

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 063 743

②1 N° d'enregistrement national : 17 51950

⑤1 Int Cl⁸ : D 04 H 1/43 (2017.01), D 04 H 1/43, 1/42

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 10.03.17.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.09.18 Bulletin 18/37.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : UNIVERSITE PIERRE ET MARIE
CURIE Etablissement public — FR et CENTRE NATIO-
NAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablis-
sement public — FR.

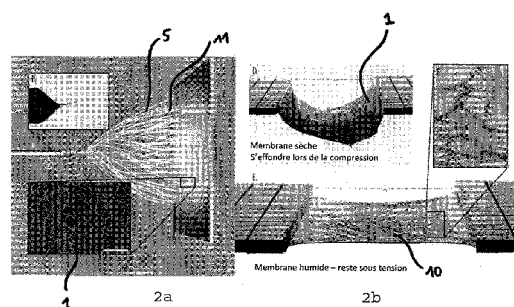
⑦2 Inventeur(s) : ANTKOWIAK ARNAUD, GRAND-
GEORGE PAUL, KRINS NATACHA et LABERTY-
ROBERT CHRISTEL.

⑦3 Titulaire(s) : UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
Etablissement public, CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public.

⑦4 Mandataire(s) : NOVAGRAAF TECHNOLOGIES.

⑤4 MEMBRANE COMPOSITE ET PROCEDE DE FABRICATION D'UNE TELLE MEMBRANE.

⑤7 La présente invention a pour objet une membrane
composite (10) comprenant un tissu (1) fibreux de nano-
fibres (11), l'épaisseur du tissu (1) étant comprise entre 10
nm et 50 µm, ledit tissu étant imprégné d'un liquide mouillant
(A). Selon l'invention, la membrane composite est immer-
gée dans un deuxième fluide (B) non miscible avec le liquide
mouillant (A), formant une interface A/B entre le liquide
mouillant (A) et le fluide non miscible (B), et elle présente
des dimensions adaptables variant entre 5% et 2000% de
ses dimensions à l'état de repos en restant tendue. La pré-
sente invention a également pour objet un procédé pour fa-
briquer une telle membrane.



FR 3 063 743 - A1



**MEMBRANE COMPOSITE ET PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE TELLE
MEMBRANE**

5 La présente invention concerne de manière générale une membrane composite comprenant un tissu fibreux imprégné par un liquide le mouillant. La présente invention concerne également la réalisation d'une telle membrane.

 Il est connu de l'homme de l'art que les matériaux
10 composites permettent de couvrir une vaste gamme de propriétés mécaniques, thermiques et optiques qui ne peuvent être réalisées avec un seul type de matériau. Dans le cadre de matériaux composites combinant plusieurs matériaux à l'état solide, on peut notamment citer le béton armé, qui possède la
15 résistance à la compression élevée du béton, mais aussi une résistance à la traction grâce aux tiges métalliques structurant le béton armé (constituant ainsi son armature).

 D'autres matériaux composites peuvent combiner une phase liquide et une phase solide pour tirer profit de leurs
20 propriétés respectives. Un tube creux rempli d'un peu de liquide (huile par exemple) procurera une excellente conductivité thermique sans conductivité électrique, le tube assurant l'intégrité structurelle de ce matériau composite. Aucun matériau solide simple ne peut atteindre ce type de
25 performance.

 Outre l'association de ces deux phases de natures différentes, les interactions solide-liquide peuvent également affecter considérablement les propriétés mécaniques d'un matériau composite. Par exemple, la soie d'araignée est
30 constituée de fibres de protéines filamenteuses composées de copolymères à blocs hydrophiles et hydrophobes et d'eau ; qui s'humidifient encore davantage quand l'hygrométrie est élevée (typiquement supérieure à 70%) ou quand la soie est subitement

5 mouillée. Grâce au bobinage élasto-capillaire des fibres, la soie de capture de l'araignée montre un comportement liquide inespéré en compression (elle reste tendue tout au long du raccourcissement de sa longueur bout à bout), mais reste solide en extension (montrant alors un comportement élastique).

10 En s'inspirant du comportement de cet objet solide-liquide unidimensionnel que constitue la soie capillaire d'araignée, la demanderesse a mis au point une membrane composite solide-liquide bidimensionnelle, présentant la même propriété que la soie capillaire d'araignée.

15 Plus particulièrement, la demanderesse a mis au point une membrane composite comprenant un tissu fibreux de nanofibres, l'épaisseur du tissu étant comprise entre 10 nm et 50 μm , le tissu étant imprégné d'un liquide mouillant A.

