

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 089 524**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **18 72582**

⑤1 Int Cl⁸ : **D 01 F 9/12 (2019.01), D 01 F 9/14, D 01 F 9/16**

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 PROCÉDÉ DE CARBONISATION PAR PLASMA D'UNE FIBRE PRÉCURSEUR DE FIBRE DE CARBONÉ ET DISPOSITIF POUR SA MISE EN ŒUVRE.

②2 Date de dépôt : 10.12.18.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 12.06.20 Bulletin 20/24.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 15.07.22 Bulletin 22/28.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *Institut de Recherche Technologique
Jules Verne Fondation —FR, CENTRE NATIONAL DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement
public FR et Université du Mans Etablissement public à
caractère scientifique, culturel et professionnel — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : ZAITSEV Andrii, PONCIN Fabienne et
MOISAN Sandy.

⑦3 Titulaire(s) : Institut de Recherche Technologique
Jules Verne Fondation, CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public,
Université du Mans Etablissement public à caractère
scientifique, culturel et professionnel.

⑦4 Mandataire(s) : IPSIDE.

FR 3 089 524 - B1



Description

Titre de l'invention : PROCÉDÉ DE CARBONISATION PAR PLASMA D'UNE FIBRE PRÉCURSEUR DE FIBRE DE CARBONE ET DISPOSITIF POUR SA MISE EN ŒUVRE

- [0001] La présente invention s'inscrit dans le domaine de la fabrication des fibres de carbone, en particulier par carbonisation de fibres à base de cellulose.
- [0002] Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de carbonisation en continu, par plasma assisté par résonance cyclotronique électronique, d'une fibre précurseur de fibre de carbone, ainsi qu'un dispositif de carbonisation en continu d'une fibre précurseur de fibre de carbone pour la mise en œuvre d'un tel procédé. L'invention concerne également une fibre de carbone obtenue par un procédé selon l'invention, et l'utilisation de cette fibre pour la fabrication d'un matériau composite.
- [0003] Les fibres de carbone sont utilisées dans de nombreux domaines, mettant à profit leurs propriétés mécaniques, électriques et thermiques particulièrement avantageuses et leur faible poids.
- [0004] La fabrication de fibres de carbone, notamment à partir de matières biosourcées renouvelables telles que la cellulose, afin de s'affranchir du problème de l'épuisement programmé des ressources fossiles, a en particulier fait l'objet de nombreuses recherches dans les dernières décennies.
- [0005] Actuellement, la carbonisation des précurseurs des fibres de carbone, en particulier des fibres à base de polyacrylonitrile (PAN), polyéthylène, rayon, lignine ou encore de cellulose, est réalisée par voie thermique. Une telle technologie, couramment qualifiée de pyrolyse, met en œuvre des fours à haute température. Elle présente cependant plusieurs inconvénients, notamment un caractère énergivore pour le maintien de la haute température dans les fours et une forte inertie thermique. Une telle technologie s'avère de ce fait onéreuse à mettre en œuvre. Elle est en outre associée à des temps de fabrication des fibres de carbone relativement longs, de plusieurs heures voire plusieurs dizaines d'heures.
- [0006] Afin de pallier ces inconvénients, il a été proposé par l'art antérieur de réaliser la carbonisation des précurseurs de fibres de carbone par traitement par plasma. La technologie plasma présente de nombreux avantages par rapport aux procédés de pyrolyse. Tout d'abord, elle n'est associée à aucune inertie thermique : le gaz plasmagène, qui est utilisé pour générer et maintenir le plasma, s'échauffe immédiatement à l'allumage du plasma et il revient à température ambiante juste après son extinction. La consommation de gaz est en outre nettement réduite. Cette technologie ne nécessite pas d'isolation thermique des réacteurs mis en œuvre, car seules les

surfaces en contact direct avec le plasma s'échauffent, et ce sur une zone assez réduite. Le reste du réacteur reste à température ambiante. La consommation d'énergie des procédés par plasma est également considérablement inférieure à celle nécessitée par la technique de pyrolyse.

- [0007] Des exemples de procédés de carbonisation par plasma de précurseurs de fibres de carbone proposés par l'art antérieur sont illustrés par le document US 6,372,192 ou encore le document US 9,745,671.
- [0008] Le document US 6,372,192 propose de réaliser la carbonisation de fibres de rayon ou de polyacrylonitrile, précurseurs de fibres de carbone, par la technologie de plasma et de radiation électromagnétique, en atmosphère dépourvue d'oxygène.
- [0009] Le document US 9,745,671 propose quant à lui de réaliser la carbonisation d'une fibre précurseur de fibre de carbone par entrainement de cette fibre successivement à travers plusieurs fours, dans l'un desquels la fibre est soumise à un plasma. L'énergie à laquelle la fibre y est exposée décroît graduellement dans le sens de défilement de la fibre.
- [0010] Cependant, si la cellulose est citée dans certains des documents de l'art antérieur décrivant la fabrication de fibres de carbone par plasma, parmi d'autres matériaux susceptibles de constituer le précurseur de fibre de carbone qui est soumis au traitement de carbonisation, aucun de ces documents ne décrit de procédé qui s'avère satisfaisant pour la carbonisation de fibres à base de cellulose. Les fibres à base de cellulose, qui sont particulièrement fragiles, présentent un risque élevé de rupture au cours de leur traitement.
- [0011] La présente invention s'inscrit dans ce domaine de la carbonisation en continu, par la technologie de plasma, de fibres précurseurs de fibres de carbone.
- [0012] Elle vise à remédier aux inconvénients des procédés proposés à cet effet par l'art antérieur, notamment aux inconvénients exposés ci-avant, en proposant un procédé qui permette de réaliser la carbonisation de fibres précurseurs de fibres de carbone par la technologie de plasma, qui s'applique de manière efficace à tous les types de fibres précurseurs, y compris aux fibres à base de cellulose.
- [0013] Des objectifs supplémentaires de l'invention sont que ce procédé puisse être mis en œuvre facilement et rapidement, au moyen d'un dispositif de conception et de fonctionnement simples, et à un coût réduit.
- [0014] L'invention vise également à ce que ce procédé présente une grande modularité, et qu'il permette de fabriquer facilement des fibres de carbone fonctionnalisées selon tout besoin spécifié.
- [0015] A l'origine de la présente invention, il a été découvert par les présents inventeurs qu'il est possible de traiter efficacement par un type de plasma particulier les fibres précurseurs de fibres de carbone tout en préservant leur intégrité au cours du

traitement, ceci en soumettant lesdites fibres, entraînées en défilement dans un réacteur de carbonisation, à des conditions de plasma particulières, qui peuvent avantageusement être contrôlées de manière très précise. La mise en œuvre d'un tel procédé permet avantageusement de traiter tout type de fibre, y compris les fibres à base de cellulose, pour obtenir des fibres de carbone de bonne homogénéité et propriétés mécaniques tout à fait satisfaisantes. Elle permet en outre une très grande adaptabilité pour la fonctionnalisation des fibres.

[0016] Ainsi, selon un premier aspect, il est proposé selon la présente invention un procédé de carbonisation en continu d'une fibre précurseur de fibre de carbone, par plasma assisté par micro-ondes, et plus particulièrement par résonance cyclotronique électronique. Ce procédé comprend :

- dans un réacteur comportant une pluralité de compartiments séparés les uns des autres par des parois percées chacune d'un orifice traversant pour le passage de ladite fibre, chacun des compartiments étant configuré pour maintenir en son intérieur une atmosphère contrôlée, la formation dans chacun des compartiments, indépendamment des autres compartiments, d'une atmosphère d'un gaz plasmagène de pression contrôlée,

- la génération d'un plasma par résonance cyclotronique électronique dans chacun des compartiments, par au moins une paire de sources aptes à générer un plasma par résonance cyclotronique électronique, qui sont disposées dans ce compartiment et alimentées en énergie micro-ondes, l'alimentation des sources en énergie micro-ondes étant réglable de manière autonome dans au moins certains des compartiments par rapport à d'autres, de préférence dans chacun des compartiments par rapport aux autres,

- et l'entraînement de la fibre en défilement en continu dans le réacteur, successivement à travers chacun des compartiments, depuis un premier compartiment d'entrée de la fibre dans le réacteur jusqu'à un dernier compartiment de sortie de la fibre hors du réacteur, selon un trajet prédéterminé au cours duquel la fibre est successivement exposée aux plasmas générés dans chacun des compartiments,

la pression appliquée dans le dernier compartiment du réacteur étant inférieure à la pression appliquée dans le premier compartiment du réacteur.

