



(51) Classification internationale des brevets :
D06M 15/333 (2006.01) **H01B 3/44** (2006.01)
H01B 3/00 (2006.01)

du Docteur Dhers, F-64300 Orthez (FR). **POULIN, Philippe** [FR/FR]; 75, avenue du Maréchal Leclerc, F-33400 Talence (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/051011

(74) Mandataires : **RENARD, Emmanuelle** et al.; Cabinet Plasseraud, 52, rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

(22) Date de dépôt international :
27 mai 2010 (27.05.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0953506 27 mai 2009 (27.05.2009) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS** - [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

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

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
GAILLARD, Patrice [FR/FR]; 1500, chemin Larouyat, F-64370 Hagetaubin (FR). **KORZHENKO, Alexander** [FR/FR]; 44, avenue du Général de Gaulle, F-64000 Pau (FR). **EL BOUNIA, Nour-Eddine** [FR/FR]; 24, avenue

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING A MULTILAYER CONDUCTIVE FIBER BY COATING/COAGULATION

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UNE FIBRE CONDUCTRICE MULTICOUCHE PAR ENDUCTION-COAGULATION

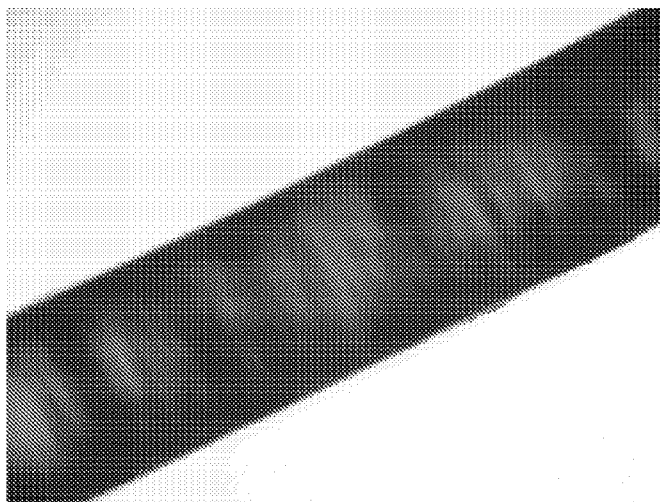


FIGURE 1

(57) Abstract : The present invention relates to two variants of a method for producing a multilayer conductive fiber by coating/coagulation, said fiber including: (a) a core made of a natural or synthetic fiber and (b) a sheath containing a vinyl alcohol homo- or copolymer and nanotubes, in particular made of carbon. The invention also relates to the resulting fiber and to the uses thereof. The invention finally relates to a composite material including the abovementioned multilayer composite fibers bonded together by weaving or using a polymer matrix.

(57) Abrégé : La présente invention concerne deux variantes d'un procédé de fabrication, par enduction-coagulation, d'une fibre conductrice multicouche, comprenant : (a) un coeur formé d'une fibre naturelle ou synthétique, et (b) une écorce renfermant un homo- ou copolymère d'alcool vinylique et des nanotubes, notamment de carbone. Elle concerne également la fibre obtenue, ainsi que ses utilisations. Elle concerne enfin un matériau composite comprenant les fibres

composites multicouches précitées, liées entre elles par tissage ou à l'aide d'une matrice polymérique.



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

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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

**Procédé de fabrication d'une fibre conductrice
multicouche par enduction-coagulation**

5 La présente invention concerne deux variantes d'un
procédé de fabrication, par enduction-coagulation, d'une
fibre conductrice multicouche, comprenant : (a) un coeur
formé d'une fibre naturelle ou synthétique, et (b) une
écorce renfermant un homo- ou copolymère d'alcool
10 vinylique et des nanotubes, notamment de carbone. Elle
concerne également la fibre obtenue, ainsi que ses
utilisations. Elle concerne enfin un matériau composite
comprenant de telles fibres composites multicouches,
liées entre elles par tissage ou à l'aide d'une matrice
15 polymérique.

 Les nanotubes de carbone (ou NTC) sont connus et
possèdent des structures cristallines particulières, de
forme tubulaire, creuses et closes, composées d'atomes
20 disposés régulièrement en pentagones, hexagones et/ou
heptagones, obtenues à partir de carbone. Les NTC sont en
général constitués d'un ou plusieurs feuillets de
graphite enroulés coaxialement. On distingue ainsi les
nanotubes monoparois (Single Wall Nanotubes ou SWNT) et
25 les nanotubes multiparois (Multi Wall Nanotubes ou MWNT).

 Les NTC sont disponibles dans le commerce ou peuvent
être préparés par des méthodes connues. Il existe
plusieurs procédés de synthèse de NTC, notamment la
30 décharge électrique, l'ablation laser et le dépôt
chimique en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapour
Deposition) qui permet d'assurer la fabrication en grande
quantité de nanotubes de carbone et donc leur obtention à

un prix de revient compatible avec leur utilisation massive. Ce procédé consiste précisément à injecter une source de carbone à relativement haute température sur un catalyseur qui peut lui-même être constitué d'un métal tel que le fer, le cobalt, le nickel ou le molybdène, supporté sur un solide inorganique tel que l'alumine, la silice ou la magnésie. Les sources de carbone peuvent comprendre le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène, l'éthanol, le méthanol, voire un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène (procédé HIPCO).

Les NTC possèdent de nombreuses propriétés performantes, à savoir électriques, thermiques, chimiques et mécaniques. Parmi leurs applications, on peut citer, notamment, les matériaux composites destinés en particulier à l'industrie automobile, nautique et aéronautique, les actionneurs électromécaniques, les câbles, les fils résistants, les détecteurs chimiques, le stockage et la conversion d'énergie, les afficheurs à émission d'électrons, les composants électroniques, et les textiles fonctionnels. Dans les domaines automobile, aéronautique et électronique, les charges conductrices telles que les NTC permettent la dissipation thermique et électrique de la chaleur et de l'électricité accumulées lors de frottements.

Généralement, lorsqu'ils sont synthétisés, les NTC sont sous la forme d'une poudre désorganisée, constituée de filaments enchevêtrés, ce qui les rend difficile à mettre en œuvre. Notamment, pour exploiter leurs propriétés mécaniques et/ou électriques à l'échelle macroscopique, il est nécessaire que les NTC soient

présents en grandes quantités et orientés dans une direction privilégiée.

5 L'une des solutions pour pallier ce problème consiste à élaborer des fibres composites. Pour cela, les nanotubes peuvent être incorporés dans une matrice telle qu'un polymère organique. On peut alors procéder au filage, selon des technologies traditionnelles telles que décrites notamment dans EP-1 181 331, qui permet par des
10 étirements et/ou des cisaillements d'orienter les NTC selon l'axe de la fibre et d'obtenir ainsi les propriétés mécaniques et/ou électriques recherchées. Toutefois, cette technique nécessite une grande pureté des NTC et une élimination des agrégats que ceux-ci, en raison de
15 leur structure enchevêtrée, ont naturellement tendance à former. Ces agrégats sont en effet néfastes au procédé de filage et conduisent fréquemment à une casse des fibres composites obtenues.