20 Selon l'invention, la membrane composite est immergée dans un deuxième fluide B non miscible avec le liquide mouillant A, formant une interface A/B entre le liquide mouillant A et ledit fluide non miscible B, et la membrane composite présente des dimensions adaptables variant entre 5% et 2000% de ses dimensions à l'état de repos en restant tendue.

25 Par membrane composite, on entend au sens de la présente invention, une membrane comprenant une armature (ou un tissu) solide et un liquide imprégnant l'armature en la mouillant.

Par membrane tendue, on entend, au sens de la présente invention, une membrane se trouvant dans un état de tension mécanique.

30 Par fluides miscibles, on entend, au sens de la présente invention, des fluides A et B ne formant qu'une seule phase et il n'existe pas de tension de surface à l'interface A /B. *A contrario*, lorsque des fluides A et B ne sont pas miscibles,

ils forment deux phase distinctes, avec une tension de surface non nulle à l'interface A /B.

Dans le tissu fibreux de la membrane selon l'invention, les nanofibres sont agencées sous forme d'un matelas
5 comprenant entre 1 et 20 couches de nanofibres.

Par nanofibres, on entend, au sens de la présente invention, des fibres ayant un diamètre compris entre 10 nm et 5 μm , et typiquement de l'ordre de 200 nm.

Par liquide mouillant le tissu, on entend, au sens de la
10 présente invention, un liquide présentant un angle de contact inférieur à 90° avec une surface plane du matériau composant les nanofibres du tissu.

De manière avantageuse, l'interface A/B formée par le liquide mouillant A et le fluide B non miscible peut être une
15 interface huile/air, une interface huile/eau, ou une interface glycérol/air, ou une interface eau avec surfactant/air.

Par surfactant (ou détergent), on entend, au sens de la présente invention, un corps, qui même utilisé en faible
20 quantité, modifie de façon importante la tension superficielle du fluide le contenant, par exemple de l'eau quand le détergent utilisé est du savon dissous. Dans ce cas, si l'on met en contact la membrane composite selon l'invention imprégnée d'eau savonneuse au contact de l'air, l'interface
25 A/B est une interface de type eau savonneuse/air.

La membrane composite selon l'invention peut adapter sa surface et sa forme pour rester toujours sous tension quelle que soit la nature de la sollicitation mécanique à laquelle elle est soumise, de la même manière qu'un simple film liquide
30 savonneux, sans jamais rompre grâce à son caractère solide. En d'autres termes, la membrane selon l'invention a la propriété de rester dans un état de tension quelle que soit la nature de la sollicitation mécanique de la membrane :

- d'une part, lorsqu'elle est comprimée, à partir de son état de repos, à un taux de compression pouvant aller jusqu'à 5% de ses dimensions à l'état de repos (c'est-à-dire que la membrane est dans un état non préétiré ou précontraint
5 mécaniquement), la membrane fonctionne comme un film liquide ;

- d'autre part, lorsqu'elle est étirée, à partir de son état comprimé, à un taux de d'étirement pouvant aller jusqu'à 2000% de longueur à l'état comprimé, la membrane
10 fonctionne comme un film liquide au début, puis comme un film solide.

Par taux de compression, on entend, au sens de la présente invention, le rapport entre la distance entre les extrémités d'une dimension caractéristique du tissu, sous
15 l'effet d'une déformation mécanique par compression, et cette distance à l'état de repos.

L'épaisseur du tissu peut être avantageusement comprise entre 500 nm et 30 μm , et de préférence comprise entre 1 μm et 5 μm .

20 Les nanofibres du tissu peuvent avantageusement présenter un diamètre compris entre 100 nm et 500 nm, et de préférence de l'ordre de 200 nm.

Ainsi, elle peut être utilisée dans de multiples applications, et notamment comme muscle artificiel, ou pour
25 constituer un circuit électronique étirable, ou encore comme circuit intelligent, ou également comme membrane SLIPS (acronyme en anglais pour « *Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces* »).

Par muscle artificiel, on entend, au sens de la présente
30 invention, un organe apte à développer une force mécanique en réaction à un stimulus extérieur.

Par circuit intelligent, on entend, au sens de la présente invention, un circuit dont le comportement

électrique dépend de la déformation mécanique imposée à la membrane.

Par membrane SLIPS, on entend, au sens de la présente invention, une membrane imprégnée d'un liquide mouillant A.
5 Lorsque mise en contact avec un liquide B non miscible, la surface de la membrane imprégnée du liquide A est glissante pour le liquide B.