[0017] Le terme plasma est utilisé dans la présente description de manière classique en elle-même, pour désigner un fluide composé de molécules gazeuses électriquement neutres, d'ions positifs et d'électrons.

[0018] Les sources aptes à générer un plasma par résonance cyclotronique électronique (RCE) mises en œuvre selon l'invention peuvent être de tout type classique en lui-même. Ces sources sont notamment des sources multi-dipolaires.

[0019] Les sources multi-dipolaires permettent, de manière classique, de produire, en

présence d'un gaz plasmagène, un plasma par couplage à la résonance cyclotronique électronique (dit plasma RCE). Elles sont typiquement constituées chacune d'un aimant permanent, qui est notamment cylindrique, qui est à aimantation axiale, qui forme un dipôle magnétique et qui est disposé à l'extrémité d'une structure coaxiale d'amenée des micro-ondes. Cet aimant est capable de délivrer une intensité de champ magnétique au moins égale à celle requise pour la résonance cyclotronique électronique. Lorsque les sources multi-dipolaires sont alimentées en énergie micro-ondes, les électrons rapides, qui sont accélérés dans les zones de résonance cyclotronique électronique par le champ électrique micro-ondes, s'enroulent autour des lignes de champ qui joignent les deux pôles opposés des aimants permanents. Ils oscillent et dérivent autour de l'aimant. Le plasma, qui est produit par collisions inélastiques des électrons rapides sur les atomes et molécules, diffuse hors de la zone de production sous l'effet des gradients de densité et du champ électrique de charge d'espace.

- [0020] Dans la présente description, par mesure de commodité, on décrira plus particulièrement l'invention en référence aux sources multi-dipolaires en tant que sources aptes à générer un plasma par résonance cyclotronique électronique, étant entendu que l'invention est applicable de manière similaire à tout autre type de sources aptes à générer un plasma par résonance cyclotronique électronique.
- [0021] Les plasmas générés par résonance cyclotronique électronique, notamment par des sources multi-dipolaires, présentent de nombreux avantages, en particulier une simplicité de construction des sources élémentaires, une grande souplesse en termes de conditions opératoires du procédé et de configuration du dispositif mis en œuvre, une décroissance rapide du champ magnétique et une bonne fiabilité.
- [0022] Dans le contexte particulier de la présente invention, cette technologie permet en outre avantageusement de générer dans les compartiments du réacteur un plasma délivrant une énergie particulièrement importante, celle-ci pouvant en outre être parfaitement contrôlée. Bien que ce plasma soit très dense et énergétique, la température à laquelle est soumise la fibre qui y est exposée reste avantageusement faible, notamment en comparaison de la technique de pyrolyse de l'art antérieur. Le volume de plasma généré est en outre facilement contrôlable, par le nombre de sources élémentaires utilisées, et il peut être aussi important que souhaité.
- [0023] La mise en œuvre de la technologie particulière de plasma par résonance cyclotronique électronique pour la carbonisation de fibres précurseurs de fibres de carbone permet avantageusement de réaliser la carbonisation de manière particulièrement efficace, et qui plus est sans porter atteinte à l'intégrité de la fibre, ceci y compris lorsque la fibre est fragile, par exemple lorsqu'elle est formée à base de cellulose. Le procédé de carbonisation selon l'invention permet notamment de soumettre la fibre à un plasma de forte intensité localisée et parfaitement contrôlable. Il a notamment été

découvert par les présents inventeurs que de manière tout à fait surprenante, l'association de cette technologie de plasma particulière à une diminution de la pression de gaz plasmagène à laquelle la fibre est exposée durant son parcours dans le réacteur, assure une très bonne homogénéité de structure de la fibre de carbone finalement obtenue. Il a en outre été découvert par les présents inventeurs, de manière plus surprenante encore, que le procédé selon l'invention fonctionne de manière performante avec tous types de gaz plasmagène, y compris les gaz comportant des teneurs élevées en oxygène, contrairement aux procédés de carbonisation de fibres par plasma proposés par l'art antérieur. Ceci donne très avantageusement accès à une grande palette de possibilités de fonctionnalisation de la fibre lors de sa carbonisation.

[0024] Le procédé selon l'invention permet ainsi avantageusement de réaliser la carbonisation en continu d'une fibre précurseur de fibre de carbone, en entraînant cette fibre en défilement à travers les compartiments successifs du réacteur. Dans chacun de ces compartiments, la fibre peut être soumise à un plasma de type RCE direct et focalisé, par opposition à un plasma de diffusion. Lors de ce traitement, des produits de dégradation à l'état gazeux sont libérés de la fibre. Ces produits permettent avantageusement d'alimenter le plasma, avant d'être extraits du compartiment.

[0025] De manière générale, les conditions opératoires appliquées dans les différents compartiments successivement traversés par la fibre, en particulier la pression et les caractéristiques de l'énergie micro-ondes alimentant les sources multi-dipolaires dans chaque compartiment, sont de préférence choisies pour que la fibre soit soumise à un plasma d'intensité croissante dans son sens de défilement dans le réacteur, cette croissance se produisant préférentiellement par paliers. La carbonisation de la fibre précurseur se déroule ainsi avantageusement de manière progressive au cours du parcours de la fibre dans le réacteur. En évitant un échauffement trop rapide de la fibre dans le réacteur, les risques de rupture de la fibre lors de la carbonisation sont plus encore diminués.

[0026] La variation par paliers de l'énergie de plasma à laquelle la fibre est soumise selon l'invention assure en outre que l'évaporation des produits de dégradation de la fibre se produise de façon non brutale, et elle favorise la formation des plans graphitiques, améliorant par là-même les propriétés de la fibre de carbone formée.

[0027] Il entre dans les compétences de l'homme du métier de choisir le nombre, la durée et l'amplitude de chacun des paliers d'intensité de plasma en fonction du type particulier de fibre précurseur à traiter, et du ou des gaz plasmagène(s) mis en œuvre.

[0028] Le procédé selon l'invention peut en outre répondre à l'une ou plusieurs des caractéristiques décrites ci-après, mises en œuvre isolément ou en chacune de leurs combinaisons techniquement opérantes.

[0029] Le gaz plasmagène utilisé selon l'invention est préférentiellement, mais non néces-

sairement, le même dans chacun des compartiments du réacteur. Il peut ainsi être identique dans tous les compartiments du réacteur ; ou bien des gaz plasmagènes différents peuvent être mis en œuvre dans différents compartiments du réacteur. Une telle configuration permet avantageusement une grande adaptabilité et un bon contrôle de la fonctionnalisation éventuelle des fibres de carbone au cours de leur formation.

[0030] Le gaz plasmagène est notamment choisi dans le groupe constitué du diazote, de l'argon, de l'hélium, du dihydrogène et du dioxyde de carbone, ou l'un quelconque de leurs mélanges. Il a en outre avantageusement été constaté par les présents inventeurs que le procédé selon l'invention peut, avec le même succès concernant les propriétés mécaniques de la fibre de carbone formée, mettre en œuvre en tant que gaz plasmagène un gaz contenant du dioxygène, et même l'air ou le dioxygène eux-mêmes, seuls ou en mélange avec un quelconque autre gaz plasmagène. La mise en œuvre d'air en tant que gaz plasmagène facilite notamment de manière importante la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

[0031] L'application de la pression souhaitée dans chaque compartiment du réacteur peut être réalisée de toute manière classique en elle-même. Le contrôle de la pression est par exemple réalisé par ajustement du débit de circulation du gaz plasmagène dans le compartiment. Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, le procédé comprend une étape préalable de mise sous pression réduite de chacun des compartiments du réacteur.

