallique

dans la gaine polymère, problème d'autant plus difficile à régler que l'épaisseur recherchée est faible.

Dans le cas de fibres piézoélectriques, des épaisseurs de la couche polymère inférieures à 50 μm sont recherchées afin d'obtenir une réponse piézoélectrique linéaire en déformation en s'affranchissant du comportement viscoélastique du polymère type PVDF. D'autre part, une épaisseur trop forte de polymère nécessite d'appliquer des tensions de polarisation élevées pouvant être problématiques car entraînant un claquage d'air ou nécessitant un appareillage sophistiqué.

L'utilisation d'un procédé de gainage en voie solvant permet de s'affranchir de ces problèmes de viscosité et d'obtenir des couches de polymère fluoré de plus fine épaisseur, typiquement comprises entre 1 et 30 μm . Le principal challenge de cette technique réside dans l'obtention d'une couche adhésive de polymère à la surface du fil métallique, particulièrement lorsqu'on utilise un polymère fluoré.

La publication de Liu, W., Chen, R., Ruan, X. & Fu, X. "*Polymeric piezoelectric fiber with metal core produced by electrowetting-aided dry spinning method.*" J. Appl. Polym. Sci. 133, n/a-n/a (2016) décrit le gainage en voie solvant assisté par « électro-mouillage » de PVDF ou de copolymère P(VDF-TrFE) sur âme métallique. Un fil de cuivre de 100 μm de diamètre émaillé de polyester-imide (6 μm d'épaisseur) est utilisé comme âme centrale. Un PVDF sous forme de poudre ($M_w = 5340000$) et un copolymère P(VDF-TrFE) (rapport massique VDF/TrFE : 70-30) sont mis en solution dans un mélange diméthylformamide–acétone 1 :1, en concentration de 10, 15 et 20w%. Le fil émaillé passe dans une solution de polymère et dans une aiguille en cuivre de 1 mm de diamètre puis dans une série d'électrodes concentriques de 3,5 mm à 0,5 mm. La filière de gainage est polarisée à 1kV. Le cœur en cuivre dénudé de son émaillage est relié à la masse et les électrodes sont reliées à une haute tension continue de 4kV. Le champ appliqué est inférieur à 20 MV/m. La cristallisation du polymère se fait par évaporation de solvant. La fibre obtenue est métallisée à l'or en pulvérisation cathodique. Les auteurs montrent que l'utilisation du procédé électro-mouillage permet d'obtenir des couches de polymère sur cuivre plus homogènes, lisses et adhésives que sans haute tension. Les couches utilisant le P(VDF-TrFE) à 15% sont plus homogènes que les couches de PVDF. La phase beta est obtenue lorsque le champ électrique est appliqué. Des épaisseurs de gaine comprises entre 3 et 8 μm sont obtenues avec la plupart des solutions utilisées. L'homogénéité de l'épaisseur est améliorée en utilisant la haute tension. Ce procédé reste néanmoins compliqué à utiliser et met en œuvre des hautes tensions électriques durant la fabrication. De plus, aucune preuve de l'adhésion du polymère fluoré au fil émaillé n'a été apportée, comme par exemple une image de microscopie de la section des filaments obtenus.

Il existe donc un besoin de mettre au point une formulation de gainage à base de polymère fluoré qui permet d'obtenir une adhésion optimale sur un filament métallique nu et conducteur électrique, au moyen d'un procédé simple de gainage de filament en continu, par un polymère piézo-électrique en voie solvant, sans émaillage, ni revêtement préalable. L'invention vise également à fournir des fibres à effet piézo-électrique multi-composant comprenant une écorce de polymère fluoré électroactif qui adhère sur une âme métallique.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne en premier lieu une formulation polymère de gainage d'une âme métallique comprenant les composants suivants :

- a) une solution de copolymère P(VDF-TrFE) à 10-30% massique dans un solvant volatil,
- b) un agent tensioactif, et
- c) un promoteur d'adhésion.

Selon un mode de réalisation, le copolymère P(VDF-TrFE) consiste en des unités issues du VDF et du TrFE, la proportion de motifs issus du TrFE allant de 5 à 95 mol.% par rapport à la somme des motifs issus du VDF et du TrFE.

Selon un mode de réalisation, ledit solvant volatil est choisi dans la liste :

- les cétones, notamment la méthylisobutylcétone, méthyléthylcétone (MEK), cyclopentanone, acétone,
- les esters, notamment l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle et l'acétate de propylène glycol méthyl éther,
- les amides tels que le diméthylformamide et le diméthylacétamide,
- le diméthylsulfoxyde,
- les furanes, notamment le tétrahydrofurane;
- les carbonates, notamment le diméthylcarbonate,
- les phosphates, notamment le triéthylphosphate,
- et les mélanges de ceux-ci.

L'agent tensioactif permet d'assurer un mouillage optimal de la solution de copolymère fluoré sur l'âme métallique. Selon un mode de réalisation, ledit tensio-actif est du type non-ionique, de préférence à base de copolymères acryliques.

Le promoteur d'adhésion contribue à l'amélioration du mouillage de la solution de copolymère fluoré sur l'âme métallique, et permet également d'obtenir une gaine adhésive de

copolymère sur le filament. Il s'agit d'un polymère fonctionnalisé avec des groupements de type $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$ ou autres groupements associatifs.

Selon un mode de réalisation, ledit promoteur d'adhésion comprend des copolymères fonctionnels de type hydroxyle avec groupements acides ou de liants de type éthoxysilane.

5 Selon un mode de réalisation, la viscosité de la formulation de gainage est comprise entre 1 et 500 Pa.s pour un taux de cisaillement de 10 s^{-1} . De façon préférentielle, la viscosité de la solution de gainage est comprise entre 10 et 100 Pa.s. Enfin une solution montrant un comportement rhéo-épaississant est avantageuse.

10 L'invention concerne également un procédé de fabrication en continu, en voie solvant, d'une fibre piézoélectrique composite comprenant un filament métallique recouvert d'une couche de polymère fluoré piézoélectrique, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- i) fournir un fil métallique nu,
- ii) enduire ledit fil métallique avec la formulation de gainage selon l'invention, comprenant le passage dudit fil métallique dans une filière de gainage où est injectée ladite formulation
15 de gainage, pour obtenir un fil métallique gainé,
- iii) sécher ledit fil métallique gainé pour évaporer le solvant,
- iv) chauffer le film métallique gainé séché pour réaliser un recuit thermique.