20 Par ailleurs, la conductivité des fibres composites obtenues selon la technique précitée n'est pas toujours satisfaisante. En effet, les propriétés électriques des NTC sont d'autant meilleures que ceux-ci sont dispersés de façon homogène et aléatoire, alors que les procédés de
25 filage conduisent au contraire à une orientation importante des NTC.

Une autre approche pour fabriquer des fibres composites conductrices a consisté à déposer des NTC par
30 voie solvant sur une fibre préformée. Toutefois, lorsque ces fibres composites sont utilisées pour fabriquer des tissus, eux-mêmes empilés en plusieurs couches pour former des pièces de structure ou des disques de freins

utilisés dans le domaine de l'aérospatiale ou dans le domaine automobile, par exemple, le frottement de ces pièces dans l'air ou sur le sol provoque une usure des fibres. Il en résulte une perte de NTC dans l'atmosphère, dont l'impact environnemental peut s'avérer problématique, et une réduction possible des propriétés mécaniques de la pièce.

Une autre voie encore pour fabriquer des fibres composites à base de NTC a consisté à faire coaguler une dispersion de NTC dans un écoulement de polymère tel que le poly(alcool vinylique) (FR 2 805 179). Ce procédé de coagulation ne permet toutefois pas d'atteindre les hautes vitesses de filage classiquement utilisées aujourd'hui. Il est en effet difficile de stabiliser le co-écoulement de la dispersion de NTC et de la solution coagulante, en raison du passage d'un régime laminaire à un régime turbulent à grande vitesse, et également de la fragilité, en milieu visqueux, des fibres nouvellement coagulées.

Enfin, la publication de Xue dans *Composite Structures*, n° 78, 271-277 (2007) divulgue un procédé d'enduction de fibres naturelles ou synthétiques comprenant une première étape d'imprégnation des fibres à l'aide d'une composition renfermant du poly(alcool vinylique) ou PVA et des NTC, suivie d'une étape de séchage des fibres puis d'acétylation du PVA par passage de la pré-fibre imprégnée dans un bain contenant du formaldéhyde dans une solution aqueuse de sels inorganiques. Ce procédé ne comprend pas d'étape de coagulation, de sorte que les NTC sont mal fixés sur les fibres et forment ainsi un dépôt inhomogène et peu

robuste qui rend les fibres enrobées difficiles à manipuler et à sécher.

5 Pour surmonter cet inconvénient, le procédé décrit par Xue inclut une étape d'acétylation. Celle-ci conduit à une réticulation du PVA qui devient insoluble et plus rigide, mais aussi plus cassant et moins déformable, ce qui constitue un inconvénient dans le cas où les fibres
10 obtenues doivent être utilisées dans la fabrication de textiles, par exemple. En outre, en bloquant les chaînes de PVA, l'étape de réticulation limite la conductivité électrique des fibres obtenues. Sans vouloir être liée par une quelconque théorie, la Demanderesse pense que le PVA réticulé entre les nanotubes crée des barrières
15 isolantes stables mécaniquement, qui empêchent les nanotubes de se rapprocher les uns des autres pour transporter le courant électrique. Par ailleurs, le PVA réticulé présente une moindre amélioration de sa conductivité à haute température que d'autres fibres
20 conductrices.

Enfin, l'économie du procédé décrit par Xue est affectée négativement par l'étape de séchage intermédiaire des fibres, ainsi que par l'emploi
25 indispensable de formaldéhyde qui requiert des équipements adaptés à la toxicité de ce composé.

Il a déjà été suggéré dans le document FR 1 261 926 de faire coaguler une fibre à base de PVA en la faisant
30 passer dans un bain renfermant par exemple des sels d'acide borique, avant de soumettre cette fibre à un traitement d'acétalisation. Toutefois, ce document vise à améliorer la résistance à l'eau chaude des fibres et ne

divulgue pas de fibres conductrices, a fortiori de fibres renfermant des NTC.

5 Pour toutes les raisons évoquées ci-dessus, il subsiste le besoin de disposer d'une fibre composite présentant de bonnes propriétés mécaniques, notamment un module de traction sous contrainte et une ténacité élevés, ainsi éventuellement que de bonnes propriétés de résistance thermique et/ou chimique, tout en ayant une conductivité suffisante pour lui permettre de dissiper
10 des charges électrostatiques, même à faible taux de nanotubes. Il subsiste également le besoin de disposer d'un procédé de fabrication stable et économique de cette fibre, éventuellement à grande vitesse, qui soit peu influencé par la présence d'agrégats de nanotubes.

15

La Demanderesse a découvert que ce besoin pouvait être satisfait en utilisant un procédé d'enduction-coagulation particulier.

20

La présente invention a ainsi pour objet, selon un premier aspect, un procédé de fabrication d'une fibre conductrice multicouche, comprenant :

- un coeur formé d'une fibre naturelle ou synthétique,

25

- une écorce renfermant un homo- ou copolymère d'alcool vinylique et des nanotubes d'au moins un élément chimique choisi parmi les éléments des colonnes IIIa, IVa et Va du tableau périodique,

30

caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes suivantes :

1- la dispersion de nanotubes dans un solvant, en présence d'un agent stabilisant lié de façon covalente ou non covalente aux nanotubes et dudit homo- ou copolymère

d'alcool vinylique, pour former une composition d'enduction,

2- l'enduction de ladite fibre naturelle ou synthétique par ladite composition d'enduction, pour
5 former une pré-fibre composite,

3- le passage de ladite pré-fibre composite dans une solution de coagulation exempte de formaldéhyde, comprenant au moins un agent de coagulation, pour former une pré-fibre multicouche,

10 4- l'extraction, le lavage éventuel et le séchage de ladite pré-fibre multicouche pour obtenir une fibre multicouche.

Selon un second aspect, la présente invention
15 concerne un procédé de fabrication d'une fibre conductrice multicouche, comprenant :

- un coeur formé d'une fibre naturelle ou synthétique,

20 - une écorce renfermant un homo- ou copolymère d'alcool vinylique et des nanotubes d'au moins un élément chimique choisi parmi les éléments des colonnes IIIa, IVa et Va du tableau périodique,

caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes suivantes :

25 1- la dispersion de nanotubes dans un solvant, éventuellement en présence d'un agent dispersant, pour former une composition d'enduction,

2- l'enduction de ladite fibre naturelle ou synthétique par ladite composition d'enduction, pour
30 former une pré-fibre composite,

3- le passage de ladite pré-fibre composite dans une solution de coagulation exempte de formaldéhyde, comprenant au moins un agent de coagulation comprenant

ledit homo- ou copolymère d'alcool vinylique, pour former une pré-fibre multicouche,

4- l'extraction, le lavage éventuel et le séchage de ladite pré-fibre multicouche pour obtenir une fibre multicouche.

Il est bien entendu que le procédé selon l'invention peut éventuellement comprendre d'autres étapes préliminaires, intermédiaires et/ou subséquentes à celles mentionnées ci-dessus, pour autant que celles-ci n'affectent pas négativement la formation de la fibre conductrice.

En préambule, il est précisé que dans l'ensemble de cette description, l'expression "compris(e) entre" doit être interprétée comme incluant les bornes citées.