[0032] Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, la pression appliquée dans les compartiments du réacteur est décroissante par paliers entre le premier compartiment et le dernier compartiment. Une telle caractéristique participe avantageusement à maîtriser l'échauffement auquel la fibre est soumise lors de sa circulation dans le réacteur, cet échauffement devenant progressivement plus important au fur et à mesure de la progression de la fibre dans le réacteur et de la progression de son état de carbonisation. La pression est de préférence inférieure à 10^{-2} mbar dans le premier compartiment, d'entrée de la fibre dans le réacteur. Elle est en outre préférentiellement inférieure ou égale à 10^{-4} mbar dans le dernier compartiment. De telles conditions assurent avantageusement les meilleures propriétés mécaniques de la fibre de carbone obtenue.

[0033] Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, dans au moins certains des compartiments du réacteur, les sources sont alimentées en énergie micro-ondes en onde continue et la puissance de cette énergie micro-ondes augmente dans le sens de défilement de la fibre dans les compartiments, et/ou dans au moins certains des compartiments les sources sont alimentées en énergie micro-ondes en onde pulsée dont la fréquence de pulsations diminue dans le sens de défilement de la fibre dans les compartiments. Dans le régime en onde pulsée, la puissance de l'énergie micro-ondes est

alors de préférence constante ou elle augmente suivant le sens de défilement de la fibre dans le réacteur.

- [0034] Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, la puissance et/ou la fréquence de pulsations des micro-ondes sont réglées pour chaque compartiment de telle sorte que la puissance augmente entre le premier compartiment et le dernier compartiment du réacteur et/ou la fréquence de pulsations diminue entre le premier compartiment et le dernier compartiment du réacteur.
- [0035] Ces variations de la puissance et/ou de la fréquence de pulsations de l'énergie alimentant les sources dipolaires peuvent concerner certains compartiments seulement, ou tous les compartiments du réacteur. Elles peuvent s'appliquer entre des compartiments successifs, et/ou au sein d'un même compartiment, entre deux paires de sources disposées successivement le long du trajet de la fibre dans le compartiment. Selon l'invention, les sources au sein d'un même compartiment peuvent ainsi être alimentées indépendamment les unes des autres, notamment par des puissances différentes d'énergie micro-ondes.
- [0036] Comme indiqué ci-dessus, ces variations sont de préférence appliquées par paliers.
- [0037] Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, dans l'ensemble des compartiments du réacteur, les sources sont alimentées en énergie micro-ondes en onde continue et la puissance de cette énergie micro-ondes diminue dans le sens de défilement de la fibre dans les compartiments.
- [0038] La fibre entraînée en défilement dans le réacteur est de préférence mise sous tension. Tout moyen de mise sous tension classique en lui-même peut être utilisé à cet effet. En particulier, la mise sous tension de la fibre peut par exemple être réalisée en utilisant un tambour de débobinage de la fibre précurseur initiale et un tambour d'embobinage de la fibre de carbone obtenue, de vitesses de rotation différentes et/ou de diamètres différents.
- [0039] Le temps de séjour de la fibre dans chaque compartiment est préférentiellement choisi pour être suffisamment long pour assurer que la désorption par la fibre des produits de dégradation générés lors de la carbonisation dans le compartiment soit maximale, par rapport à ce qui peut être désorbé de la fibre dans les conditions particulières appliquées dans ce compartiment. Pour le déterminer, l'homme du métier peut notamment mettre en œuvre les conditions opératoires du plasma sur une fibre en conditions statiques dans le compartiment, et évaluer le temps nécessaire pour obtenir une désorption maximale, par la fibre, des produits de dégradation (tels que le dioxyde de carbone, l'eau, etc.). A cet effet, l'homme du métier pourra notamment mesurer la variation de pression dans le compartiment : à partir de la valeur initiale de pression appliquée dans le compartiment, au fur et à mesure de la carbonisation de la fibre il observera une augmentation de la pression, due à la désorption des produits de dé-

gradation ; les produits de dégradation étant évacués du compartiment consécutivement à leur libération, le retour à la valeur de pression initiale signifiera que la désorption des produits de dégradation a atteint son niveau maximal pour ce compartiment, plus aucun produit n'étant libéré par la fibre. Le temps associé de séjour de la fibre dans le compartiment pourra ainsi facilement être déterminé.

- [0040] Pour transposer ce résultat à des conditions dans lesquelles la fibre est entraînée en défilement dans le réacteur, il entre en outre dans les compétences de l'homme du métier de savoir régler la vitesse de défilement de la fibre dans le compartiment, en fonction de la longueur du parcours de la fibre dans ce compartiment, pour obtenir le temps de séjour souhaité de la fibre dans le compartiment.
- [0041] La fibre précurseur de fibre de carbone à laquelle est appliqué le procédé selon l'invention peut être de tout type, notamment être formée à base de polyacrylonitrile, polyéthylène, rayon ou lignine.
- [0042] Elle est de préférence formée à base de cellulose.
- [0043] La cellulose est un biopolymère à forte teneur en carbone, qui est le principal constituant de la paroi des cellules végétales, et dont on estime qu'il constitue 35 à 50 % de la biomasse terrestre. Sa valorisation, notamment pour la fabrication de fibres de carbone, présente ainsi un très fort intérêt.
- [0044] La fibre de cellulose à laquelle est appliqué le procédé selon l'invention peut avoir été obtenue de toute manière, à partir de tout type de cellulose. La cellulose peut notamment avoir été mise en forme par filage, pour former des fibres de cellulose du type viscose ou du type Lyocell, ces types de fibres de cellulose étant bien connus de l'homme du métier.
- [0045] La fibre précurseur de fibre de carbone peut avoir été préparée par un procédé prévoyant l'addition au matériau principal, préalablement au filage ou lors du filage, d'un ou plusieurs additifs classiques en eux-mêmes.
- [0046] Préférentiellement, la fibre précurseur de fibre de carbone contient des charges carbonées de taille nanométrique, ceci de préférence dans une concentration comprise entre 0,001 et 5 % en poids par rapport au poids total de la fibre, notamment comprise entre 0,01 et 1 % en poids par rapport au poids total de la fibre. Une telle caractéristique confère à la fibre précurseur de fibre de carbone une meilleure résistance à la rupture pendant la mise en œuvre du procédé de carbonisation selon l'invention.
- [0047] On entend dans la présente description, par « charge carbonée de taille nanométrique », une charge comprenant un élément du groupe formé des nanotubes de carbone, des nanofibres de carbone, du graphène, des fullerènes et du noir de carbone, ou tout mélange de tels éléments. De préférence, les charges carbonées de taille nanométrique, également nommées nanocharges carbonées dans la présente description, qui sont intégrées dans la fibre précurseur de fibre de carbone, sont des nanotubes de

carbone, seuls ou en mélange avec du graphène. Des nanotubes de carbone sont par exemple commercialisés par la société ARKEMA sous le nom Graphistrength®.