La présente invention a encore pour objet un procédé pour fabriquer par extrusion électro-assistée une membrane
10 composite selon l'invention, comprenant les étapes suivantes :

A. mise en solution, dans un milieu solvant, d'un matériau apte à être dissous par ledit milieu solvant ;

B. injection de ladite solution à un débit Q dans un
15 capillaire de diamètre d_c soumis à une tension électrique U comprise entre 1 kV et 100 kV, et de préférence entre 10 kV et 30 kV, le diamètre d_c étant compris entre 0,5 mm et 2 mm, et de préférence de l'ordre de 1 mm ;

C. formation, à la sortie du capillaire, d'une goutte
20 de ladite solution, ladite goutte étant électriquement chargée de manière à provoquer sa déstabilisation sous forme d'un cône dit de Taylor^{[1],[2]} ;

D. éjection, à partir dudit cône, d'un cylindre
25 liquide vers une cible conductrice de l'électricité, qui est électriquement mise à la terre;

E. évaporation dudit solvant lors de l'éjection du cylindre liquide, conduisant à une instabilité tourbillonnante générant des nanofibres solides du matériau ;

F. collecte, sur une face de ladite cible orientée vers
30 ledit cylindre, des nanofibres solides pour former un matelas de nanofibres formant un tissu fibreux, ladite cible étant, préalablement à l'étape B, recouverte d'un revêtement anti-adhérent ;

ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comporte en outre, à l'issue de l'étape F, une étape supplémentaire G de mouillage du tissu fibreux avec un liquide mouillant A, de manière à former une membrane mouillée ; et

5 en ce qu'il comporte une étape d'immersion de la membrane mouillée ainsi obtenue dans un fluide B non miscible avec le liquide mouillant A, de manière à créer une interface A/B entre le liquide mouillant A et le fluide non miscible B et ainsi former la membrane composite selon l'invention.

10 La membrane composite, le tissu fibreux et les nanofibres, qui le constituent, le liquide mouillant A et le fluide B non miscible avec le liquide A (et par voie de conséquence l'interface A/B) sont tels que définis précédemment.

15 Ainsi, l'interface A/B obtenue suite à l'immersion de la membrane mouillée dans le fluide B pourra avantageusement être une interface huile/air, une interface huile/eau, ou une interface glycérol/air, ou une interface eau avec surfactant ou détergent/air, par exemple du type eau savonneuse.

20 Par matériau, on entend, au sens de la présente invention, la matière constituant les nanofibres du tissu fibreux.

De manière avantageuse, on utilise comme revêtement anti-adhérent un papier sulfurisé, par exemple le papier
25 sulfurisé commercialisé par l'enseigne Monoprix® sous la dénomination commerciale PAPIER CUISSON 8 METRES.

De manière avantageuse, la surface de la cible qui est orientée vers le cylindre est une face plane située à une distance L de la sortie (3a) du capillaire (3) comprise entre
30 5 cm et 15 cm, le capillaire étant soumis à une tension électrique U comprise entre 10 kV et 15 kV.

De préférence, cette surface plane de la cible est située à une distance L de la sortie (3a) du capillaire (3) qui est

de l'ordre de 10 cm, le capillaire étant soumis à une tension électrique U de l'ordre de 12 kV.

De manière avantageuse, le matériau constitutif du tissu est peut être un matériau polymère choisi dans le groupe
5 constitué des polymères suivants :

- polyacrylonitrile (PAN),
- polyfluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène (PVDF-HFP),
- Polyvinylpyrrolidone (PVP),
- 10 - alcool polyvinylique (PVA),
- polyoxyde d'éthylène (PEO), et
- polyfluorure de vinylidène (PVDF).

Outre les matériaux polymères précités, le peut également être avantageusement un matériau hybride polymère-
15 réseau inorganique, où le réseau inorganique peut-être, par exemple, SiO_2 (silice), TiO_2 (dioxyde de titane), Fe_2O_3 (oxyde de fer), sous forme de réseau amorphe ou de nanoparticules cristallisées.

D'autres avantages et particularités de la présente invention résulteront de la description qui va suivre, donnée
20 à titre d'exemple non limitatif et faite en référence aux exemples et aux figures annexées :

- la figure 1 représente une vue schématique en perspective latérale d'un dispositif d'extrusion électro-
25 assistée pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention ;
- la figure 2 représente schématiquement la formation du cône dit de Taylor à la sortie du capillaire du dispositif de la figure 1 (cf. partie 2a de la figure 2) et le comportement en compression et en extension de la membrane composite selon l'invention obtenue à l'issue de la mise en
30 œuvre du procédé selon l'invention à l'aide du dispositif de la figure 1 (cf. partie 2b de la figure 2) ;

- la figure 3 montre l'utilisation de la membrane composite selon l'invention en tant que circuit intelligent ;
- la figure 4 montre l'utilisation de la membrane composite selon l'invention en tant que membrane SLIPS.