En outre, par "fibre", on entend, au sens de la présente invention, une structure pleine ou creuse, éventuellement poreuse, constituée d'un brin dont le diamètre est compris entre 100 nm et 300 μ m, de préférence entre 1 et 100 μ m, mieux, entre 2 et 50 μ m. Sur le plan de son utilisation, une fibre est destinée à assurer la tenue d'une pièce mécanique, à la renforcer, et se distingue ainsi d'un tube ou canalisation destiné à transporter un fluide.

Le procédé selon l'invention porte donc sur un procédé de fabrication d'une fibre conductrice multicouche par enduction d'une fibre naturelle ou synthétique puis coagulation.

Des exemples de fibres naturelles ou synthétiques peuvent être choisis parmi :

- les fibres polymériques synthétiques, à base notamment :

5 (i) de poly(alcool vinylique) ou de poly(acétate de vinyle),

(ii) de polyamide tel que le polyamide 6 (PA-6), le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 6.6 (PA-6.6), le polyamide 4.6 (PA-4.6), le
10 polyamide 6.10 (PA-6.10), le polyamide 6.12 (PA-6.12), les polyamides aromatiques, en particulier les polyphthalamides (notamment le poly(téréphthalamide de para-phénylène ou Kevlar®) et l'aramide, et les copolymères blocs, notamment polyamide/polyéther,

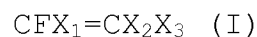
15 (iii) de polyoléfines telles que le polyéthylène haute densité, le polypropylène et les copolymères d'éthylène et/ou de propylène éventuellement fonctionnalisés,

(iv) de polyester tel que les polyhydroxyalcanoates,

20 (v) de polyaryléther cétone (PAEK) telle que la polyétheréther cétone (PEEK) et la polyéthercétone cétone (PEKK),

(vi) de polymère fluoré, notamment choisi parmi :

25 (a) ceux comprenant au moins 50% molaire d'au moins un monomère de formule (I) :



où X_1 , X_2 et X_3 désignent indépendamment un atome d'hydrogène ou d'halogène (en particulier de fluor ou de
30 chlore), tels que le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), de préférence sous forme α , le poly(trifluoroéthylène) (PVF3), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), les copolymères de fluorure de vinylidène avec soit

l'hexafluoropropylène (HFP), soit le trifluoroéthylène (VF3), soit le tétrafluoroéthylène (TFE), soit le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), les copolymères fluoroéthylène / propylène (FEP), les copolymères d'éthylène avec soit le fluoroéthylène/propylène (FEP),
5 soit le tétrafluoroéthylène (TFE), soit le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) ;

(b) ceux comprenant au moins 50% molaire d'au moins un monomère de formule (II) :

10
$$R-O-CH-CH_2 \text{ (II)}$$

où R désigne un radical alkyle perhalogéné (en particulier perfluoré), tels que le perfluoropropyl vinyléther (PPVE), le perfluoroéthyl vinyléther (PEVE) et les copolymères d'éthylène avec le perfluorométhylvinyl
15 éther (PMVE),

(vii) de polyuréthane thermoplastique (TPU),

(viii) de polytéréphtalates d'éthylène ou de butylène,

(ix) de polyacrylonitrile (PAN),

20 (x) de polymères acryliques,

(xi) de poly(chlorure de vinyle) ;

- les fibres de carbone ;

- les fibres de verre, notamment de type E, R ou S2 ;

25 - les fibres de bore ;

- les fibres de silice ;

- les fibres naturelles telles que le lin, le chanvre, le sisal, le coton, la laine ou la soie ; et

- leurs mélanges, tels que les mélanges de fibres de
30 verre, carbone et aramide, ou leurs alliages.

Les fibres synthétiques précitées peuvent être fabriquées selon tout procédé de formation de fibres

connu de l'homme du métier, notamment par filage en voie fondue (généralement par extrusion) ou en solution, ou encore par coagulation comme décrit dans les documents FR 2 805 179 et FR 2 921 075.

5

Ces fibres sont soumises à un procédé d'enduction - coagulation, éventuellement mis en œuvre en continu à la sortie du système de filage de ces fibres, destiné à les enrober d'une couche d'homo- ou copolymère d'alcool vinylique renfermant des nanotubes d'au moins un élément chimique choisi parmi les éléments des colonnes IIIa, IVa et Va du tableau périodique.

10

Ces nanotubes, de par leur nature et leur quantité, doivent être capables d'assurer une conduction thermique et/ou électrique. Ils peuvent être à base de carbone, de bore, de phosphore et/ou d'azote (borures, nitrures, carbures, phosphures) et par exemple constitués de nitrure de carbone, de nitrure de bore, de carbure de bore, de phosphure de bore, de nitrure de phosphore ou de boronitrure de carbone. Les nanotubes de carbone (ci-après, NTC) sont préférés pour une utilisation dans la présente invention.

15

20

Les nanotubes utilisables selon l'invention peuvent être du type monoparoi, à double paroi ou à parois multiples. Les nanotubes à double paroi peuvent notamment être préparés comme décrit par FLAHAUT et al dans *Chem. Com.* (2003), 1442. Les nanotubes à parois multiples peuvent de leur côté être préparés comme décrit dans le document WO 03/02456.

25

30

Les nanotubes ont habituellement un diamètre moyen allant de 0,1 à 200 nm, de préférence de 0,1 à 100 nm, plus préférentiellement de 0,4 à 50 nm et, mieux, de 1 à 30 nm et avantageusement une longueur de 0,1 à 10 μm .
5 Leur rapport longueur/diamètre est de préférence supérieur à 10 et le plus souvent supérieur à 100. Leur surface spécifique est par exemple comprise entre 100 et 300 m^2/g et leur densité apparente peut notamment être comprise entre 0,05 et 0,5 g/cm^3 et plus
10 préférentiellement entre 0,1 et 0,2 g/cm^3 . Les nanotubes multiparois peuvent par exemple comprendre de 5 à 15 feuillets (ou parois) et plus préférentiellement de 7 à 10 feuillets. Ces nanotubes peuvent ou non être traités.

15 Un exemple de nanotubes de carbone bruts est notamment disponible dans le commerce auprès de la société ARKEMA sous la dénomination commerciale Graphistrength[®] C100.

20 Ces nanotubes peuvent être purifiés et/ou traités (par exemple oxydés) et/ou broyés, avant leur mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention. Ils peuvent en variante ou en plus être fonctionnalisés, notamment pour améliorer leur adhérence à la fibre naturelle ou
25 synthétique.

Le broyage des nanotubes peut être notamment effectué à froid ou à chaud et être réalisé selon les techniques connues mises en oeuvre dans des appareils
30 tels que broyeurs à boulets, à marteaux, à meules, à couteaux, à jet de gaz ou tout autre système de broyage susceptible de réduire la taille du réseau enchevêtré de nanotubes. On préfère que cette étape de broyage soit

pratiquée selon une technique de broyage par jet de gaz, et en particulier dans un broyeur à jet d'air, ou dans un broyeur à billes.