Le procédé comprend en outre une étape v) de bobinage du fil métallique gainé, qui peut être réalisée soit avant l'étape de recuit thermique, soit après cette étape.

20 Le fil métallique joue le rôle d'électrode interne. Diverses utilisations de ce fil piézoélectrique composite nécessitent le dépôt d'une électrode externe sur la gaine en polymère.

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend une étape supplémentaire vi) de recouvrement en continu du fil métallique gainé par une contre-électrode. Cette opération de dépôt d'électrode externe peut avantageusement être conduite en ligne à la suite
25 des étapes de séchage et de recuit précédemment décrites, avant l'étape de bobinage.

Le procédé selon l'invention comprend en outre une étape vii) de polarisation du polymère piézo-électrique déposé à la surface de l'âme métallique. Cette polarisation peut se faire de plusieurs façons, soit avant soit après le dépôt de l'électrode externe.

30 L'invention concerne également une fibre piézoélectrique composite comprenant une écorce de polymère fluoré électroactif qui adhère sur une âme métallique. Avantageusement, la fibre selon l'invention présente une déformation élastique comprise entre 1 et 5%.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation de la fibre piézoélectrique composite dans diverses applications comme les matériaux composites instrumentés, la fabrication de textiles techniques, la fabrication d'articles textiles, la filtration des fluides, et dans l'électronique.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. En particulier, l'invention fournit une formulation de gainage à base de polymère fluoré qui permet d'obtenir une adhésion optimale sur un filament métallique nu et conducteur électrique, sans nécessiter un émaillage ou revêtement préalable pour accroche. Cette formulation de gainage est mise en œuvre grâce à un procédé de fabrication simple de gainage de filament en continu par un polymère piézoélectrique en voie solvant. Ce procédé est facilement industrialisable et ne nécessite pas la modification des propriétés de mouillage de la surface du fil métallique nu par l'application d'une tension électrique (électromouillage).

FIGURES

La Figure 1 représente les clichés de microscopie électronique à balayage sur des filaments de cuivre de 700 μm diamètre, gainés par une couche de formulation à base de 20% copolymère P(VDF-TrFE) dans la MEK. Les images b et d se rapportent à des fibres selon l'invention, dont les couches de gainage contiennent un agent tensioactif (1%) et un promoteur d'adhésion (0,25%). Les images a et c se rapportent à des fibres comparatives, dont les couches de gainage sont dépourvues d'agent tensioactif et de promoteur d'adhésion. L'image 1c est un agrandissement de l'image 1a. L'image 1d est un agrandissement de l'image 1b.

La Figure 2 représente 6 courbes de polarisation obtenues en augmentant progressivement le champ électrique aux bornes de la fibre piézo-électrique. L'effet ferroélectrique est clairement mis en évidence via le phénomène d'hystérèse et l'augmentation de la polarisation rémanente à champ nul. Ces courbes ont été obtenues en faisant varier le champ électrique à une fréquence de 1 Hz.

La Figure 3 représente la courbe de polarisation en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ obtenue pour des valeurs de champ électrique maximal de +86 MV/m et -86 MV/m sous balayage à 1 Hz. Cette figure représente également la courbe du courant (en μA) obtenue lors de cette polarisation. Les pics de courant correspondent aux valeurs du champ coercitif, champ nécessaire à l'alignement des dipôles électriques, preuve supplémentaire du comportement ferroélectrique et piézo-électrique obtenu.

La Figure 4 représente un schéma illustrant la polarisation en une étape avec gainage du polymère piézo-actif et de la contre-électrode à la continue.

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

Selon un premier aspect, l'invention concerne une formulation de gainage comprenant les
5 composants suivants :

- a) une solution de copolymère P(VDF-TrFE) à 10-30% massique dans un solvant volatil,
- b) un agent tensioactif, et
- c) un promoteur d'adhésion.

Selon diverses réalisations, ladite formulation comprend les caractères suivants, le cas
10 échéant combinés.

Copolymère fluoré

Le copolymère fluoré de formule P(VDF-TrFE) consiste en des unités issues du fluorure de vinylidène et des unités issues du trifluoroéthylène. La proportion de motifs issus du TrFE est
15 de préférence de 5 à 95 mol.% par rapport à la somme des motifs issus du VDF et du TrFE, et notamment : de 5 à 10 mol.% ; ou de 10 à 15 mol.% ; ou de 15 à 20 mol.% ; ou de 20 à 25 mol.% ; ou de 25 à 30 mol.% ; ou de 30 à 35 mol.% ; ou de 35 à 40 mol.% ; ou de 40 à 45 mol.% ; ou de 45 à 50 mol.% ; ou de 50 à 55 mol.% ; ou de 55 à 60 mol.% ; 10 ou de 60 à 65 mol.% ; ou de 65 à 70 mol.% ; ou de 70 à 75 mol.% ; ou de 75 à 80 mol.% ; ou de 80 à 85 mol.% ; ou de 85 à 90
20 mol.% ; ou de 90 à 95 mol.%.

Une gamme de 15 à 55 mol.% est particulièrement préférée.

La composition molaire des motifs dans le copolymère P(VDF-TrFE) peut être déterminée par divers moyens tels que la spectroscopie infrarouge ou la spectroscopie RAMAN. Les méthodes classiques d'analyse élémentaire en éléments carbone, fluor et chlore ou brome ou iode, telle que
25 la spectroscopie à fluorescence X, permettent de calculer la composition massique des polymères, d'où l'on déduit la composition molaire. On peut également mettre en œuvre les techniques de RMN multinoyaux, notamment proton (^1H) et fluor (^{19}F), par analyse d'une solution du polymère dans un solvant deutéré approprié.

Le copolymère P(VDF-TrFE) est de préférence statistique et linéaire. Il peut être homogène
30 ou hétérogène. Un polymère homogène présente une structure de chaînes uniforme, la répartition statistique des unités issues des différents monomères ne variant pratiquement pas entre les chaînes. Dans un polymère hétérogène, les chaînes présentent une distribution en unités issues des différents monomères de type multimodale ou étalée. Un polymère hétérogène comprend donc des chaînes plus riches en une unité donnée et des chaînes plus pauvres en cette unité.