5 Les caractéristiques techniques communes à ces figures sont désignées chacune par la même référence numérique dans les figures concernées.

Sur les figures 1 et 2, est représenté schématiquement en perspective latérale un dispositif d'extrusion électro-
10 assistée pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention. Le fonctionnement de ce dispositif est le suivant :

- on introduit dans un milieu solvant un matériau apte à être dissous par ce milieu solvant ; dans le cas d'un matériau polymère, on forme une solution 2 de polymère ;
- 15 - cette solution 2 est ensuite injectée, à un débit Q dans un capillaire 3 soumis à une tension électrique U comprise entre 1kV et 100 kV (cf. figure 1 et photographie A de la figure 2) ;
- on observe la formation, à la sortie 3a du
20 capillaire 3, d'une goutte 4 de solution 2 (cf. photographies A et B de la figure 2) ;
- cette goutte 4 est électriquement chargée, ce qui provoque sa déstabilisation sous forme d'un cône 5 (cf. photo B de la figure 2) ;
- 25 - puis, un cylindre liquide 6 (cf. photographie B de la figure 2) est éjecté en continu à partir du cône 5, vers une cible conductrice 7 de l'électricité (visible sur les figure 1 et les figures A et B de la figure 2a), qui est électriquement mise à la terre,
- 30 - lors de l'éjection du cylindre liquide 6, le solvant s'évapore, ce qui conduit à une instabilité tourbillonnante générant des nanofibres solides du matériau (cf. photographie A de la figure 2a) à un débit consistant en des milliers de

nanofibres par seconde), conduisant à la formation d'un matelas de nanofibres constituant le tissu fibreux 1 (cf. photo C de la figure 2a);

5 - puis, on collecte, sur une face 7a de la cible 7 orientée vers le cylindre 6, le tissu fibreux 1, la face 7a de la cible 7 étant, préalablement recouverte d'un revêtement anti-adhérent 7b tel que du papier sulfurisé ;

10 - puis, on mouille le tissu fibreux 1 ainsi obtenu (cf. photographie D de la figure 2) avec un liquide mouillant A (ici de l'eau), de manière à former une membrane mouillée.

15 - Enfin, on immerge la membrane mouillée ainsi obtenue dans un fluide B (ici de l'air), qui n'est pas miscible avec le liquide mouillant A, de manière à créer une interface A/B entre le liquide mouillant (A) et ledit fluide non miscible (B). On obtient une membrane composite 10 selon l'invention (cf. photographie E de la figure 2).

20 Les figures 1 et 2 montrent que la face 7a de la cible 7 sur laquelle on collecte les nanofibres / le tissu fibreux est une face plane. Mais, il est possible d'utiliser une cible qui ne soit pas plane, par exemple sous forme d'une sphère.

La photographie D de la figure 2 est une photographie montrant le comportement en compression du tissu fibreux non mouillé : on observe un fléchissement/flambage du tissu en compression.

25 La photographie E de la figure 2 montre le comportement en compression de la membrane composite 10 selon l'invention : on observe qu'une fois mouillée, la membrane s'auto-tend sous l'action d'une tension capillaire. Cette auto-tension rappelle celle d'un film de savon classique sur un cadre.

30 Sur les photographies D et E de la figure 2, X_0 correspond à la distance entre les deux extrémités de la membrane ($X_0 = 6$ cm pour les deux images).

La photographie F est une vue détaillée d'une partie de la membrane composite selon l'invention, montrant un excès de rides à l'intérieur du film liquide.

La figure 3 montre l'utilisation de la membrane composite selon l'invention en tant que circuit intelligent, et aussi en tant que circuit électronique étirable. En particulier, cette figure montre que la réponse électrique d'un tissu intelligent dépend de son état d'extension, tandis qu'un circuit électronique étirable se réfère à un tissu extensible pouvant transporter l'information électronique dans n'importe quel état d'extension. Pour de telles utilisations, la membrane composite selon l'invention ne subit pas de fatigue et par conséquent, des informations électroniques peuvent être réalisées à travers de nombreux cycles de compression.

La figure 4 montre l'utilisation de la membrane composite selon l'invention en tant que membrane SLIPS. Cette figure montre notamment que ces membranes sont interchangeable, remplaçables et adaptables à plusieurs surfaces. Ainsi, une membrane SLIPS selon l'invention en PVDF-HFP (tissu) avec une interface A/B de type huile de silicone/air ou huile de silicone/eau peut être fixée sur n'importe quel type de surface, elle s'adaptera à sa forme pour la couvrir de près. Il donne d'excellents résultats pour des surfaces autonettoyantes :

- sur la figure A, la membrane SLIPS selon l'invention est disposée sur une surface autonettoyante : une gouttelette d'eau tombant sur le verre ne s'y fixe pas. Grâce au revêtement SLIPS, elle commence à glisser à partir d'un angle de contact peu élevé, de l'ordre de 4° (barre d'échelle: 0.5 cm).