5 La purification des nanotubes bruts ou broyés peut être réalisée par lavage à l'aide d'une solution d'acide sulfurique, de manière à les débarrasser d'éventuelles impuretés minérales et métalliques résiduelles, provenant de leur procédé de préparation. Le rapport pondéral des
10 nanotubes à l'acide sulfurique peut notamment être compris entre 1 :2 et 1 :3. L'opération de purification peut par ailleurs être effectuée à une température allant de 90 à 120°C, par exemple pendant une durée de 5 à 10 heures. Cette opération peut avantageusement être suivie
15 d'étapes de rinçage à l'eau et de séchage des nanotubes purifiés. Les nanotubes peuvent en variante être purifiés par traitement thermique à haute température, typiquement supérieur à 1000°C.

20 L'oxydation des nanotubes est avantageusement réalisée en mettant ceux-ci en contact avec une solution d'hypochlorite de sodium renfermant de 0,5 à 15% en poids de NaOCl et de préférence de 1 à 10% en poids de NaOCl, par exemple dans un rapport pondéral des nanotubes à
25 l'hypochlorite de sodium allant de 1:0,1 à 1:1. L'oxydation est avantageusement réalisée à une température inférieure à 60°C et de préférence à température ambiante, pendant une durée allant de quelques minutes à 24 heures. Cette opération d'oxydation
30 peut avantageusement être suivie d'étapes de filtration et/ou centrifugation, lavage et séchage des nanotubes oxydés.

Afin d'éliminer les résidus métalliques de catalyseur, il est également possible de soumettre les nanotubes à un traitement thermique d'au moins 1000°C, par exemple de 1200°C.

5

On utilise de préférence dans la présente invention des nanotubes bruts éventuellement broyés, c'est-à-dire des nanotubes qui ne sont ni oxydés ni purifiés ni fonctionnalisés et n'ont subi aucun autre traitement chimique et/ou thermique.

10

Les nanotubes peuvent représenter de 0,1 à 70% en poids, de préférence de 1 à 50% en poids, et plus préférentiellement de 2 à 30% en poids, par rapport au poids de l'écorce.

15

Ces nanotubes sont dispersés, dans la première étape du procédé selon l'invention, dans un solvant, pour former une composition d'enduction.

20

Le solvant est de préférence choisi parmi l'eau, le diméthylsulfoxyde (DMSO), la glycérine, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, la diéthylène triamine, l'éthylène diamine, le phénol, le diméthylformamide (DMF), le diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone et leurs mélanges. De manière préférée, le solvant est choisi parmi l'eau, le DMSO et leurs mélanges en toutes proportions.

25

30

S'il s'agit d'une dispersion aqueuse, le pH de la dispersion aqueuse peut être maintenu de préférence entre 3 et 5 par ajout d'un ou de plusieurs acides, pouvant être choisis parmi les acides inorganiques, tels que

l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide hydrochlorique, les acides organiques tels que l'acide acétique, l'acide tartrique et l'acide oxalique et les mélanges d'acide organique et de sel d'acide organique
5 tels que l'acide citrique et le citrate de sodium, l'acide acétique et l'acétate de sodium, l'acide tartrique et le tartrate de potassium, l'acide tartrique et le citrate de sodium.

10 La dispersion des nanotubes dans le solvant peut être réalisée à température ambiante, ou bien à une température comprise, par exemple, entre 40 et 120°C.

Selon une forme avantageuse de la présente
15 invention, la dispersion des nanotubes dans le solvant est réalisée ou améliorée au moyen d'ultrasons ou d'un système rotor-stator ou d'un broyeur à billes. Un tel système de rotor-stator est notamment commercialisé par la société SILVERSON sous la dénomination commerciale
20 Silverson® L4RT. Un autre type de système rotor-stator est commercialisé par la société IKA-WERKE sous la dénomination commerciale Ultra-Turrax®. D'autres systèmes rotor-stator encore sont constitués des moulins colloïdaux, des turbines défloculeuses et des mélangeurs
25 à fort cisaillement de type rotor-stator, tels que les appareils commercialisés par la société IKA-WERKE ou par la société ADMIX.

Dans le procédé d'enduction-coagulation selon
30 l'invention, les fibres naturelles ou synthétiques utilisées sont non seulement enduites de nanotubes, mais également d'un homo- ou copolymère d'alcool vinylique qui est de préférence le poly(alcool vinylique). Il sera donc

désigné, par la suite, pour plus de simplicité, par « PVA » étant entendu que cette dénomination inclut également les copolymères d'alcool vinylique.

5 Le PVA peut être compris dans la composition d'enduction ou dans la solution de coagulation.

10 Dans une première forme d'exécution de l'invention, le PVA est inclus dans la composition d'enduction. Pour éviter la coagulation prématurée des nanotubes en présence du PVA, la composition d'enduction renferme alors au moins un stabilisant.

15 Par « agent stabilisant », on entend au sens de la présente invention, un composé permettant une dispersion homogène des nanotubes dans la solution, qui protège les nanotubes de la coagulation en présence de l'homo- ou copolymère d'alcool vinylique, mais qui n'entrave pas la coagulation de l'homo- ou copolymère d'alcool vinylique
20 dans une solution de coagulation.

25 Le ou les agent(s) stabilisant(s) selon l'invention sont liés aux nanotubes soit de façon covalente, soit de façon non covalente.

 Dans le cas où l'agent stabilisant est lié aux nanotubes de façon non covalente, il pourra être choisi parmi les tensioactifs essentiellement non ioniques.

30 Par « tensioactif essentiellement non ionique » on entend, au sens de la présente invention, un composé amphiphile non ionique, cité par exemple dans l'ouvrage McCUTCHEON'S 2008 « Emulsifiers and Detergents », et

ayant de préférence un HLB (balance hydrophile-lipophile) de 10 à 16, plus préférentiellement de 13 à 16, ainsi que les copolymères blocs renfermant des blocs hydrophiles et des blocs lipophiles et présentant une ionicité faible, par exemple 0% à 10% en poids de monomère ionique et 90% à 100% de monomère non ionique.

Par exemple, dans le cadre de la présente invention, le ou les agent(s) stabilisant(s) lié(s) aux nanotubes de façon non covalente peuvent être choisis parmi :

- (i) les esters de polyols, en particulier :
 - les esters d'acide gras et de sorbitane, éventuellement polyéthoxylés,
 - les esters d'acides gras et de glycérol,
 - 15 - les esters d'acides gras et de sucrose,
 - les esters d'acides gras et de polyéthylèneglycol,
- (ii) les polysiloxanes modifiés polyéthers,
- (iii) les éthers d'alcools gras et de polyéthylèneglycol,
- (iv) les alkylpolyglycosides,
- 20 (v) les copolymères blocs polyéthylène-polyéthylèneglycol,
- (vi) les copolymères à blocs tels que décrits notamment dans la demande WO 2005/108485, c'est-à-dire comportant au moins un bloc 1 porteur de fonctions ioniques ou ionisables, issu de la polymérisation d'un monomère M1
- 25 représentant au moins 10% en poids du bloc 1 (tel que l'acide (méth)acrylique ou l'anhydride maléique) et d'au moins un monomère M2 (tel qu'un (méth)acrylate ou un dérivé du styrène), et éventuellement au moins un bloc 2
- 30 compatible avec le poly(alcool vinylique), si le bloc 1 ne l'est pas.