La température de Curie du copolymère est comprise entre 50 et 145 °C. La température de Curie des polymères de l'invention peut être mesurée par calorimétrie différentielle à balayage ou par spectroscopie diélectrique.

Les copolymères de l'invention peuvent être produits en utilisant tout procédé connu, tel
5 que la polymérisation en émulsion, la polymérisation en micro-émulsion, la polymérisation en suspension et la polymérisation en solution.

Selon un mode de réalisation, la masse molaire moyenne en poids, qui dans le cadre de cette demande est également désignée par «poids moléculaire» (M_w), du copolymère, vaut de 200 000 à 1 500 000 g/mol, de préférence de 250 000 à 1 000 000 g/mol, et plus particulièrement de
10 300 000 à 700 000 g/mol.

Cette dernière peut être ajustée par modification de certains paramètres du procédé, tels que la température dans le réacteur, ou par ajout d'un agent de transfert.

La distribution de poids moléculaire peut être estimée par SEC (chromatographie d'exclusion stérique) avec du diméthylformamide (DMF) en tant qu'éluant, avec un ensemble de
15 3 colonnes de porosité croissante. La phase stationnaire est un gel de styrène-DVB. Le procédé de détection est fondé sur une mesure de l'indice de réfraction, et l'étalonnage est réalisé avec des étalons de polystyrène. L'échantillon est mis en solution à 0,5 g/L dans du DMF et filtré sur un filtre en nylon de 0,45 µm.

Le poids moléculaire peut également être évalué par mesure de l'indice de fluidité à 230°C
20 sous une charge de 5 kg selon ASTM D1238 (ISO 1133).

Par ailleurs, le poids moléculaire peut également être caractérisé par une mesure de la viscosité en solution selon la norme ISO 1628. La méthyléthylcétone (MEK) est un solvant préféré pour la détermination de l'indice de viscosité.

Dans la formulation de gainage, le copolymère P(VDF-TrFE) est en solution à 10-30%
25 massique dans un solvant volatil.

Selon un mode de réalisation, ledit solvant volatil est choisi dans la liste :

- les cétones, notamment la méthylisobutylcétone, méthyléthylcétone (MEK), cyclopentanone, acétone,
- les esters, notamment l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate
30 de butyle et l'acétate de propylène glycol méthyl éther,
- les amides tels que le diméthylformamide et le diméthylacétamide,
- le diméthylsulfoxyde,
- les furanes, notamment le tétrahydrofurane;

- les carbonates, notamment le diméthylcarbonate,
- les phosphates, notamment le triéthylphosphate,
- et les mélanges de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation, ledit solvant volatil est choisi dans le groupe :
5 méthyléthylcétone cyclopentanone, acétone et acétate d'éthyle.

Agent tensioactif

L'agent tensioactif permet d'assurer un mouillage optimal de la solution de copolymère fluoré sur l'âme métallique. Selon un mode de réalisation, ledit tensio-actif est du type non-ionique.

10 Selon un mode de réalisation, ledit tensio-actif est à base d'un copolymère acrylique (par exemple, le BYK 3440) ou à base de copolymères acryliques à blocs de haut poids moléculaire (par exemple, le Disperbyk 163).

La teneur en agent tensioactif varie de 0,05 à 1% en poids, de préférence de 0,1 à 0,5%, bornes comprises, par rapport au poids de la formulation de gainage.

15

Promoteur d'adhésion

Le promoteur d'adhésion contribue à l'amélioration du mouillage de la solution de copolymère fluoré sur l'âme métallique, et permet également d'obtenir une gaine adhésive de copolymère sur le filament. Il s'agit d'un polymère fonctionnalisé avec des groupements de type
20 -NH₂, -OH, -COOH ou autres groupements associatifs.

Selon un mode de réalisation, ledit promoteur d'adhésion comprend des copolymères fonctionnels de type hydroxyle avec groupements acides (par exemple, le BYK 4510) ou de liants de type éthoxysilane, par exemple le 3-aminopropyltriéthoxysilane (Dynasylan AMEO).

La teneur massique en promoteur d'adhésion de la formulation de gainage est comprise
25 entre 0,05 et 3%, de préférence comprise entre 0,2 et 0,5%, bornes comprises, par rapport au poids de la formulation de gainage.

Selon un mode de réalisation, la viscosité de la formulation de gainage est comprise entre 1 et 500 Pa.s, de préférence entre 10 et 100 Pa.s, pour un taux de cisaillement de 10 s⁻¹. L'utilisation d'une solution de gainage montrant un comportement rhéo-épaississant est
30 avantageuse. La viscosité est mesurée à température ambiante entre 20 et 25 °C à l'aide d'un viscosimètre Brookfield selon la norme ASTM D2983.

Selon un mode de réalisation, la formulation de gainage selon l'invention consiste en ces trois composants a, b et c.

L'invention concerne également un procédé de fabrication en continu, en voie solvant, d'une fibre piézoélectrique composite comprenant un filament métallique recouvert d'une couche
5 de polymère fluoré piézoélectrique, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- i) fournir un fil métallique nu,
- ii) enduire ledit fil métallique avec la formulation de gainage selon l'invention, comprenant le passage dudit fil métallique dans une filière de gainage où est injectée ladite formulation de gainage, pour obtenir un fil métallique gainé,
- 10 iii) sécher ledit fil métallique gainé pour évaporer le solvant,
- iv) chauffer le film métallique gainé séché pour réaliser un recuit thermique.

Le procédé débute par le dévidage d'un fil métallique nu. Le métal doit de préférence avoir une conductivité électrique supérieure à 0,5 MS/m et est choisi dans la liste : cuivre, platine, acier inoxydable et molybdène. Le fil métallique présente un diamètre allant de 50 à 900 μm , de
15 préférence de 80 à 300 μm et présente un module d'Young supérieur à 1 GPa ainsi qu'un allongement élastique compris entre 1 et 10 %.

Avantageusement, le fil métallique est dégraissé en bac au moyen d'une solution alcaline, acide, détergente ou à l'alcool. Le fil dégraissé est ensuite séché, puis passé dans une filière de gainage dans laquelle le fil est recouvert d'une fine couche de la formulation de gainage selon
20 l'invention, décrite ci-dessus.

Préférentiellement le procédé est réalisé à la verticale pour permettre un centrage optimal de la formulation de gainage sur le filament. Le débit d'injection est adapté en fonction du diamètre de filament gainé, du diamètre du tube creux, du diamètre de sortie de la filière de gainage, de la viscosité de la solution injectée et de la vitesse de défilement du filament.