- sur la figure B, la membrane SLIPS selon l'invention est disposée sur une surface hydrophobe. Grâce à ce traitement

SLIPS, la goutte retombe sur la surface sans laisser de traces (barre d'échelle 1 cm)

5 - sur la figure C, la membrane SLIPS selon l'invention est disposée sur un hémisphère de verre traité avec cette membrane SLIPS selon l'invention ; les gouttelettes d'eau glissent sur le revêtement SLIPS alors qu'elles restent piégées sur un verre normal non traité.

10 - Il en est de même pour des parapluies de cocktail en papier représentés sur la figure D : les gouttelettes d'eau glissent si une membrane SLIPS selon l'invention a été disposée sur le parapluie.

Liste des références

- [1] G. Taylor. "*Disintegration of water drops in an electric field.*" Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 280(1382):383-397, 1964.
5
- [2] M.S. Wilm and M. Mann. "*Electrospray and Taylor-Cone theory, Dole's beam of macromolecules at last.*" International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes 136.2-3 (1994):
10 167-180.

REVENDEICATIONS

1. Membrane composite (10) comprenant un tissu (1) fibreux de nanofibres (11), l'épaisseur du tissu (1) étant comprise entre 10 nm et 50 μm , ledit tissu étant imprégné d'un liquide mouillant (A), ladite membrane composite (10) étant caractérisée :

en ce qu'elle (10) est immergée dans un deuxième fluide (B) non miscible avec le liquide mouillant (A), formant une interface A/B entre le liquide mouillant (A) et ledit fluide non miscible (B), et

en ce qu'elle (10) présente des dimensions adaptables variant entre 5% et 2000% de ses dimensions à l'état de repos en restant tendue.

15

2. Membrane composite selon la revendication 1, selon laquelle l'épaisseur dudit tissu fibreux (1) est comprise entre 500 nm et 30 μm , et de préférence entre 1 μm et 5 μm .

3. Membrane composite selon la revendication 2, selon laquelle lesdites nanofibres (11) du tissu fibreux (1) présentent un diamètre compris entre 100 nm et 500 nm, et de préférence de l'ordre de 200 nm.

4. Membrane hybride selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle ladite interface A/B est une interface huile/air, une interface huile/eau, ou une interface glycérol/air, ou une interface eau avec surfactant/air.

30

5. Utilisation de la membrane telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 comme organe apte

à développer une force mécanique en réaction à un stimulus extérieur, typiquement, un muscle artificiel.

5 6. Utilisation de la membrane telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 pour constituer un circuit électronique étirable (20).

10 7. Utilisation de la membrane telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 comme circuit intelligent.

15 8. Utilisation de la membrane telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 comme membrane SLIPS.

9. Procédé pour fabriquer une membrane composite telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant les étapes suivantes :

20 A. mise en solution (2), dans un milieu solvant, d'un matériau apte à être dissous par ledit milieu solvant ;

25 B. injection de ladite solution (2) à un débit Q dans un capillaire (3) de diamètre d_c soumis à une tension électrique U comprise entre 1kV et 100 kV, le diamètre d_c étant compris entre 0,5 mm et 2 mm, et de préférence de l'ordre de 1 mm ;

C. formation, à la sortie (3a) dudit capillaire (3), d'une goutte (4) de ladite solution, ladite goutte (4) étant électriquement chargée de manière à provoquer sa déstabilisation sous forme d'un cône (5) ;

30 D. éjection, à partir dudit cône (5), d'un cylindre liquide (6) vers une cible conductrice (7) de l'électricité, qui est électriquement mise à la terre ;

E. évaporation dudit solvant lors de l'éjection dudit cylindre liquide (6), conduisant à une instabilité tourbillonnante générant des nanofibres (11) solides du matériau ;

5 F. collecte, sur une face (7a) de ladite cible (7) orientée vers ledit cylindre (6), desdites nanofibres (11) solides pour former un matelas de nanofibres formant un tissu fibreux (1), ladite cible (7) étant, préalablement à l'étape B, recouverte d'un revêtement anti-adhérent (7b) ;

10 ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comporte en outre, à l'issue de l'étape F, une étape supplémentaire G de mouillage dudit tissu fibreux (1) avec un liquide mouillant (A) de manière à former une membrane mouillée, et

en ce qu'il comporte une étape d'immersion H de la
15 membrane mouillée ainsi obtenue dans un fluide (B) non miscible avec le liquide mouillant (A), de manière à créer une interface A/B entre le liquide mouillant (A) et ledit fluide non miscible (B) et ainsi former la membrane composite (10) selon l'invention.