- [0048] Les nanocharges carbonées selon la présente invention présentent une plus petite dimension comprise entre 0,1 à 200 nm, de préférence entre 0,1 et 160 nm, et préférentiellement entre 0,1 et 50 nm. Cette dimension peut par exemple être mesurée par diffusion de la lumière.
- [0049] On entend par « graphène », selon la présente invention, un feuillet de graphite plan, isolé et individualisé, mais aussi, par extension, un assemblage comprenant entre un et quelques dizaines de feuillets et présentant une structure plane ou plus ou moins ondulée. Cette définition englobe ainsi les FLG (pour l'anglais Few Layer Graphene, c'est-à-dire du graphène faiblement empilé), les NGP (pour l'anglais Nanosized Graphene Plates, c'est-à-dire des plaques de graphène de dimension nanométrique), les CNS (pour l'anglais Carbon NanoSheets, c'est-à-dire des nano-feuillets de graphène), les GNR (pour l'anglais Graphene NanoRibbons, c'est-à-dire des nano-rubans de graphène). Elle exclut en revanche les nanotubes et nanofibres de carbone, qui sont respectivement constitués de l'enroulement d'un ou plusieurs feuillets de graphène de manière coaxiale et de l'empilement turbostratique de ces feuillets.
- [0050] Comme exposé ci-avant, le plasma généré dans les compartiments du réacteur selon l'invention peut aussi bien être de type continu que de type pulsé.
- [0051] Dans des variantes de l'invention, le plasma est de type continu dans l'ensemble des compartiments du réacteur. Ainsi, l'ensemble des sources, aptes à générer un plasma par résonance cyclotronique électronique, du réacteur sont alimentées en énergie micro-ondes en onde continue à une fréquence d'excitation comprise entre 500 MHz et 300 GHz et à une puissance comprise entre 10 W et 10 kW par paire de sources, cette puissance croissant par paliers entre le premier compartiment du réacteur, d'entrée de la fibre dans le réacteur, et le dernier compartiment du réacteur, de sortie de la fibre hors du réacteur, si bien que l'énergie du plasma délivrée croît également par paliers.
- [0052] Une tel mode continu offre notamment l'avantage de nécessiter un appareillage simple, et il évite en particulier de devoir utiliser un générateur d'impulsions.
- [0053] Le mode pulsé permet quant à lui une plus grande adaptabilité pour le contrôle du plasma généré dans chaque compartiment.
- [0054] Dans des variantes différentes de l'invention, il est généré dans le réacteur une séquence de plasma pulsé puis plasma continu. Alors, selon l'invention, les sources aptes à générer un plasma par résonance cyclotronique électronique sont alimentées en énergie micro-ondes :
- dans le premier compartiment du réacteur et au moins le compartiment adjacent, en onde pulsée à une fréquence d'excitation comprise entre 500 MHz et 300 GHz, à une première puissance comprise entre 10 W et 10 kW et à une fréquence de pulsations

comprise entre 0,1 Hz et 100 MHz, avec un rapport cyclique de préférence compris entre 5 et 90 % ; la fréquence de pulsations décroissant, de préférence par paliers, depuis le premier compartiment ;

- au moins dans le dernier compartiment du réacteur, en onde continue à une fréquence d'excitation comprise entre 500 MHz et 300 GHz et à une puissance supérieure ou égale à la première puissance.

- [0055] Lors de la phase en plasma pulsé, la puissance d'alimentation des sources multi-dipolaires en énergie micro-ondes peut aussi bien être inférieure à 100 W par paire de sources, que comprise entre 100 et 200 W par paire de sources ou encore supérieure à 200 W par paire de sources.
- [0056] Le procédé selon l'invention comprend préférentiellement une étape finale de traitement de la fibre, dans le dernier ou les derniers compartiments, en plasma continu à une pression inférieure ou égale à 10^{-4} mbar et une puissance supérieure à 200 W par paire de sources. Cette étape finale, au cours de laquelle la température et l'énergie du plasma sont maximales, conduit avantageusement à une perte de masse finale de la fibre qui amène la perte de masse totale, entre la fibre précurseur initiale et la fibre de carbone finalement obtenue, à une valeur supérieure à 70 %.
- [0057] Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, dans chacun des compartiments, le trajet d'entraînement de la fibre en défilement se situe entre deux sources, et de préférence à équidistance de ces sources.
- [0058] Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, une pluralité de paires de sources aptes à générer un plasma par résonance cyclotronique électronique sont disposées dans chacun des compartiments du réacteur, ces paires de sources étant distribuées le long du trajet de la fibre dans ce compartiment du réacteur. Les paires de sources disposées dans un même compartiment peuvent être alimentées en énergie micro-ondes par un même générateur, selon les mêmes paramètres, ou indépendamment les unes des autres, par des générateurs différents.
- [0059] Le procédé selon l'invention permet notamment de former, à partir d'une fibre de cellulose, une fibre de carbone présentant de bonnes propriétés mécaniques. Son diamètre peut par exemple être d'environ 15 μm . Cette fibre de carbone peut avantageusement être obtenue à bas coût, d'une part en raison du faible coût de la fibre à base de cellulose initiale, et d'autre part du faible besoin en énergie du procédé selon l'invention.
- [0060] Le procédé selon l'invention peut comporter une étape finale de graphitisation de la fibre de carbone qu'il a permis de former, dans un ou plusieurs derniers compartiments du réacteur, dans lesquels l'énergie du plasma est alors fixée à des valeurs encore supérieures.
- [0061] Le procédé de carbonisation selon l'invention peut réaliser la carbonisation si-

multanée d'une pluralité de fibres précurseurs de fibres de carbone, dans le même réacteur.

[0062] Ainsi, dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, une pluralité de fibres précurseurs de fibres de carbone sont soumises simultanément au procédé selon l'invention dans le même réacteur, les parois séparant les compartiments du réacteur étant alors percées chacune de plusieurs orifices traversants chacun pour le passage d'une des fibres, et chacune des fibres étant entraînée en défilement en continu dans le réacteur, successivement à travers chacun des compartiments du réacteur, depuis le premier compartiment d'entrée des fibres dans le réacteur jusqu'au dernier compartiment de sortie des fibres hors du réacteur, chacune selon un trajet prédéterminé. Une pluralité de paires de sources aptes à générer un plasma par résonance cyclotronique électronique sont disposées dans chacun des compartiments, de telle sorte que pour chaque trajet d'une fibre dans chaque compartiment, au moins deux sources sont disposées de part et d'autre de ce trajet, et de préférence à équidistance de ce dernier.

[0063] Selon un autre aspect, l'invention concerne un dispositif de carbonisation pour la mise en œuvre d'un procédé de carbonisation en continu d'une fibre précurseur de fibre de carbone selon l'invention. Ce dispositif comporte :

- un réacteur comportant une pluralité de compartiments séparés les uns des autres par des parois percées chacune d'un orifice traversant pour le passage de la fibre, chacun des compartiments étant configuré pour maintenir en son intérieur une atmosphère contrôlée,

- un système de formation dans chacun des compartiments, indépendamment des autres, d'une atmosphère d'un gaz plasmagène de pression contrôlée,

- dans chaque compartiment, au moins une paire de sources aptes à générer un plasma par résonance cyclotronique électronique dans le compartiment en présence du gaz plasmagène, notamment une paire de sources multi-dipolaires,

- un système d'alimentation de chaque paire de sources en énergie micro-ondes, à une puissance et/ou une fréquence de pulsations réglables de manière autonome dans au moins certains des compartiments par rapport à d'autres, de préférence dans tous les compartiments les uns par rapport aux autres, c'est-à-dire dans chaque compartiment indépendamment des autres,

- et un système d'entraînement de la fibre en défilement en continu dans le réacteur, successivement à travers chacun des compartiments, depuis un premier compartiment d'entrée de la fibre dans le réacteur jusqu'à un dernier compartiment de sortie de la fibre hors du réacteur, selon un trajet prédéterminé.

[0064] Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, les différents compartiments du réacteur sont successivement contigus et ils ne sont séparés d'aucun espace / intervalle dans lequel la fibre en défilement ne peut pas être soumise à un

plasma, hormis bien sûr dans l'épaisseur de la paroi séparant les deux compartiments contigus.