25 Plusieurs passages successifs dans la tête de gainage permettent d'ajuster l'épaisseur de la formulation de gainage à la surface du filament.

L'épaisseur de polymère piézo-électrique obtenue par le procédé de gainage en voie solvant décrit ici est comprise entre 5 et 100 μm , et de préférence comprise entre 10 et 30 μm .

La viscosité de la solution de gainage permettant d'obtenir cette épaisseur est idéalement
30 comprise entre 1 et 500 Pa.s pour un taux de cisaillement de 10 s^{-1} . L'utilisation d'une solution de gainage ayant une viscosité comprise entre 10 et 100 Pa.s ou montrant un comportement rhéo-

épaississant est avantageuse pour obtenir une gaine de polymère adhérent d'épaisseur contrôlée et centrée sur l'âme métallique.

L'adaptation de la rhéologie de la solution formulation de gainage permet d'optimiser l'épaisseur de la couche de polymère sur le filament métallique, l'uniformité de cette couche et de
5 prévenir la formation de porosités. Cette épaisseur varie de 5 et 100 μm , et est de préférence comprise entre 10 et 30 μm .

Etape de séchage

Une méthode de séchage peut consister en le passage du filament gainé dans un tunnel d'air
10 chaud soufflé à une température comprise entre 50°C et 150°C, permettant l'évaporation du solvant utilisé pour le gainage.

Etape de recuit

Une fois le fil métallique gainé de la couche de polymère piézoélectrique, une étape de
15 recuit thermique permet d'homogénéiser la structure et de favoriser les propriétés d'adhésion et de comportement piézo-électrique. Cette étape de recuit se fait de préférence à une température comprise entre 80 et 200°C pendant 10 minutes et avantageusement entre 130 et 180 °C pendant 5 minutes.

Ce recuit peut également être réalisé en ligne après séchage de la couche de polymère, par
20 évaporation du solvant, et avant l'étape de bobinage, lors d'une procédure one-step.

Le procédé comprend en outre une étape v) de bobinage du fil métallique gainé, qui peut être réalisée soit avant l'étape de recuit thermique, soit après cette étape.

Dans la fibre composite piézoélectrique comprenant le fil métallique et la couche de polymère fluoré, le fil métallique joue le rôle d'électrode interne. Diverses utilisations de cette
25 fibre piézoélectrique composite nécessitent le dépôt d'une électrode externe sur la gaine en polymère.

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend une étape supplémentaire vi) de recouvrement en continu du fil métallique gainé par une contre-électrode.

Dépôt d'électrode externe

Le filament de métal et copolymère P(VDF-TrFE), préparé comme décrit ci-dessus, peut être recouvert par une contre-électrode de façon continue, selon l'une des voies indiquées ci-dessous :

- gainage en voie solvant par une solution de polymère conducteur, par exemple une solution de PEDOT:PSS (PEDOT désigne le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et PSS désigne le poly(styrène sulfonate)), en bain (immersion) ou en filière de gainage ; ou
- gainage en voie liquide à l'aide d'une encre conductrice de type laque d'argent ou vernis carbone (noirs de carbone ou nanocarbones), par immersion ou en filière de gainage ; ou
- gainage en voie fondue par un polymère CPC ; dans ce cas, pas d'étirage et pas d'alignement de charges, la conductivité est supérieure à 100 S/m; ou
- métallisation par évaporation d'or ou d'un autre métal conducteur ; ou
- guipage d'un fil métallique conducteur autour de la gaine piézoactive; ou
- 10 - tressage d'un fil métallique autour de la gaine piézoactive (cordon, corde ...).

Une façon particulièrement avantageuse permettant d'obtenir une électrode externe conductrice et déposée de façon continue sur le polymère piezoélectrique, consiste en l'utilisation d'une solution aqueuse de PEDOT:PSS filmifiée. Ceci peut par exemple s'obtenir par le défilement du fil à recouvrir dans la solution de polymère conducteur mentionnée, suivi de son séchage par évaporation avant bobinage.

Cette opération de dépôt d'électrode externe peut avantageusement être conduite en ligne à la suite des étapes de séchage et de recuit précédemment décrites, avant l'étape de bobinage.

Le procédé selon l'invention comprend en outre une étape vii) de polarisation du polymère piézo-électrique déposé à la surface de l'âme métallique.

20 Une fois le polymère piézo-électrique déposé à la surface de l'âme métallique, il est nécessaire de polariser le matériau fluoré sous champ électrique afin d'obtenir une réponse piézo-électrique macroscopique du dispositif.

Cette polarisation peut se faire de plusieurs façons, soit avant soit après le dépôt de l'électrode externe.

25

Polarisation sans contre-électrode à la continue

Cette opération consiste en l'application d'un champ électrique entre la surface de la couche de polymère adhérente et l'âme métallique centrale. Pour ce faire, deux méthodes sont classiquement employées par l'homme du métier : la polarisation au contact et la polarisation sans contact.

30

Selon un mode de réalisation, la polarisation à la continue est avec contact et comprend les étapes suivantes :

- connecter le fil conducteur nu à un potentiel nul (masse – terre) soit en mettant à la masse la bobine de fil métallique, soit par un système de rouleaux de contact lui-même relié à la masse ;
- gainer le polymère piézoactif par recouvrement du fil d'une solution de polymère suivie de l'évaporation du solvant décrite précédemment, et

- 5 - faire passer le fil revêtu sur un système de rouleaux conducteurs électriques, portés à haut potentiel électrique de sorte à ce que le champ électrique aux bornes du revêtement polymère soit compris entre 20 et 200 MV/m.

Selon un autre mode de réalisation, la polarisation à la continue est sans contact et utilise l'effet corona. Une polarisation efficace des polymères fluorés de la présente invention est réalisée à des valeurs de champs électrique élevée de l'ordre de 100 V/ μ m. Or, le champ électrique maximal applicable dans l'air avant calquage est d'environ 3 V/ μ m. Au de-là de cette valeur, on observe une décharge par ionisation de l'air compris entre les deux pôles, soumis à une forte différence de potentiel, avec création d'un plasma atmosphérique et dégagement d'ozone. C'est ce mécanisme qui est utilisé dans la méthode polarisation corona.