20

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel ledit revêtement anti-adhérent (7b) est un papier sulfurisé.

25

11. Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, dans lequel :

- ladite surface face (7a) de la cible (7) est une face plane située à une distance L de la sortie (3a) dudit capillaire (3) qui est comprise entre 5 cm et 15 cm, et

30

- ledit capillaire est soumis à une tension électrique U comprise entre 10 kV et 15 kV.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel :

- ladite surface (7a) plane de la cible (7) est située à une distance L de la sortie (3a) dudit capillaire (3) qui est de l'ordre de 10 cm, et

- ledit capillaire est soumis à une tension électrique U de l'ordre de 12 kV.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans lequel ledit matériau constitutif du tissu (1) est un matériau polymère choisi dans le groupe constitué des polymères suivants :

- polyacrylonitrile (PAN),
- polyfluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène (PVDF-HFP)
- Polyvinylpyrrolidone (PVP),
- alcool polyvinylique (PVA),
- polyoxyde d'éthylène (PEO),
- polyfluorure de vinylidène (PVDF).

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans lequel ledit matériau constitutif du tissu (1) est un matériau hybride polymère-réseau inorganique, où le réseau inorganique peut-être, par exemple, SiO_2 (silice), TiO_2 (dioxyde de titane), Fe_2O_3 (oxyde de fer), sous forme de réseau amorphe ou de nanoparticules cristallisées.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, dans laquelle ladite interface A/B est une interface huile/air, une interface huile/eau, ou une interface glycérol/air, ou une interface eau avec surfactant/air.