- [0065] Le réacteur du dispositif selon l'invention peut comporter tout nombre de compartiments. Préférentiellement, ces compartiments sont alignés les uns à la suite des autres de manière coaxiale. Le nombre de compartiments du réacteur du dispositif selon l'invention est par exemple compris entre 4 et 15.
- [0066] Le système de formation, dans chacun des compartiments du réacteur du dispositif selon l'invention, d'une atmosphère d'un gaz plasmagène de pression contrôlée, est classique en lui-même. Il comprend notamment un conduit d'entrée de gaz dans le compartiment, un conduit de sortie de gaz hors du compartiment et un système de circulation d'un gaz plasmagène entre ces deux conduits, dans le compartiment, à un débit contrôlé.
- [0067] Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, le système d'entraînement de la fibre en défilement en continu dans le réacteur est configuré pour entraîner la fibre en défilement selon un trajet tel que dans chacun des compartiments, le trajet de la fibre se situe entre deux sources, et de préférence à équidistance de ces sources.
- [0068] Le trajet de la fibre se situe notamment à une distance comprise entre 5 et 50 mm, par exemple d'environ 10 mm, de chaque source qui lui est associée.
- [0069] Chaque compartiment du réacteur du dispositif selon l'invention peut être associé à tout nombre de paires de sources multi-dipolaires, ces paires de sources pouvant être alimentées en énergie micro-ondes collectivement, par un générateur unique, ou séparément. Des paires de sources d'un même compartiment peuvent en outre être alimentées par une énergie micro-ondes de même puissance et le cas échéant même fréquence de pulsations, ou à des puissances et/ou fréquences de pulsation différentes.
- [0070] Dans chaque compartiment, les sources multi-dipolaires peuvent être distribuées suivant un réseau bidimensionnel ou multidimensionnel.
- [0071] Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, une pluralité de paires de sources aptes à générer un plasma par résonance cyclotronique électronique sont disposées dans chacun des compartiments, ces paires de sources étant distribuées le long du trajet de la fibre dans le réacteur.
- [0072] Plus généralement, dans chaque compartiment, les sources multi-dipolaires sont préférentiellement arrangées selon une matrice $M \times N$, où M et N sont des nombres entiers positifs, M représentant le nombre de sources multi-dipolaires disposées dans le compartiment selon un axe perpendiculaire à la direction de défilement de la fibre, et N représentant le nombre de sources multi-dipolaires disposées dans le compartiment selon un axe parallèle à la direction de défilement de la fibre.
- [0073] Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, le dispositif de carbonisation est configuré pour assurer la carbonisation simultanée de plusieurs fibres pré-

courseurs de fibres de carbone.

[0074] Plus particulièrement :

- les parois séparant les compartiments sont percées chacune de plusieurs orifices traversants chacun pour le passage d'une des fibres,

- le système d'entraînement est configuré pour entraîner simultanément une pluralité de fibres en défilement en continu dans le réacteur, successivement à travers chacun des compartiments, depuis le premier compartiment d'entrée des fibres dans le réacteur jusqu'au dernier compartiment de sortie des fibres hors du réacteur, chacune selon un trajet prédéterminé,

- une pluralité de paires de sources aptes à générer un plasma par résonance cyclotronique électronique sont disposées dans chacun des compartiments,

- et dans chaque compartiment, pour chaque trajet d'une fibre, au moins deux sources sont disposées de part et d'autre du trajet de la fibre, de préférence à équidistance de ce trajet.

[0075] Le dispositif selon l'invention présente de nombreux avantages, notamment celui de permettre de contrôler finement les conditions de traitement des fibres précurseurs de fibres de carbone, telles que la pression, la puissance de l'énergie micro-ondes et sa fréquence de pulsations, le temps de séjour dans le compartiment, la nature de l'atmosphère dans le compartiment, et ce dans chacun des compartiments du réacteur. Il permet en particulier de contrôler finement, indépendamment dans chaque compartiment, l'atmosphère qui y est présente, y compris la nature du gaz plasmagène et la pression dans le compartiment, et l'énergie du plasma qui y est générée. Ceci permet de carboniser efficacement, sans les rompre, tous types de fibres précurseurs de fibres de carbone, y compris celles qui sont constituées en matériau sensible tel que la cellulose. Le dispositif selon l'invention peut facilement être dimensionné, notamment en ajustant le nombre de compartiments dans le réacteur et le nombre de sources multipolaires qui y sont contenues, pour s'adapter à chaque matériau particulier et obtenir la vitesse de carbonisation souhaitée. Les adaptations nécessaires pour le passage d'un matériau précurseur à un autre et/ou d'un gaz plasmagène à un autre peuvent être réalisées très rapidement et facilement.

[0076] Un autre aspect de la présente invention concerne une fibre de carbone obtenue par un procédé selon l'invention.

[0077] Un aspect supplémentaire de l'invention concerne l'utilisation d'une fibre de carbone selon l'invention pour la fabrication d'un matériau composite, selon laquelle la fibre de carbone est incluse dans une matrice de résine organique polymère. Préférentiellement, une pluralité de fibres de carbone selon l'invention sont distribuées dans la matrice polymère.

[0078] Un matériau composite est défini dans la présente description de manière classique

en elle-même, c'est-à-dire comme constitué par l'assemblage de plusieurs matériaux ou composants élémentaires différents liés entre eux, plus particulièrement de fibres mécaniquement résistantes distribuées dans une matrice de résine organique polymère. Le terme résine définit ici un composé polymère, pouvant être du type thermoplastique ou thermodurcissable, qui joue le rôle d'une colle structurale dans laquelle les fibres sont dispersées de manière plus ou moins organisée.

- [0079] Au sein du matériau composite, les fibres de carbone selon l'invention peuvent être agencées en tissus de différents grammages et tissages, par exemple en taffetas, sergé, satin, etc., utilisés seuls ou en associations, ou en non-tissés, dans lesquels les fibres sont toutes orientées dans la même direction.
- [0080] Toute résine organique polymère classique en elle-même peut être utilisée dans le cadre de la présente invention, que ce soit une résine du type thermodurcissable, par exemple une résine époxy ou une résine phénolique, ou un mélange de telles résines ; ou une résine du type thermoplastique, par exemple une résine polyamide ou une résine acrylique, ou un mélange de telles résines.
- [0081] Le matériau composite formé selon l'invention tire avantageusement profit du bas coût et des bonnes propriétés mécaniques des fibres de carbone selon l'invention.
- [0082] Un tel matériau composite est par exemple particulièrement bien adapté pour une mise en œuvre dans les domaines de l'automobile, de l'aéronautique, du naval, des structures pour la production d'énergie, par exemple des éoliennes, ou pour la fabrication d'articles de sport tels que les bicyclettes, cannes à pêche, raquettes de tennis, etc.
- [0083] Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lumière des exemples de mise en œuvre ci-après, fournis à simple titre illustratif et nullement limitatifs de l'invention, avec l'appui des figures 1 à 5, dans lesquelles :
- [0084] [fig.1] La figure 1 représente une vue en coupe selon un plan longitudinal d'un dispositif de carbonisation selon un mode de réalisation particulier de l'invention.
- [0085] [fig.2] La figure 2 représente le dispositif de la figure 1 en coupe selon le plan A-A.
- [0086] [fig.3] La figure 3 montre les spectres obtenus par spectrométrie Raman d'une fibre de cellulose soumise à un procédé de carbonisation selon l'invention, à différents stades d'avancement de ce procédé mettant en œuvre un réacteur de carbonisation comprenant 13 compartiments, les spectres ayant été obtenus respectivement pour les fibres en sortie des compartiments n° 8 à 13.
- [0087] [fig.4] La figure 4 montre des clichés de microscopie électronique à balayage d'une fibre de cellulose avant traitement (en a/) et d'une fibre de carbone obtenue à partir de cette fibre de cellulose par un procédé de carbonisation conforme à l'invention (en b/).
- [0088] [fig.5] La figure 5 montre des spectres Raman de fibres de carbone obtenues : par des procédés de carbonisation selon l'invention, à partir de fibres de cellulose en mettant

en œuvre en tant que gaz plasmagène respectivement de l'air (« Air »), de l'argon (« Argon ») ou de l'azote (« Azote »), et à partir d'une fibre de polyacrylonitrile en mettant en œuvre de l'argon en tant que gaz plasmagène (« PAN ») ; et à partir d'une fibre de cellulose par un procédé de pyrolyse (« Pyrolyse »).

[0089] Un dispositif de carbonisation selon un mode de réalisation particulier de l'invention est représenté de façon schématique sur la figure 1.

[0090] Ce dispositif comporte un réacteur 10 pourvu à une première extrémité d'une ouverture 101 d'entrée d'une fibre précurseur de fibre de carbone 20, et à une deuxième extrémité opposée d'une ouverture 102 de sortie de ladite fibre 20.

[0091] Le dispositif comporte un système 30, 30' d'entraînement de la fibre 20 en défilement dans le réacteur 10, entre l'ouverture d'entrée 101 et l'ouverture de sortie 102. Ce système peut être de tout type classique en lui-même. Il s'agit par exemple d'un système de pompage différentiel, qui offre l'avantage d'assurer le mouvement de la fibre 20 tout en isolant l'intérieur du réacteur 10 de l'atmosphère extérieure.