Dans le second cas où l'agent stabilisant est lié aux nanotubes de façon covalente, il s'agit de préférence d'un groupement hydrophile, avantageusement d'un groupement polyéthylèneglycol, greffé sur les nanotubes.

5

Le greffage de motifs réactifs tels que des groupements polyéthylèneglycol à la surface des nanotubes peut être réalisé selon tout procédé connu de l'homme du métier. Par exemple, l'homme du métier pourra se rapporter à la publication de B. Zhao et al. (Synthesis and Characterization of Water Soluble Single-Walled Carbon Nanotube Graft Copolymers, *J. Am. Chem. Soc.* (2005) Vol 127 No 22). Selon cette publication, les nanotubes sont dispersés dans du diméthylformamide (DMF) et sont mis en contact de chlorure d'oxalyle. Dans un second temps, la dispersion obtenue est mise en contact avec du polyéthylène glycol (PEG). Les nanotubes ainsi greffés sont généralement purifiés.

10

15

20

Dans une seconde forme d'exécution de l'invention, comme indiqué précédemment, le PVA peut être inclus dans la solution de coagulation.

25

30

Dans cette forme d'exécution, la composition d'enduction comprend alors les nanotubes dans un solvant tel que ceux décrits précédemment, et de préférence également au moins un agent dispersant, destiné à favoriser la dispersion des nanotubes dans le solvant et qui peut notamment être choisi parmi : les homo- et copolymères de vinylpyrrolidone, les copolymères renfermant au moins un monomère hydrophile anionique et au moins un monomère hydrophobe, tels que les copolymères

décrits dans le document FR-2 766 106 ; les tensioactifs ; et leurs mélanges.

5 La composition d'enduction renfermant les nanotubes, le solvant, et éventuellement le PVA, le stabilisant et/ou le dispersant, peut être appliquée sur les fibres naturelles ou synthétiques utilisées, dans la seconde étape du procédé selon l'invention, par tout moyen connu de l'homme du métier, notamment en faisant passer les
10 fibres dans un bain d'imprégnation constitué de la composition d'enduction, ou en pulvérisant la composition d'enduction sur les fibres.

15 Les fibres peuvent par ailleurs être utilisées telles quelles, sous forme de mono-filaments, ou sous forme de fibres coupées ou de structures tissées ou non tissées, constituées d'un réseau bi- ou tridirectionnel de fibres, ou encore sous forme de structures tricotées.

20 La troisième étape du procédé selon l'invention consiste à faire passer la pré-fibre composite, obtenue à l'issue de l'étape d'enduction, dans une solution de coagulation exempte de formaldéhyde, comprenant au moins un agent de coagulation, pour former une pré-fibre
25 multicouche.

Par « solution de coagulation », on entend au sens de la présente invention une solution, sous forme de bain statique ou d'écoulement, qui provoque la solidification
30 de la couche d'écorce renfermant les nanotubes.

De telles solutions sont connues de l'homme du métier. Selon une forme d'exécution de la présente

invention, la solution de coagulation comprend un solvant choisi parmi l'eau, un alcool, un polyol, une cétone et leurs mélanges, de manière plus préférée un solvant choisi parmi l'eau, le méthanol, l'éthanol, le butanol, le propanol, l'isopropanol, un glycol, l'acétone, le méthyl-éthyl-cétone, le méthyl-isobutyl-cétone, le benzène, le toluène et leurs mélanges, et de manière encore plus préférée un solvant choisi parmi l'eau, le méthanol, l'éthanol, un glycol, l'acétone et leurs mélanges.

Si le solvant de la solution de coagulation est essentiellement de l'eau, la température de la solution de coagulation est de manière avantageuse comprise entre 10 et 80°C. Si le solvant de la solution de coagulation est essentiellement organique, tel que le méthanol, la solution de coagulation a de manière avantageuse une température comprise entre -30 et 10°C.

Dans la première forme d'exécution décrite précédemment, où le PVA est utilisé dans la composition d'enduction, l'agent de coagulation peut être choisi parmi les sels permettant la coagulation du PVA, tels que les sels alcalins et/ou déshydratants, en particulier le sulfate d'ammonium, le sulfate de potassium, le sulfate de sodium, le carbonate de sodium, et leurs mélanges.

Dans la seconde forme d'exécution, l'agent de coagulation est le PVA lui-même.

L'introduction de la pré-fibre composite obtenue à l'issue de la seconde étape du procédé selon l'invention dans la solution de coagulation peut se faire de manière

analogue aux techniques connues de l'homme du métier pour former des fibres par coagulation. De manière générale, les techniques les plus courantes pour la coagulation d'un mono-filament sont le filage au mouillé ou « wet spinning » (terminologie anglo-saxonne ; se référer par exemple aux brevets US 3 850 901, US 3 852 402 et US 4 612 157) et le filage au mouillé à jet sec ou « dry-jet wet spinning » (terminologie anglo-saxonne ; se référer par exemple aux brevets US 4 603 083, US 4 698 194, US 4 971 861, US 5 208 104 et US 7 026 049). L'homme du métier pourra donc s'inspirer de ces techniques pour mettre en oeuvre la présente invention. Ces techniques peuvent être mises en oeuvre en utilisant une filière présentant un orifice de sortie de la fibre synthétique à enduire et, disposé concentriquement autour de celui-ci, un orifice de sortie de la composition d'enduction. Cette filière se trouve ou non immergée dans la solution de coagulation, selon que le filage se fait en milieu humide ou à jet sec. On comprend donc que cette étape de coagulation peut être effectuée en continu après la seconde étape du procédé selon l'invention.

Quelle que soit la forme d'exécution de l'invention mise en œuvre, la composition d'enduction et/ou la solution de coagulation peut en outre contenir un ou plusieurs composés destinés à améliorer les propriétés mécaniques (notamment la capacité d'étirage) et/ou la résistance à l'eau ou à la température des fibres multicouches fabriquées et/ou à faciliter leur coagulation ou leur filage. Des exemples de tels composés comprennent l'acide borique et ses sels (notamment

alcalins), les bases fortes telles que l'hydroxyde de sodium ou de potassium et leurs mélanges.

La pré-fibre multicouche obtenue à l'issue de la
5 troisième étape du procédé selon l'invention est ensuite
extraite, de manière continue ou non, puis éventuellement
lavée une ou plusieurs fois. Le bac de lavage comprend
préférentiellement de l'eau. L'étape de lavage peut permettre
d'éliminer une partie du polymère périphérique de la pré-
10 fibre et ainsi d'enrichir en nanotubes (jusqu'à 70% en
poids) la composition de la couche conductrice enduite
sur la fibre. En outre, le bain de lavage peut comprendre
des agents qui permettent de modifier la composition de
cette couche conductrice ou qui interagissent
15 chimiquement avec celle-ci. Notamment, des agents de
réticulation chimique ou physique, en particulier des
sels de borate, peuvent être ajoutés au bain afin de
renforcer la couche conductrice. L'étape de lavage peut
aussi permettre d'éliminer les agents (en particulier les
20 tensioactifs) potentiellement préjudiciables aux
propriétés mécaniques ou électriques de la fibre.