1/2

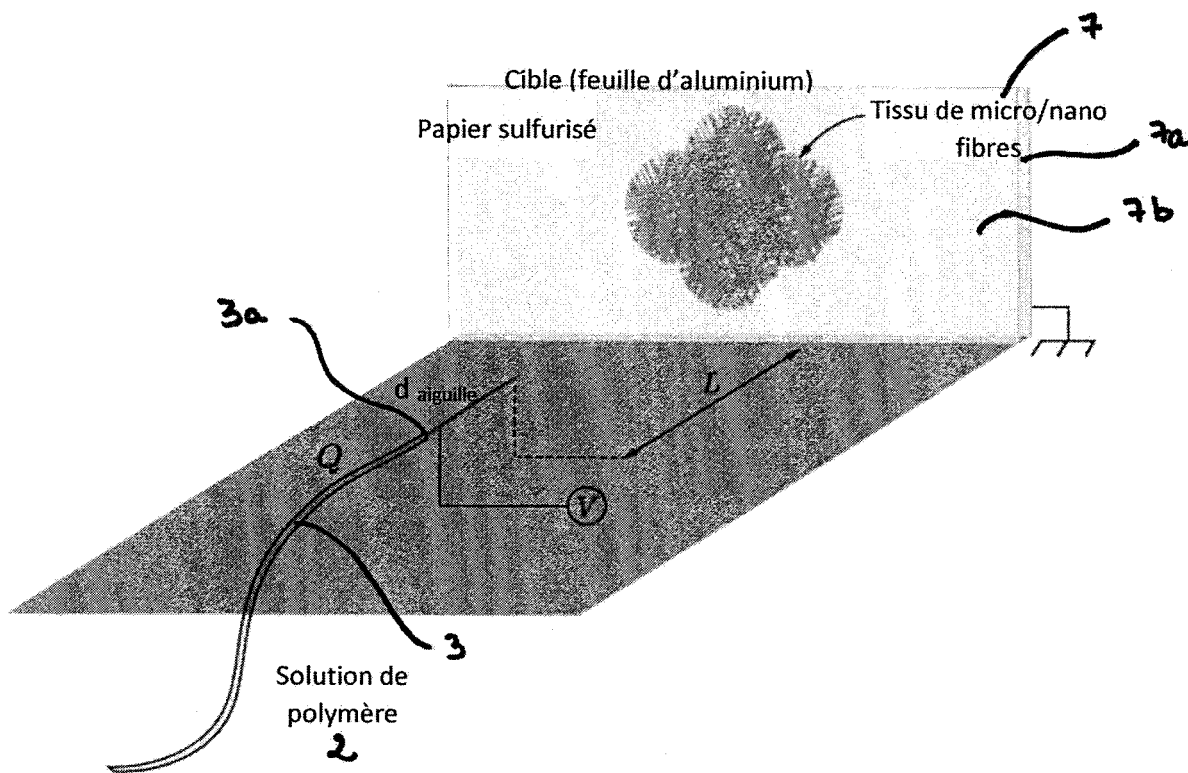


FIG. 1

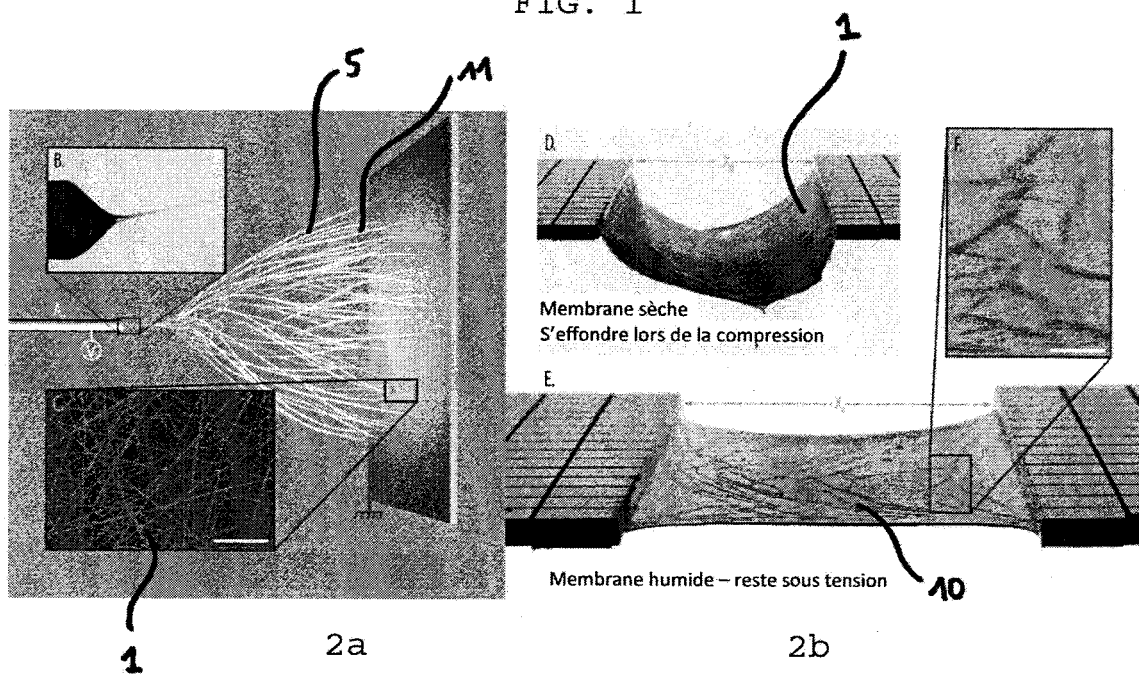


FIG. 2

2/2

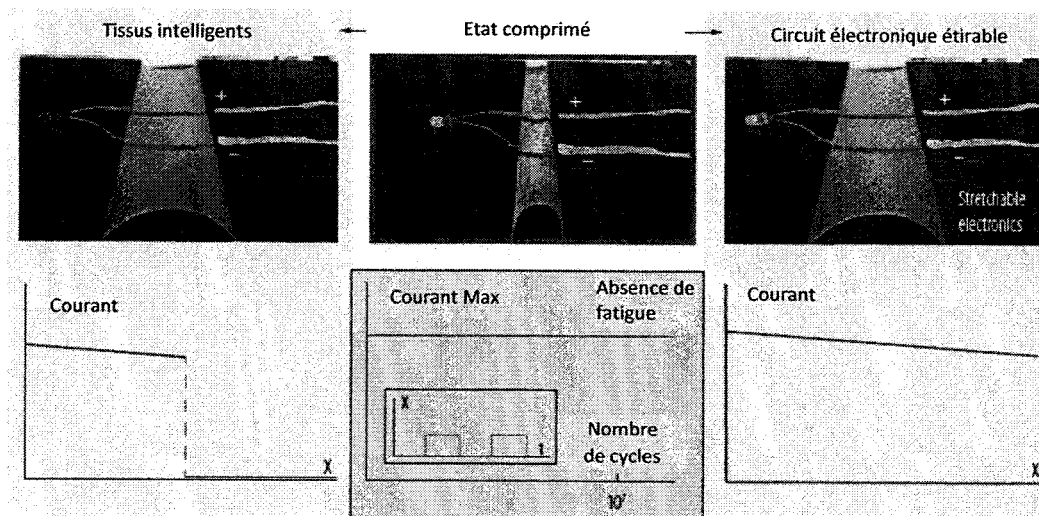


FIG. 3

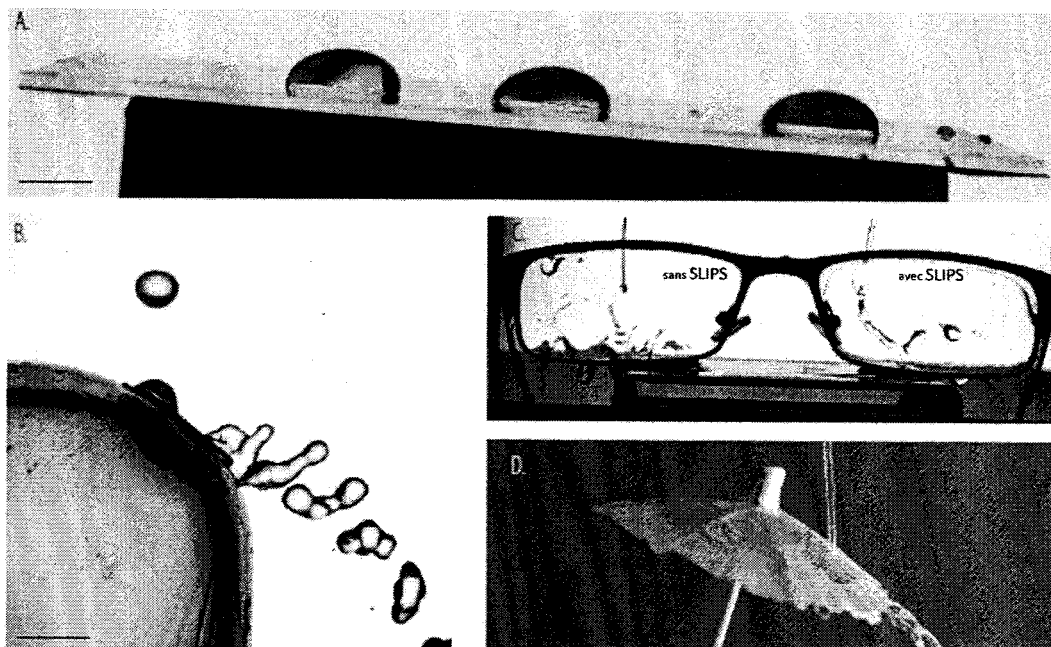


FIG. 4



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 837318
FR 1751950

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2017/030009 A1 (KIM SUNG JIN [KR] ET AL) 2 février 2017 (2017-02-02) * alinéas [0095] - [0096], [0100] - [0104], [0113] - [0114] * -----	1-15	D04H1/43 D04H1/4309 D04H1/4209
X	US 2016/359184 A1 (OH HEUNG RYUL [KR] ET AL) 8 décembre 2016 (2016-12-08) * alinéas [0010] - [0022]; figure 1 * -----	1-15	
X	WO 2011/149241 A2 (KOLON FASHION MATERIAL INC [KR]; KANG YUN KYUNG [KR]; OH HEUNG RYUL [K]) 1 décembre 2011 (2011-12-01) * alinéas [0011] - [0014]; figures 1-2 * -----	1-15	
A	WO 2009/018463 A2 (DONALDSON CO INC [US]; FERRER ISMAEL [US]; YANG CHUANFANG [US]) 5 février 2009 (2009-02-05) * page 7, ligne 9 - page 10, ligne 15 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			D04H D01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 septembre 2017		Mangin, Sophie	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1751950 FA 837318**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **22-09-2017**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2017030009	A1	02-02-2017	JP 2017510722 A	13-04-2017
			KR 20150101039 A	03-09-2015
			US 2017030009 A1	02-02-2017
			WO 2015130066 A1	03-09-2015

US 2016359184	A1	08-12-2016	JP 2017508896 A	30-03-2017
			KR 101451566 B1	22-10-2014
			US 2016359184 A1	08-12-2016
			WO 2015130061 A1	03-09-2015

WO 2011149241	A2	01-12-2011	CN 102892938 A	23-01-2013
			EP 2576880 A2	10-04-2013
			JP 5855093 B2	09-02-2016
			JP 2013536323 A	19-09-2013
			US 2013084515 A1	04-04-2013
			WO 2011149241 A2	01-12-2011

WO 2009018463	A2	05-02-2009	EP 2183414 A2	12-05-2010
			US 2009032475 A1	05-02-2009
			US 2015209691 A1	30-07-2015
			WO 2009018463 A2	05-02-2009