[0092] Le réacteur 10 est divisé en plusieurs compartiments, dont un premier compartiment, dit compartiment d'entrée 11, est situé au niveau de l'ouverture d'entrée 101 et un dernier compartiment, dit compartiment de sortie 13, est situé au niveau de l'ouverture de sortie 102. Entre ces deux compartiments d'extrémité sont disposés un ou plusieurs compartiments supplémentaires, au nombre de 4 dans l'exemple de réalisation représenté sur la figure 1, désignés par les références 11', 12, 12' et 13'.

[0093] Les compartiments sont séparés des compartiments qui leur sont contigus par des parois 14 qui sont percées chacune d'un orifice traversant 15 dimensionné pour permettre le passage de la fibre 20 tout en isolant les compartiments les uns des autres, permettant de ce fait un maintien d'une atmosphère contrôlée dans chaque compartiment indépendamment des autres. Cet orifice peut notamment être équipé de moyens supplémentaires pour assurer l'étanchéité aux gaz au niveau du passage de la fibre, ces moyens étant classiques en eux-mêmes.

[0094] La fibre 20 peut être entraînée en défilement dans ce réacteur 10, successivement à travers de chacun des compartiments, depuis le premier compartiment 11 jusqu'au dernier compartiment 13, selon un trajet prédéterminé, notamment contrôlé par la position des orifices 15 dans les parois 14, et selon la direction de défilement indiquée en 21 sur la figure 1.

[0095] Le dispositif comporte en outre un système de formation dans chacun des compartiments, indépendamment des autres, d'une atmosphère d'un gaz plasmagène de pression contrôlée.

[0096] Ce système est exemplifié de manière schématique pour le premier compartiment 11 sur la figure 1. Il comprend par exemple un conduit 16 d'entrée de gaz dans le compartiment 11 ; un conduit 17 de sortie de gaz hors du compartiment ; un organe 18

d'amenée du gaz plasmagène, via le conduit d'entrée 16, selon la direction indiquée en 161 sur la figure 1, dans le compartiment 11, cet organe 18 comportant notamment un débitmètre permettant le réglage de la valeur du débit souhaitée ; et un organe 18' d'évacuation de gaz hors du compartiment 11, via le conduit de sortie 17, selon la direction indiquée en 171 sur la figure 1, cet organe 18' comportant par exemple une pompe d'aspiration. L'organe d'amenée de gaz 18 et l'organe d'évacuation de gaz 18' sont réglables de sorte à pouvoir contrôler le débit de circulation du gaz plasmagène dans le compartiment 11, et de ce fait la pression dans ce compartiment.

- [0097] Le dispositif est pourvu d'un système similaire pour chacun des compartiments du réacteur 10.
- [0098] L'ensemble de ces organes permet de former, dans chaque compartiment du réacteur indépendamment des autres, une atmosphère contrôlée quant à sa nature et à sa pression, à travers laquelle la fibre 20 est successivement entraînée en circulation.
- [0099] Pour chaque compartiment, par exemple pour le compartiment 12' (la configuration étant similaire dans les autres compartiments), le dispositif comporte au moins une paire de sources de plasma micro-ondes multi-dipolaires 31, 31'. Dans l'exemple de réalisation particulier représenté sur la figure 1, trois paires de telles sources multi-dipolaires sont prévues dans chaque compartiment, disposées les unes à la suite des autres suivant la direction 21 de défilement de la fibre 20. Un tel nombre de paires de sources multi-dipolaires et un tel agencement ne sont nullement limitatifs de l'invention.
- [0100] Pour chaque paire de sources multi-dipolaires, les sources 31, 31' sont disposées de part et d'autre de la fibre 20, à l'opposé l'une de l'autre par rapport à cette fibre. Dans l'exemple particulier de réalisation représenté sur les figures, les sources 31, 31' de chaque paire de sources multi-dipolaires sont disposées l'une au-dessus, et l'autre au-dessous, de la fibre 20.
- [0101] Les sources multi-dipolaires sont classiques en elles-mêmes, et aptes à générer un plasma aptes par résonance cyclotronique électronique dans le compartiment en présence du gaz plasmagène, lorsqu'elles sont alimentées en énergie micro-ondes.
- [0102] Comme on peut le voir sur la figure 2, chaque source multi-dipolaire 31, 31' est formée, de manière conventionnelle, par un aimant cylindrique à aimantation axiale 311, 311', placé dans le compartiment 12', et qui est disposé à l'extrémité d'une structure coaxiale 312, 312' d'amenée des micro-ondes. Les structures coaxiales 312, 312' traversent la paroi 19 du compartiment 12'. Le système d'alimentation des sources multi-dipolaires en énergie micro-ondes comporte en outre un organe d'alimentation en énergie micro-ondes 313, qui alimente les structures coaxiales 312, 312' en énergie micro-ondes, comme indiqué en 314, 314' sur la figure 2.
- [0103] Le trajet de la fibre 20 dans le compartiment 12' est de préférence choisi pour que la

fibre 20 passe à équidistance des deux aimants 311, 311' de la paire de sources multi-dipolaires, au milieu de la gaine de hauteur G formée entre les sources. Cette gaine peut être de hauteur constante dans tout le réacteur 10, ou être de hauteur variable, par exemple décroissante dans la direction de défilement 21 de la fibre 20 dans le réacteur 10.

- [0104] Chaque paire de sources multi-dipolaires du dispositif est constituée et disposée comme exposé ci-avant. Les paires de sources d'un même compartiment peuvent être alimentées par un même générateur d'énergie micro-ondes, ou par des générateurs différents.
- [0105] La puissance et, le cas échéant, la fréquence de pulsations, de l'énergie micro-ondes alimentant les sources multi-dipolaires est réglable dans chaque compartiment du réacteur 10 indépendamment des autres, de sorte à pouvoir faire varier la densité du plasma dans chaque compartiment indépendamment des autres.
- [0106] Le dispositif peut être configuré de telle sorte qu'une pluralité de fibres puissent être traitées simultanément dans le même réacteur 10. A cet effet, le dispositif est pourvu d'un système d'entraînement de plusieurs fibres simultanément, notamment parallèlement les unes aux autres, dans les différents compartiments, ainsi que de sources multi-dipolaires supplémentaires, au moins une paire de sources multi-dipolaires étant associée à une fibre comme exposé ci-avant dans chaque compartiment.
- [0107] Les sources multi-dipolaires 31, 31' peuvent en particulier être arrangées dans chaque compartiment de telle manière qu'elles forment une matrice $M \times N$, où M représente leur nombre en vertical, perpendiculairement à la direction 21 de défilement des fibres 20, et M dépend notamment du nombre des fibres traitées simultanément, et où N représente leur nombre en horizontal, parallèlement à la direction 21 de défilement des fibres 20, et N peut être choisi en fonction de la vitesse de défilement des fibres 20 dans le réacteur 10, afin d'assurer le meilleur traitement possible de ces fibres.
- [0108] Pour chaque fibre 20 précurseur de fibre de carbone, un procédé de carbonisation selon la présente invention est réalisé comme suit.
- [0109] Les gaz plasmagènes utilisés à l'intérieur du réacteur 10 sont choisis parmi le diazote, l'argon, l'hélium, le dihydrogène, l'air, le dioxyde de carbone, le dioxygène, ou l'un quelconque de leurs mélanges. Les débits de gaz plasmagène sont choisis pour que la pression à l'intérieur des compartiments diminue graduellement entre le premier compartiment 11 et le dernier compartiment 13. Préférentiellement, la pression est inférieure à 10^{-2} mbar dans le premier compartiment 11 et inférieure ou égale à 10^{-4} mbar dans le dernier compartiment 13. L'amenée et l'évacuation du gaz plasmagène peuvent être organisées de manière collective, ou indépendamment pour chaque compartiment. Préalablement à l'injection du gaz plasmagène dans chaque compartiment, une dé-

pression y a été créée, de manière classique en elle-même.