Une étape de séchage est également comprise dans le
procédé selon l'invention. Cette étape peut avoir lieu
25 soit directement après l'extraction, soit consécutivement
au lavage. Notamment, si on souhaite obtenir une fibre
enrichie en polymère, il est souhaitable de sécher la
pré-fibre directement après l'extraction. Le séchage est
de préférence réalisé dans un four qui va sécher la pré-
30 fibre grâce à un gaz, circulant ou non dans un conduit
intérieur du four. Le séchage peut aussi être réalisé par
rayonnement infrarouge.

Le procédé selon l'invention peut également comprendre une étape de bobinage, et éventuellement une étape d'étirage à chaud réalisée entre l'étape de séchage et l'étape de bobinage.

5

Avant bobinage, la fibre conductrice multicouche peut encore être soumise à une étape d'ensimage destinée à la fonctionnaliser en surface, afin d'augmenter sa compatibilité avec la matrice polymère de laquelle elle doit être imprégnée.

10

A l'issue du procédé décrit précédemment on obtient une fibre conductrice multicouche. La présente invention a également pour objet une telle fibre.

15

Ces fibres conductrices multicouches peuvent être utilisées pour la fabrication de nez, d'ailes ou de carlingues de fusées ou d'avions ; d'armures de flexible off-shore ; d'éléments de carrosserie automobile, de châssis moteur ou de pièces support pour l'automobile ; de revêtements de sièges automobiles ; d'éléments de charpentes dans le domaine du bâtiment ou des ponts et chaussées ; d'emballages et de textiles antistatiques, notamment de rideaux antistatiques, de vêtements antistatiques (par exemple, de sécurité ou pour salle blanche) ou de matériaux pour la protection de silos ou le conditionnement et/ou le transport de poudres ou de matériaux granulaires ; d'éléments d'ameublement, notamment de mobilier pour salle blanche ; de filtres ; de dispositifs de blindage électromagnétique, notamment pour la protection de composants électroniques ; de textiles chauffants ; de câbles conducteurs ; de capteurs, notamment de capteurs de déformation ou de contraintes

20

25

30

mécaniques ; d'électrodes ; de dispositifs de stockage d'hydrogène ; ou de dispositifs biomédicaux tels que des fils de suture, des prothèses ou des cathéters.

5 La fabrication de ces pièces composites peut être réalisée suivant différents procédés, impliquant en général une étape d'imprégnation des fibres par une composition polymérique renfermant au moins un matériau thermoplastique, élastomère ou thermodurcissable. Cette
10 étape d'imprégnation peut elle-même être effectuée suivant différentes techniques, en fonction notamment de la forme physique de la composition utilisée (pulvérulente ou plus ou moins liquide). L'imprégnation des fibres est de préférence réalisée suivant un procédé
15 d'imprégnation en lit fluidisé, dans lequel la composition polymérique se trouve à l'état de poudre. On préfère en outre que la matrice polymérique d'imprégnation comprenne au moins l'un des matériaux thermoplastiques utilisés pour la fabrication des fibres
20 conductrices multicouches selon l'invention.

 On obtient ainsi des semi-produits qui sont ensuite utilisés dans la fabrication de la pièce composite recherchée. Différents tissus de fibres pré-imprégnés, de
25 composition identique ou différente, peuvent être empilés pour former une plaque ou un matériau stratifié, ou en variante soumis à un procédé de thermoformage. En variante, les fibres peuvent être associées pour former des rubans qui sont susceptibles d'être utilisés dans un
30 procédé d'enroulement filamentaire permettant l'obtention de pièces creuses de forme quasi-illimitée, par enroulement des rubans sur un mandrin ayant la forme de la pièce à fabriquer.

En variante encore, il est possible de préparer un film à partir de la composition d'imprégnation, notamment au moyen d'un procédé d'extrusion ou de calandrage, ledit
5 film ayant par exemple une épaisseur d'environ 100 μm , puis de le placer entre deux mats de fibres selon l'invention, l'ensemble étant alors pressé à chaud pour permettre l'imprégnation des fibres et la fabrication du composite.

10

Dans ces procédés, les fibres multicouches selon l'invention peuvent être tissées ou tricotées, seules ou avec d'autres fibres, ou être utilisées, seules ou en association avec d'autres fibres, pour la fabrication de
15 feutres ou de matériaux non-tissés. Des exemples de matériaux constitutifs de ces autres fibres peuvent être choisis parmi ceux cités précédemment comme matériaux constituant la fibre naturelle ou synthétique.

20

L'invention a donc également pour objet un matériau composite comprenant des fibres composites multicouches telles que décrites précédemment, liées entre elles par tissage ou à l'aide d'une matrice polymérique.

25

L'invention sera mieux comprise à la lumière des exemples non limitatifs et purement illustratifs qui suivent, pris en combinaison avec les Figures annexées dans lesquelles :

30

- la Figure 1 représente une photographie au microscope optique d'une fibre enduite de NTC selon cette invention, et

- la Figure 2 représente une photographie au microscope optique d'une fibre enduite de NTC suivant l'art antérieur.

5

EXEMPLES**Exemple 1 : Fabrication d'une fibre enduite de NTC (voie 1)**

10 Des nanotubes de carbone (Graphistrength® C100 d'ARKEMA) ont été dispersés à raison de 1% en poids dans de l'eau à l'aide de 1% d'un tensioactif non ionique, l'éther stéarylique de polyoxyéthylène (20 OE) (Brij® 78). L'ensemble a été passé aux ultrasons pendant 2
15 heures. La dispersion résultante était stable et homogène. Elle a ensuite été mélangée à une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (PVA) renfermant 2% en poids de PVA. La composition d'enduction obtenue a été déposée sur une fibre de polyamide ayant un diamètre de
20 100 µm. On a ensuite fait passer la fibre enduite dans un bain de coagulation constitué d'une solution aqueuse de Na₂SO₄ (300 g/l).

Comme illustré à la Figure 1, la fibre était
25 homogène et conductrice sur toute sa longueur. La valeur de conductivité surfacique mesurée était de 30 ohm.carré.

Exemple 2 : Fabrication d'une fibre enduite de NTC (voie 2)

30

Des nanotubes de carbone (Graphistrength® C100 d'ARKEMA) ont été dispersés à raison de 1% en poids dans de l'eau à l'aide de 1% d'un tensioactif anionique, le

dodécyl sulfate de sodium. L'ensemble a été passé aux ultrasons pendant 2 heures. La dispersion résultante était stable et homogène. La composition d'enduction obtenue a été déposée sur une fibre de polyamide ayant un diamètre de 100 μm . On a ensuite fait passer la fibre enduite dans un bain de coagulation constitué d'une solution aqueuse d'alcool polyvinylique.

La fibre était homogène et conductrice sur toute sa longueur. La valeur de conductivité surfacique mesurée était de 2 ohm.carré.

Exemple 3 : Fabrication d'une fibre enduite de NTC (exemple comparatif)

Des nanotubes de carbone (Graphistrength® C100 d'ARKEMA) ont été dispersés à raison de 1% en poids dans une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (PVA) contenant 1% en poids de PVA. L'ensemble a été passé aux ultrasons pendant 2 heures. Même après ce traitement, la dispersion n'est pas stable et des agglomérats de nanotubes sont visibles à l'oeil nu. Cette composition d'enduction a été appliquée sur une fibre de polyamide présentant un diamètre de 100 μm . Le dépôt obtenu était très inhomogène.