15 Un dispositif permettant de polariser une fibre à la continue est décrit dans WO2014161920 où un tunnel corona sert d'électrode d'externe. Ce tunnel corona est constitué de nombreuses aiguilles conductrices soumises à un fort potentiel électrique. L'âme conductrice de la fibre piézoélectrique est quant à elle connectée à la masse. La distance entre les électrodes aiguilles et la surface fluorée de la fibre est gardée constante, et un champ électrique supérieur à 3 V/ μ m est appliqué entre les deux pôles électriques du système. Une décharge électrique par ionisation de l'air entre l'aiguille et la surface fluorée est obtenue. La surface fluorée se charge alors à haut potentiel sous l'effet de cette décharge, qui contribue ainsi à polariser localement le polymère à des champs largement supérieurs à 3 V/ μ m.

25 Selon un mode de réalisation, un diffuseur de champ / plasma est intercalé entre l'aiguille corona et la surface à polariser ; il s'agit d'une grille métallique conductrice. Cette grille joue le rôle de diffuseur du champ électrique généré par les aiguilles corona, trop localisé, et permet d'avoir une polarisation plus homogène sur la surface en regard de l'électrode.

Polarisation avec contre-électrode à la continue

30 Une contre-électrode a été déposée à la continue comme décrit ci-dessus.

Selon un mode de réalisation, la polarisation en ligne comprend les étapes suivantes

- connecter le fil conducteur nu à un potentiel nul (masse – terre) soit en mettant à la masse la bobine de fil métallique, soit par un système de rouleaux de contact lui-même relié à la masse ;

- gainer le polymère piézoactif par recouvrement du fil d'une solution de polymère suivie de l'évaporation du solvant décrite précédemment ;
 - déposer la contre-électrode, et
 - faire passer le fil revêtu sur un système de rouleaux conducteurs électriques, portés à haut
- 5 potentiel électrique de sorte à ce que le champ électrique aux bornes du revêtement polymère soit compris entre 20 et 200 MV/m.

Selon un autre mode de réalisation, la polarisation se fait en une étape (one-step) à l'issue du dépôt de la contre-électrode en ligne.

Ce mode de réalisation est illustré par le schéma de la figure 4.

10 L'invention concerne également une fibre piézoélectrique composite comprenant une écorce de polymère fluoré électroactif qui adhère sur une âme métallique. Avantageusement, la fibre selon l'invention présente une déformation élastique comprise entre 1 et 5%. La couche de polymère fluoré est polarisée et peut être recouverte d'une électrode externe en métal ou polymère conducteur.

15 Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation de la fibre piézoélectrique composite dans diverses applications comme la fabrication de textiles techniques, la filtration des fluides, et dans l'électronique.

Une fibre selon l'invention composée d'un polymère fluoré et ayant une âme conductrice, constituant une première électrode, et un revêtement extérieur conducteur constituant une seconde

20 électrode peut ainsi constituer un actionneur. L'application d'un champ électrique entre ces électrodes permet de modifier les caractéristiques mécaniques de la fibre. Si cette fibre est intégrée dans une structure textile, l'application de ce champ électrique permet de modifier les caractéristiques mécaniques de cette structure textile.

L'invention a également pour objet un dispositif piézoélectrique comprenant la fibre

25 piézoélectrique selon l'invention.

L'invention vise également les matériaux textiles qui comprennent la fibre piézoélectrique décrite.

EXEMPLES

30 Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1. Fabrication de fibres illustrant les clichés de MEB de la figure 1.

Une solution concentrée à 20 w% de copolymère VDF-TrFE (80-20) dans la MEK est obtenue par dissolution à froid. À cette solution sont ajoutés 1% de Disperbyk 3440 ainsi que 0.2% de promoteur d'adhérence DynaSyln Ameo. (triéthoxysilane) à froid.

- 5 Cette solution est utilisée pour gainer un filament de cuivre de 700µm de diamètre à la continue, suivi d'une étape de séchage à 80 °C puis d'un recuit à 135 °C dans 2 fours séparés en ligne. La fibre est enfin bobinée.

La formulation optimisée et le procédé de gainage en voie solvant permettent d'obtenir des filaments de cuivre nus gainés par le copolymère de façon adhésive sans utilisation d'émaillage

- 10 isolant ni de procédé de mouillage par application de champ électrique.

Exemple 2: Fabrication d'un dispositif piézoélectrique de fibre à âme métallique

- Une fibre piézoélectrique est fabriquée selon l'invention. Elle est constituée : d'un filament de cuivre de 200 µm de diamètre, constituant l'électrode interne ; d'une couche de 20 µm d'un
15 copolymère P(VDF-TrFE) ayant 20% molaire de TrFE, qui adhère au filament ; et d'une couche de vernis conducteur de carbone déposée manuellement à la surface du polymère fluoré, constituant l'électrode externe.

- Le dispositif est connecté électriquement, les contacts électriques sont assurés au moyens de pointes ou de pinces crocodiles plates compatible haute tension. Une pointe est reliée à l'âme
20 métallique et mise à la masse, l'autre pointe contactée à l'électrode externe soumise à un potentiel variable.

L'aire en regard des deux électrodes s'exprime par l'équation :

$$S = \pi \phi L$$

où : ϕ est diamètre de l'âme métallique et L est la distance entre les électrodes

- 25 Lorsque L = 5 cm, on obtient: $S = \pi \times 200.10^{-6} \times 5.10^{-2} = 31,42 \text{ mm}^2$.

Ce dispositif est ensuite polarisé « off-line » avec l'application d'une tension sinusoïdale croissante d'une fréquence de 1 Hz, jusqu'à 100 MV/m, soit 2000 V pour l'échantillon d'épaisseur 20 µm. Lors de la polarisation, les valeurs de champ électrique et de courant sont enregistrées.

L'effet ferroélectrique est clairement mis en évidence via le phénomène d'hystérèse et l'augmentation de la polarisation rémanente à champ nul (voir Figure 2). Les pics de courant mesurés correspondent aux valeurs du champ coercitif, champ nécessaire à l'alignement des dipôles électriques, indiquent qu'un comportement ferroélectrique et piézo-électrique est obtenu.

5 (Figure 3).

Ces dispositifs peuvent également être soumis à des sollicitations mécaniques cycliques (DMA, traction, flexion....).