- [0110] Le plasma est généré par les sources multi-dipolaires 31, 31', alimentées en énergie micro-ondes indépendamment pour chaque compartiment.
- [0111] La fibre 20 est débobinée à l'extérieur du réacteur 10 et elle entre dans ce dernier par l'ouverture d'entrée 101, grâce au système de pompage différentiel 30, 30'. La fibre 20, ainsi mise sous tension mécanique, passe successivement entre les sources de chaque paire de sources multi-dipolaires 31, 31', dans la gaine de hauteur G formée entre ces sources, de telle manière que la distance entre la fibre 10 et les aimants 311, 311' des sources 31, 31' soit égale à $G/2$.
- [0112] De préférence, les paires de sources appliquant la même puissance sont alimentées par les mêmes générateurs, et les autres le sont par des générateurs différents.
- [0113] Dans les différents compartiments, chaque paire des sources multi-dipolaires 31, 31' est alimentée, le cas échéant indépendamment des autres paires de sources, par énergie micro-ondes dans le domaine de fréquences d'excitation 500 MHz – 300 GHz et de puissances 10 W – 10 kW, en onde continue ou en onde pulsée.
- [0114] Lorsque l'alimentation est réalisée en onde pulsée, la fréquence de pulsations est de préférence comprise entre 0,1 Hz et 100 MHz, et le rapport cyclique entre 5 et 90 %.
- [0115] L'alimentation des sources multi-dipolaires est organisée en gradient croissant de puissance et/ou gradient décroissant de fréquence de pulsations, selon la direction 21 de défilement de la fibre 20 dans le réacteur 10.
- [0116] Dans chaque compartiment, il est ainsi formé un plasma, dont la densité est variable d'un compartiment à l'autre, et dont l'énergie est croissante depuis le premier compartiment 11, suivant la direction 21 de défilement de la fibre 20 jusqu'au dernier compartiment 13.
- [0117] Lors de son passage dans les différents compartiments, la fibre 20 est soumise au traitement par plasma, ce qui a pour effet de la transformer progressivement en fibre de carbone.
- [0118] La fibre complètement carbonisée sort du réacteur 10, par l'ouverture de sortie 102, par le système de pompage différentiel 30, 30' et elle est embobinée à l'extérieur.
- [0119] Des variantes particulières du procédé selon l'invention sont décrites ci-après.
- [0120] Pour au moins le premier compartiment 11 et le compartiment qui lui est adjacent 11', la carbonisation peut être réalisée soit en plasma continu, soit en plasma pulsé.
- [0121] Si le plasma continu est choisi, le procédé commence, dans le premier compartiment 11, par la plus haute pression et la plus basse puissance, en particulier une puissance inférieure à 100 W par paire de sources multi-dipolaires. Ensuite, la puissance augmente et la pression diminue par paliers, dans les différents compartiments suivants dans la direction 21 de défilement de la fibre 20. Le nombre des paliers, les valeurs de la pression, de la puissance et la durée de chaque palier sont fixées en fonction du

matériau précurseur à traiter et de la nature du gaz plasmagène utilisé.

- [0122] Si le plasma pulsé est choisi, le procédé commence, dans le premier compartiment 11, par la plus haute pression et la plus haute fréquence de pulsations, cette fréquence étant supérieure à 100 kHz. La puissance peut quant à elle aussi bien être basse, notamment inférieure à 100 W par paire de sources multi-dipolaires, qu'intermédiaire, notamment comprise entre 100 et 200 W par paire de sources, ou que haute, notamment supérieure à 200 W par paire de sources. Dans ce cas, le gradient des conditions du plasma est assuré par la diminution de la pression, par la diminution de la fréquence des pulsations et/ou par l'augmentation de la puissance, depuis le premier compartiment 11, dans la direction 21 de défilement de la fibre 20.
- [0123] Quel que soit le type de traitement initial, en onde continue ou en onde pulsée, lorsque le procédé selon l'invention est mis en œuvre sur une fibre à base de cellulose, la perte de masse de cette fibre au cours de ces étapes s'élève au minimum à 40 %.
- [0124] Préférentiellement, le procédé selon l'invention comprend toujours, au moins pour le dernier compartiment 13, un dernier palier à la pression la plus basse, de préférence inférieure ou égale à 10^{-4} mbar, et à la puissance la plus haute, notamment supérieure à 200 W par paire de sources multi-dipolaires. Ceci assure la température et l'énergie du plasma maximales dans au moins le dernier compartiment 13. Lorsque le procédé selon l'invention est mis en œuvre sur une fibre à base de cellulose, l'application d'un tel dernier palier conduit à une perte de masse de la fibre traitée d'au moins 25 % supplémentaires. La perte de masse totale, entre la fibre de cellulose initiale et la fibre de carbone finalement formée, s'élève alors à environ 75 %.
- [0125] EXEMPLES
- [0126] Exemple 1
- [0127] Une fibre de cellulose est soumise à un procédé de carbonisation selon l'invention par plasma continu suivant les paramètres opératoires suivants.
- [0128] Cette fibre est une mèche de 500 filaments en cellulose, filée à partir de pulpe de cellulose extraite de *Pinus pinaster*, contenant 0,3 % en poids de nanotubes de carbone. Son diamètre est de 35 μm .
- [0129] La fibre de cellulose est entraînée en défilement, à une vitesse de 10 m/min, et sous une tension de 50 g, dans un réacteur de carbonisation conforme à l'invention. La pression dans le réacteur est contrôlée par le débit entrant de gaz plasmagène. Dans chaque compartiment, la distance entre la fibre et chaque source multi-dipolaire est de 20 mm. La fréquence d'excitation micro-ondes est de 2,45 GHz.
- [0130] Le gaz plasmagène utilisé est l'argon.
- [0131] Le réacteur utilisé comporte 7 compartiments. Les conditions opératoires spécifiquement appliquées dans chacun de ces compartiments, en partant du premier compartiment jusqu'au dernier compartiment, sont indiquées dans le tableau 1. Dans ce

tableau, le temps désigne le temps de séjour de la fibre dans le compartiment.

[0132] [Tableaux1]

Compartiment	Pression (mbar)	Puissance (W/paire de sources)	Temps (min)
1	$1,2 \cdot 10^{-3}$	100	10
2	$1,2 \cdot 10^{-3}$	200	10
3	$1 \cdot 10^{-3}$	200	2
4	$7 \cdot 10^{-4}$	200	2
5	$5 \cdot 10^{-4}$	200	2
6	$2 \cdot 10^{-4}$	200	2
7	$1 \cdot 10^{-4}$	320	2

[0133] A l'issue de ce procédé, on obtient une fibre de carbone présentant de bonnes propriétés mécaniques.

[0134] La perte de masse totale de la fibre a été de 78 %.

[0135] Exemple 2

[0136] Une fibre de cellulose, de caractéristiques similaires à celle décrite dans l'Exemple 1, est soumise à un procédé de carbonisation selon l'invention par plasma continu selon les mêmes paramètres opératoires que ceux décrits dans l'Exemple 1, à l'exception des paramètres opératoires suivants.

[0137] Le gaz plasmagène utilisé est l'air.

[0138] Le réacteur utilisé comporte 9 compartiments. Les conditions opératoires spécifiquement appliquées dans chacun de ces compartiments, en partant du premier compartiment jusqu'au dernier compartiment, sont indiquées dans le tableau 2. Dans ce tableau, le temps désigne le temps de séjour de la fibre dans le compartiment.

[0139]

[Tableaux2]

Compartiment	Pression (mbar)	Puissance (W/paire de sources)	Temps (min)
1	$1,2 \cdot 10^{-3}$	67	25
2	$1,2 \cdot 10^{-3}$	100	2
3	$1,2 \cdot 10^{-3}$	167	3
4	$1,2 \cdot 10^{-3}$	167	1
5	$1 \cdot 10^{-3}$	167	2
6	$7 \cdot 10^{-4}$	167	2
7	$5 \cdot 10^{-4}$	167	2
8	$2 \cdot 10^{-4}$	167	2
9	$1 \cdot 10^{-4}$	320	2

[0140] A l'issue de ce procédé, on obtient une fibre de carbone présentant de bonnes propriétés mécaniques.