Comme illustré à la Figure 2, certaines parties de la fibre, où les agglomérats de NTC sont présents, sont conductrices, tandis que d'autres parties dépourvues de NTC sont isolantes. Le système n'est globalement pas conducteur car les parties isolantes empêchent le passage du courant le long de la fibre.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une fibre conductrice
5 multicouche, comprenant :

- un coeur formé d'une fibre naturelle ou synthétique,

- une écorce renfermant un homo- ou copolymère d'alcool vinylique et des nanotubes d'au moins un élément
10 chimique choisi parmi les éléments des colonnes IIIa, IVa et Va du tableau périodique,

caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes suivantes :

1- la dispersion de nanotubes dans un solvant, en
15 présence d'un agent stabilisant lié de façon covalente ou non covalente aux nanotubes et dudit homo- ou copolymère d'alcool vinylique, pour former une composition d'enduction,

2- l'enduction de ladite fibre naturelle ou
20 synthétique par ladite composition d'enduction, pour former une pré-fibre composite,

3- le passage de ladite pré-fibre composite dans une solution de coagulation exempte de formaldéhyde, comprenant au moins un agent de coagulation, pour former
25 une pré-fibre multicouche,

4- l'extraction, le lavage éventuel et le séchage de ladite pré-fibre multicouche pour obtenir une fibre multicouche.

2. Procédé de fabrication d'une fibre conductrice
30 multicouche, comprenant :

- un coeur formé d'une fibre naturelle ou synthétique,

- une écorce renfermant un homo- ou copolymère d'alcool vinylique et des nanotubes d'au moins un élément chimique choisi parmi les éléments des colonnes IIIa, IVa et Va du tableau périodique,

5 caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes suivantes :

1- la dispersion de nanotubes dans un solvant, éventuellement en présence d'un agent dispersant, pour former une composition d'enduction,

10 2- l'enduction de ladite fibre naturelle ou synthétique par ladite composition d'enduction, pour former une pré-fibre composite,

3- le passage de ladite pré-fibre composite dans une solution de coagulation exempte de formaldéhyde, comprenant au moins un agent de coagulation comprenant ledit homo- ou copolymère d'alcool vinylique, pour former une pré-fibre multicouche,

15 4- l'extraction, le lavage éventuel et le séchage de ladite pré-fibre multicouche pour obtenir une fibre multicouche.

25 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les nanotubes sont des nanotubes de carbone.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite fibre est choisie parmi :

30 - les fibres polymériques synthétiques, à base notamment :

(i) de poly(alcool vinylique) ou de poly(acétate de vinyle),

(ii) de polyamide tel que le polyamide 6 (PA-6), le polyamide 11 (PA-11), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 6.6 (PA-6.6), le polyamide 4.6 (PA-4.6), le polyamide 6.10 (PA-6.10), le polyamide 6.12 (PA-6.12),
5 les polyamides aromatiques, en particulier les polyphthalamides et l'aramide, et les copolymères blocs polyamide/polyéther,

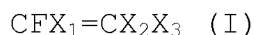
(iii) de polyoléfines telles que le polyéthylène haute densité, le polypropylène et les copolymères d'éthylène et de propylène,
10

(iv) de polyester tel que les polyhydroxyalcanoates,

(v) de polyaryléther cétone (PAEK) telle que la polyétheréther cétone (PEEK) et la polyéthercétone cétone (PEKK),

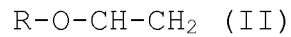
15 (vi) de polymère fluoré, notamment choisi parmi :

(a) ceux comprenant au moins 50% molaire d'au moins un monomère de formule (I) :



20 où X_1 , X_2 et X_3 désignent indépendamment un atome d'hydrogène ou d'halogène (en particulier de fluor ou de chlore), tels que le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), de préférence sous forme α , le poly(trifluoroéthylène) (PVF3), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), les
25 copolymères de fluorure de vinylidène avec soit l'hexafluoropropylène (HFP), soit le trifluoroéthylène (VF3), soit le tétrafluoroéthylène (TFE), soit le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), les copolymères fluoroéthylène / propylène (FEP), les copolymères
30 d'éthylène avec soit le fluoroéthylène/propylène (FEP), soit le tétrafluoroéthylène (TFE), soit le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) ;

(b) ceux comprenant au moins 50% molaire d'au moins un monomère de formule (II) :



5 où R désigne un radical alkyle perhalogéné (en particulier perfluoré), tels que le perfluoropropyl vinyléther (PPVE), le perfluoroéthyl vinyléther (PEVE) et les copolymères d'éthylène avec le perfluorométhylvinyl éther (PMVE),

(vii) de polyuréthane thermoplastique (TPU),
10 (viii) de polytéréphtalates d'éthylène ou de butylène,

(ix) de polyacrylonitrile (PAN),

(x) de polymères acryliques,

(xi) de poly(chlorure de vinyle) ;

15 - les fibres de carbone ;

- les fibres de verre, notamment de type E, R ou S2 ;

- les fibres de bore ;

- les fibres de silice ;

20 - les fibres naturelles telles que le lin, le chanvre, le sisal, le coton, la laine ou la soie ; et

- leurs mélanges, tels que les mélanges de fibres de verre, carbone et aramide, ou leurs alliages.

25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'homo- ou copolymère d'alcool vinylique est le poly(alcool vinylique).

30 6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la composition d'enduction renferme au moins un agent dispersant choisi parmi : les homo- et copolymères de vinylpyrrolidone ; les copolymères renfermant au moins

un monomère hydrophile anionique et au moins un monomère hydrophobe ; les tensioactifs ; et leurs mélanges.

5 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition d'enduction renferme au moins un tensioactif principalement non ionique.

10 8. Procédé selon la revendication 1 ou 7, caractérisé en ce que l'agent de coagulation renferme au moins un sel tel que le sulfate de sodium, d'ammonium, de potassium ou de zinc.

15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la composition d'enduction et/ou la composition de coagulation comprend de l'acide borique ou l'un de ses sels, notamment alcalins, une base forte telle que l'hydroxyde de sodium ou de potassium, ou leurs mélanges.

20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la dispersion des nanotubes dans la composition d'enduction est réalisée à l'aide d'un système rotor-stator, d'ultrasons ou d'un broyeur à billes.

25 11. Fibre conductrice multicouche susceptible d'être obtenue suivant le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

30 12. Fibre selon la revendication 11, caractérisée en ce que les nanotubes représentent de 0,1 à 70% en poids, et de préférence de 1 à 50% en poids, et plus

préférentiellement de 2 à 30% en poids, par rapport au poids de l'écorce.