REVENDICATIONS

- 5 1. Formulation de polymère de gainage d'une âme métallique comprenant les composants suivants :
- a) une solution de copolymère P(VDF-TrFE) à 10-30% massique dans un solvant volatil,
- b) un agent tensioactif, et
- c) un promoteur d'adhésion.
- 10 la viscosité de la formulation de gainage étant comprise entre 1 et 500 Pa.s, de préférence entre 10 et 100 pour un taux de cisaillement de 10 s^{-1} .
- 15 2. Formulation selon la revendication 1, dans laquelle le copolymère P(VDF-TrFE) consiste en des unités issues du VDF et du TrFE, la proportion de motifs issus du TrFE allant de 5 à 95 mol.% par rapport à la somme des motifs issus du VDF et du TrFE, de préférence de 15 à 55 mol.%.
- 20 3. Formulation selon l'une des revendications 1 et 2, dans laquelle ledit solvant volatil est choisi dans la liste :
- les cétones, notamment la méthylisobutylcétone, méthyléthylcétone (MEK), cyclopentanone, acétone,
- les esters, notamment l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle et l'acétate de propylène glycol méthyl éther,
- les amides tels que le diméthylformamide et le diméthylacétamide,
- le diméthylsulfoxyde,
- 25 - les furanes, notamment le tétrahydrofurane;
- les carbonates, notamment le diméthylcarbonate,
- les phosphates, notamment le triéthylphosphate,
- et les mélanges de ceux-ci.
- 30 4. Formulation selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle l'agent tensioactif est à base d'un copolymère acrylique ou à base de copolymères à blocs de haut poids

moléculaire, et sa teneur varie de 0,05 à 1% en poids, de préférence de 0,1 à 0,5% par rapport au poids de la formulation de gainage.

5. Formulation selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle ledit promoteur d'adhésion comprend des copolymères fonctionnels de type hydroxyle avec groupements acides ou des liants de type éthoxysilane, sa teneur massique étant comprise entre 0,05 et 3%, de préférence comprise entre 0,2 et 0,5% par rapport au poids de la formulation de gainage.

6. Formulation selon l'une des revendications 1 à 5 consistant en les composants a), b) et c).

7. Procédé de fabrication en continu, en voie solvant, d'une fibre piézoélectrique composite comprenant un filament métallique recouvert d'une couche de polymère fluoré piézoélectrique, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

i. fournir un fil métallique nu,

ii. enduire ledit fil métallique avec la formulation de gainage selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant le passage dudit fil métallique dans une filière de gainage où est injectée ladite formulation de gainage, pour obtenir un fil métallique gainé,

iii. sécher ledit fil métallique gainé pour évaporer le solvant,

iv. chauffer le film métallique gainé séché pour réaliser un recuit thermique.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le fil métallique nu est choisi dans la liste : cuivre, platine, acier inoxydable, molybdène, et présente un diamètre allant de 50 à 900 μm , de préférence de 80 à 300 μm .

9. Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, dans lequel l'épaisseur de la formulation de gainage à la surface du filament est ajustée par des passages successifs dans la tête de gainage, ladite épaisseur étant comprise entre 5 et 100 μm , et de préférence comprise entre 10 et 30 μm .

10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9 comprenant une étape v) de bobinage du fil métallique gainé, qui peut être réalisée soit avant l'étape de recuit thermique, soit après cette étape.

5 **11.** Procédé selon l'une des revendications 7 à 10 comprenant une étape vi) de recouvrement en continu du fil métallique gainé par une contre-électrode.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la formation de l'électrode externe se fait selon l'une des voies indiquées ci-dessous :

- 10 - gainage en voie solvant par une solution de polymère conducteur ou en filière de gainage ;
- gainage en voie liquide à l'aide d'une encre conductrice de type laque d'argent ou vernis carbone, par immersion ou en filière de gainage ;
- gainage en voie fondue par un polymère CPC ;
- métallisation par évaporation d'or ou d'un autre métal conducteur ;
15 - guipage d'un fil métallique conducteur autour de la gaine piézoactive;
- tressage d'un fil métallique autour de la gaine piézoactive.

13. Procédé selon l'une des revendications 7 à 12 comprenant en outre une étape vii) de polarisation à la continue du polymère piézo-électrique déposé à la surface de l'âme
20 métallique, cette étape étant réalisée soit avant soit après le dépôt de l'électrode externe.

14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel la polarisation à la continue sans électrode externe est avec contact et comprend les étapes suivantes :

- 25 - connecter le fil conducteur nu à un potentiel nul (masse – terre) soit en mettant à la masse la bobine de fil métallique, soit par un système de rouleaux de contact lui-même relié à la masse ;
- gainer le polymère piézoactif ;
- faire passer le fil revêtu sur un système de rouleaux conducteurs électriques, lui-même porté à haut potentiel électrique.