13. Utilisation de la fibre conductrice multicouche
5 selon la revendication 11 ou 12 pour la fabrication de nez, d'ailes ou de carlingues de fusées ou d'avions ; d'armures de flexible off-shore ; d'éléments de carrosserie automobile, de châssis moteur ou de pièces support pour l'automobile ; de revêtements de sièges
10 automobiles ; d'éléments de charpentes dans le domaine du bâtiment ou des ponts et chaussées ; d'emballages et de textiles antistatiques, notamment de rideaux antistatiques, de vêtements antistatiques (par exemple, de sécurité ou pour salle blanche) ou de matériaux pour
15 la protection de silos ou le conditionnement et/ou le transport de poudres ou de matériaux granulaires ; d'éléments d'ameublement, notamment de mobilier pour salle blanche ; de filtres ; de dispositifs de blindage électromagnétique, notamment pour la protection de
20 composants électroniques ; de textiles chauffants ; de câbles conducteurs ; de capteurs, notamment de capteurs de déformation ou de contraintes mécaniques ; d'électrodes ; de dispositifs de stockage d'hydrogène ; ou de dispositifs biomédicaux tels que des fils de suture, des
25 prothèses ou des cathéters.

14. Matériau composite comprenant des fibres composites multicouches selon la revendication 11 ou 12, liées entre elles par tissage ou à l'aide d'une matrice
30 polymérique.

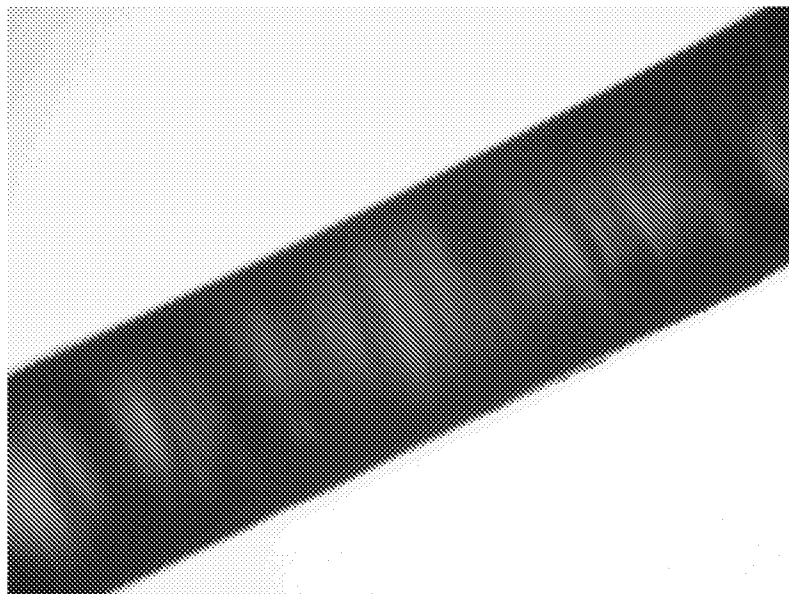


FIGURE 1

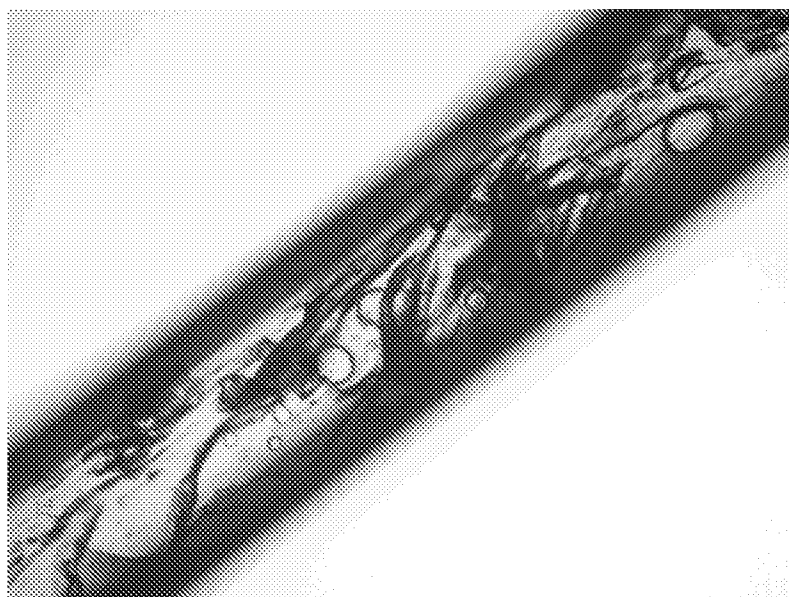


FIGURE 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/051011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. D06M15/333 H01B3/00 H01B3/44
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B D06M C08F D01F

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)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	XUE ET AL: "Electrically conductive yarns based on PVA/carbon nanotubes" COMPOSITE STRUCTURE, ELSEVIER SCIENCE LTD, GB, vol. 78, no. 2, 8 December 2006 (2006-12-08), pages 271-277, XP005798860 ISSN: 0263-8223 cited in the application . the whole document	1-14
Y	FR 1 261 926 A (KANEGAFUCHI SPINNING COMPANY L) 26 May 1961 (1961-05-26) page 2, column gauche, line 13 - line 42 page 3, column gauche, line 41 - column droite, line 3 examples 1,2,3,6,7	1-14



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 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

29 July 2010

Date of mailing of the international search report

06/08/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Okunowski, Joachim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/051011

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 921 075 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 20 March 2009 (2009-03-20) cited in the application page 1, line 13 - page 4, line 31; claims 1-14 page 8, line 10 - page 10, line 9 page 16, line 5 - page 17, line 22 -----	6
A	F. DU, J.E. FISCHER, K.I. WINEY: "Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites" PHYSICAL REVIEW B, vol. 72, 121404, 2005, pages 1-4, XP002559446 DOI: 10.1103/PhysRevB.72.121404 the whole document -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/051011

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1261926	A	26-05-1961	NONE	
FR 2921075	A1	20-03-2009	EP 2191045 A2 WO 2009047456 A2	02-06-2010 16-04-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051011

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. D06M15/333 H01B3/00 H01B3/44
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)

H01B D06M C08F D01F

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	XUE ET AL: "Electrically conductive yarns based on PVA/carbon nanotubes" COMPOSITE STRUCTURE, ELSEVIER SCIENCE LTD, GB, vol. 78, no. 2, 8 décembre 2006 (2006-12-08), pages 271-277, XP005798860 ISSN: 0263-8223 cité dans la demande le document en entier	1-14
Y	FR 1 261 926 A (KANEKAFUCHI SPINNING COMPANY L) 26 mai 1961 (1961-05-26) page 2, colonne gauche, ligne 13 - ligne 42 page 3, colonne gauche, ligne 41 - colonne droite, ligne 3 exemples 1,2,3,6,7	1-14
	----- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 juillet 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/08/2010

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

Okunowski, Joachim

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 921 075 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 20 mars 2009 (2009-03-20) cité dans la demande page 1, ligne 13 - page 4, ligne 31; revendications 1-14 page 8, ligne 10 - page 10, ligne 9 page 16, ligne 5 - page 17, ligne 22 -----	6
A	F. DU, J.E. FISCHER, K.I. WINEY: "Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites" PHYSICAL REVIEW B, vol. 72, 121404, 2005, pages 1-4, XP002559446 DOI: 10.1103/PhysRevB.72.121404 le document en entier -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051011

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 1261926	A	26-05-1961	AUCUN	
FR 2921075	A1	20-03-2009	EP 2191045 A2 WO 2009047456 A2	02-06-2010 16-04-2009