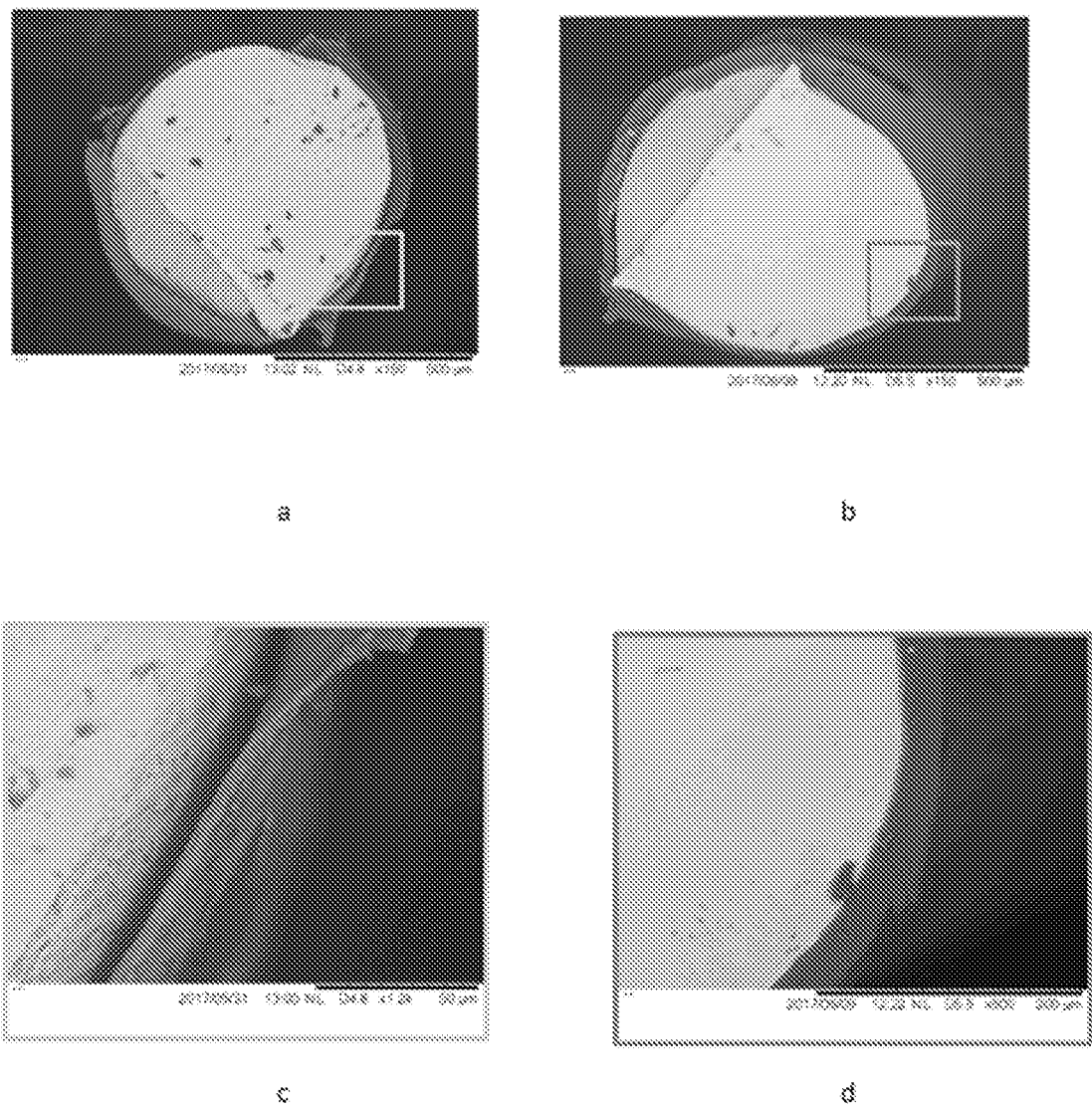
30

15. Procédé selon la revendication 13 dans lequel la polarisation à la continue sans électrode externe est sans contact et comprend les étapes suivantes :

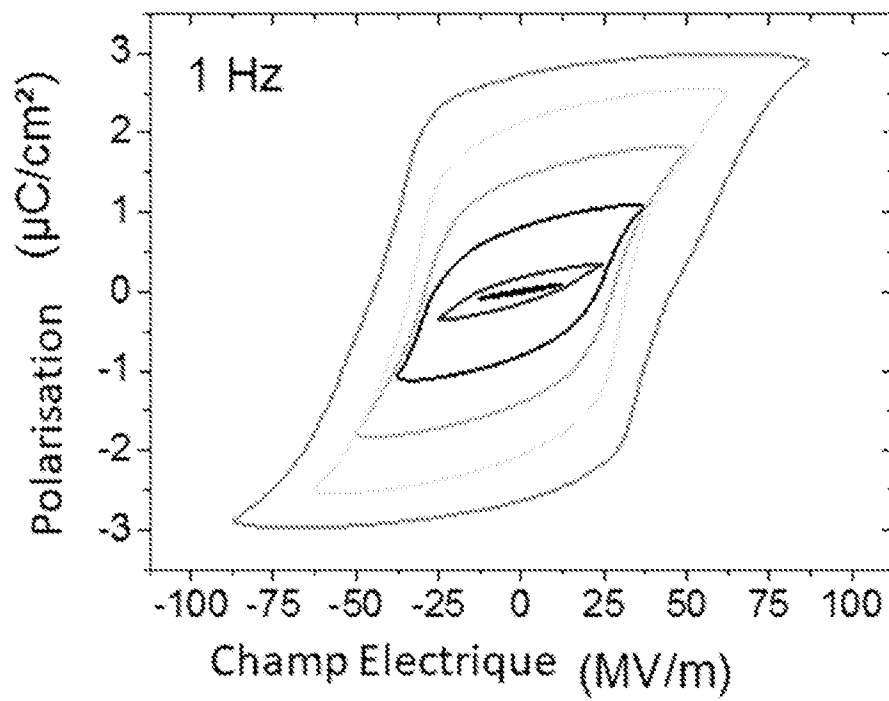
- créer un tunnel corona constitué d'aiguilles conductrices soumises à un fort potentiel électrique ;
- connecter l'âme conductrice de la fibre piézoélectrique à la masse ;
- gardée constante la distance entre les électrodes aiguilles et la couche de polymère fluoré de la fibre ;
- appliquer un champ électrique supérieur à $3 \text{ V}/\mu\text{m}$ entre les deux pôles électriques du système, conduisant à la formation d'une décharge électrique par ionisation de l'air entre l'aiguille et la surface fluorée qui devient chargée.

- 10 **16.** Procédé selon la revendication 13 dans lequel la polarisation à la continue est effectuée après le dépôt de l'électrode externe.

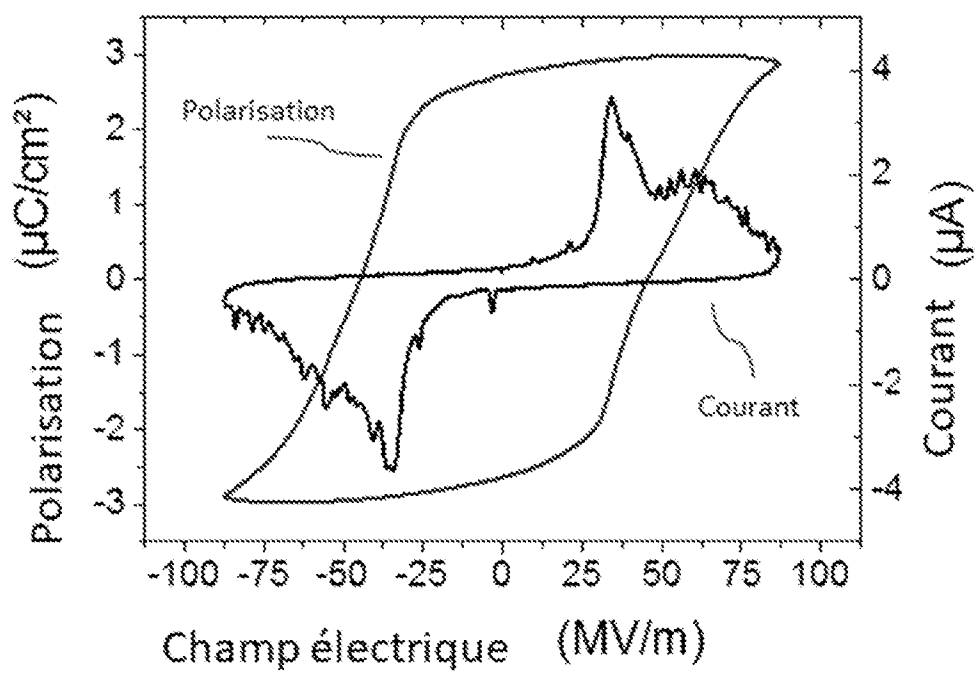
[Figure 1]



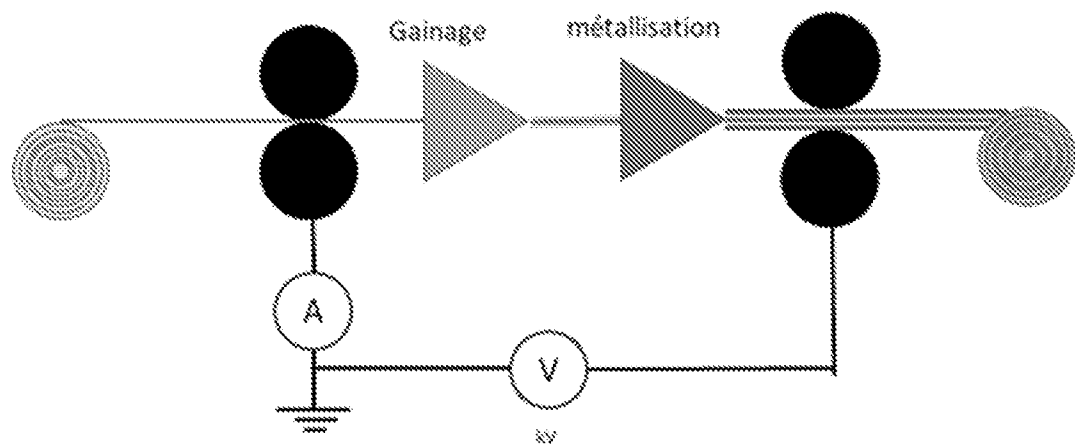
[Figure 2]



[Figure 3]



[Figure 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/053008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01L 41/317**(2013.01)i; **C09D 127/16**(2006.01)i; **C08L 33/06**(2006.01)i; **C08K 5/544**(2006.01)i

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)

H01L; C09D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LIU, W.CHEN, R.RUAN, X.FU, X. "Polymeric piezoelectric fiber with metal core produced by electrowetting-aided dry spinning method" <i>J. APPL. POLYM. SCI.</i> , Vol. 133, 2016, pages 1-8 DOI: 055289419 XP055289419 cited in the application page 2, column 2, paragraph 2	1-16
A	WO 2009083416 A1 (E2V SEMICONDUCTORS [FR]; FRITSCH LIONEL [FR] ET AL.) 09 July 2009 (2009-07-09) claims 1,4,5	1-16
A	KR 20170079516 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOP FOUND HANYANG UNIVERSITY) [KR]) 10 July 2017 (2017-07-10) paragraph [0058]; example 1 claims 1,19	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 March 2020

Date of mailing of the international search report

23 March 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Fischer, Brigitte

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/053008

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GERARDO ICO ET AL. "Size-dependent piezoelectric and mechanical properties of electrospun P(VDF-TrFE) nanofibers for enhanced energy harvesting" <i>JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A</i>, GB, Vol. 4, No. 6, 01 January 2016 (2016-01-01), pages 2293-2304 DOI: 10.1039/C5TA10423H ISSN: 2050-7488, XP055615857 Experimental; page 2294 table 1	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/053008

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2009083416	A1	09 July 2009	CA	2709809	A1	09 July 2009
				EP	2232597	A1	29 September 2010
				FR	2925765	A1	26 June 2009
				JP	5532438	B2	25 June 2014
				JP	2011508963	A	17 March 2011
				US	2010323458	A1	23 December 2010
				WO	2009083416	A1	09 July 2009
KR	20170079516	A	10 July 2017	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/053008

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01L41/317 C09D127/16 C08L33/06 C08K5/544 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01L C09D		
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, CHEM ABS Data, 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
A	LIU, W.CHEN, R.RUAN, X.FU, X.: "Polymeric piezoelectric fiber with metal core produced by electrowetting-aided dry spinning method", J. APPL. POLYM. SCI., vol. 133, 2016, pages 1-8, XP055289419, DOI: 055289419 cité dans la demande page 2, colonne 2, alinéa 2 -----	1-16
A	WO 2009/083416 A1 (E2V SEMICONDUCTORS [FR]; FRITSCH LIONEL [FR] ET AL.) 9 juillet 2009 (2009-07-09) revendications 1,4,5 ----- -/--	1-16
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 10 mars 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/03/2020
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 Fischer, Brigitte

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	KR 2017 0079516 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOP FOUND HANYANG UNIVERSITY) [KR]) 10 juillet 2017 (2017-07-10) alinéa [0058]; exemple 1 revendications 1,19 -----	1-16
A	GERARDO ICO ET AL: "Size-dependent piezoelectric and mechanical properties of electrospun P(VDF-TrFE) nanofibers for enhanced energy harvesting", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A, vol. 4, no. 6, 1 janvier 2016 (2016-01-01) , pages 2293-2304, XP055615857, GB ISSN: 2050-7488, DOI: 10.1039/C5TA10423H Experimental; page 2294 tableau 1 -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/053008

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2009083416 A1	09-07-2009	CA 2709809 A1	09-07-2009
		EP 2232597 A1	29-09-2010
		FR 2925765 A1	26-06-2009
		JP 5532438 B2	25-06-2014
		JP 2011508963 A	17-03-2011
		US 2010323458 A1	23-12-2010
		WO 2009083416 A1	09-07-2009

KR 20170079516 A	10-07-2017	AUCUN	