[0141] La perte de masse totale de la fibre a été de 81 %.

[0142] Exemple 3

[0143] Une fibre de cellulose, de caractéristiques similaires à celle décrite dans l'Exemple 1, est soumise à un procédé de carbonisation selon l'invention par plasma continu selon les mêmes paramètres opératoires que ceux décrits dans l'Exemple 1, à l'exception des paramètres opératoires suivants.

[0144] Le gaz plasmagène utilisé est l'azote.

[0145] Le réacteur utilisé comporte 9 compartiments. Les conditions opératoires spécifiquement appliquées dans chacun de ces compartiments, en partant du premier compartiment jusqu'au dernier compartiment, sont indiquées dans le tableau 3. Dans ce tableau, le temps désigne le temps de séjour de la fibre dans le compartiment.

[0146]

[Tableaux3]

Compartiment	Pression (mbar)	Puissance (W/paire de sources)	Temps (min)
1	$1,2 \cdot 10^{-3}$	67	10
2	$1,2 \cdot 10^{-3}$	100	4
3	$1,2 \cdot 10^{-3}$	133	3
4	$1,2 \cdot 10^{-3}$	167	4
5	$1 \cdot 10^{-3}$	167	2
6	$7 \cdot 10^{-4}$	167	2
7	$5 \cdot 10^{-4}$	167	2
8	$2 \cdot 10^{-4}$	167	2
9	$1 \cdot 10^{-4}$	320	2

[0147] A l'issue de ce procédé, on obtient une fibre de carbone présentant de bonnes propriétés mécaniques.

[0148] La perte de masse totale de la fibre a été de 77 %.

[0149] Exemple 4

[0150] Une fibre de cellulose, de caractéristiques similaires à celle décrite dans l'Exemple 1, est soumise à un procédé de carbonisation selon l'invention par une séquence plasma pulsé / plasma continu selon les mêmes paramètres opératoires que ceux décrits dans l'Exemple 1, à l'exception des paramètres opératoires suivants.

[0151] Le gaz plasmagène utilisé est l'argon.

[0152] Le réacteur utilisé comporte 13 compartiments. Les conditions opératoires spécifiquement appliquées dans chacun de ces compartiments, en partant du premier compartiment jusqu'au dernier compartiment, sont indiquées dans le tableau 4. Dans ce tableau, le temps désigne le temps de séjour de la fibre dans le compartiment.

[0153]

[Tableaux4]

Compartiment	Pression (mbar)	Puissance (W/paire de sources)	Fréquence de pulsations (Hz)	Temps (min)
1	$1,2 \cdot 10^{-3}$	320	$1 \cdot 10^6$	2
2	$1,2 \cdot 10^{-3}$	320	$1 \cdot 10^5$	2
3	$1,2 \cdot 10^{-3}$	320	$1 \cdot 10^4$	2
4	$1,2 \cdot 10^{-3}$	320	$1 \cdot 10^3$	2
5	$1,2 \cdot 10^{-3}$	320	$1 \cdot 10^2$	2
6	$1,2 \cdot 10^{-3}$	320	10	2
7	$1,2 \cdot 10^{-3}$	320	1	2
8	$1,2 \cdot 10^{-3}$	320	/ (continu)	2
9	$1 \cdot 10^{-3}$	320	/ (continu)	2
10	$7 \cdot 10^{-4}$	320	/ (continu)	2
11	$5 \cdot 10^{-4}$	320	/ (continu)	2
12	$2 \cdot 10^{-4}$	320	/ (continu)	2
13	$1 \cdot 10^{-4}$	320	/ (continu)	2

[0154] A l'issue de ce procédé, on obtient une fibre de carbone présentant de bonnes propriétés mécaniques.

[0155] La perte de masse totale de la fibre a été de 70 %.

[0156] Le spectre Raman de la fibre obtenue en sortie chacun des compartiments 8 à 13, dans lequel il est appliqué un plasma continu, est montré sur la figure 3. On y observe, de plus en plus clairement au fur et à mesure de l'avancement du procédé, la présence de la bande G et de la bande D, caractéristiques des structures carbonées. Les signaux résiduels de cellulose disparaissent au fur et à mesure de l'avancement du procédé.

[0157] La figure 4 montre des clichés de microscopie électronique à balayage de la fibre de cellulose avant traitement (en a/) et de la fibre de carbone obtenue à l'issue du traitement (en b/). On y observe que la fibre carbonisée ne présente aucun défaut de surface visible.

[0158] Exemple 5 – Analyse par spectroscopie Raman

[0159] Les fibres de carbone obtenues dans les exemples 1, 2 et 3 sont analysées par spectroscopie Raman.

[0160] Une fibre de carbone, obtenue par un procédé conforme à l'invention, selon les conditions de l'exemple 1, à partir d'une fibre de polyacrylonitrile, est également analysée par spectroscopie Raman.

- [0161] A titre comparatif, est également analysée une fibre de carbone obtenue par pyrolyse d'une fibre de cellulose, selon une méthode de pyrolyse traditionnelle.
- [0162] Les spectres Raman ainsi obtenus sont montrés sur la figure 5.
- [0163] On observe que la structure chimique des fibres de carbone obtenues par les procédés de carbonisation conformes à l'invention, notamment à partir de cellulose, est similaire à celle des fibres de carbone obtenues par les procédés de pyrolyse de l'art antérieur, et ce quel que soit le gaz plasmagène utilisé, y compris lorsque ce gaz est l'air.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de carbonisation en continu d'une fibre (20) précurseur de fibre de carbone, par plasma assisté par micro-ondes, caractérisé en ce qu'il comprend :
- dans un réacteur (10) comportant une pluralité de compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13) séparés les uns des autres par des parois (14) percées chacune d'un orifice traversant (15) pour le passage de ladite fibre (20), chacun desdits compartiments étant configuré pour maintenir en son intérieur une atmosphère contrôlée, la formation dans chacun desdits compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13), indépendamment des autres compartiments, d'une atmosphère d'un gaz plasmagène de pression contrôlée,
 - la génération d'un plasma par résonance cyclotronique électronique dans chacun desdits compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13), par au moins une paire de sources aptes à générer un plasma par résonance cyclotronique électronique (31, 31') disposées dans ledit compartiment et alimentées en énergie micro-ondes, l'alimentation desdites sources (31, 31') en énergie micro-ondes étant réglable de manière autonome dans au moins certains desdits compartiments par rapport à d'autres,
 - et l'entraînement de la fibre (20) en défilement en continu dans le réacteur (10), successivement à travers chacun desdits compartiments, depuis un premier compartiment (11) d'entrée de la fibre (20) dans le réacteur (10) jusqu'à un dernier compartiment (13) de sortie de la fibre (20) hors du réacteur (10), selon un trajet prédéterminé au cours duquel ladite fibre est successivement exposée aux plasmas générés dans chacun desdits compartiments,
- la pression appliquée dans le dernier compartiment (13) du réacteur (10) étant inférieure à la pression appliquée dans le premier compartiment (11) du réacteur (10). .
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, selon lequel la pression appliquée dans les compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13) du réacteur (10) est décroissante par paliers entre le premier compartiment (11) et le dernier compartiment (13), ladite pression étant de préférence inférieure à 10^{-2} mbar dans ledit premier compartiment (11) et étant préférentiellement inférieure ou égale à 10^{-4} mbar dans ledit dernier compartiment (13).
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, selon lequel dans au moins certains desdits compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13)

dudit réacteur (10) lesdites sources (31, 31') sont alimentées en énergie micro-ondes en onde continue et la puissance de ladite énergie micro-ondes augmente dans le sens de défilement de la fibre dans lesdits compartiments, et/ou dans au moins certains desdits compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13) lesdites sources (31, 31') sont alimentées en énergie micro-ondes en onde pulsée dont la fréquence de pulsations diminue dans le sens de défilement de la fibre dans lesdits compartiments.

- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, selon lequel pour chacun desdits compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13) le gaz plasmagène est choisi dans le groupe constitué du diazote, de l'argon, de l'hélium, de l'air, du dihydrogène, du dioxyde de carbone et du dioxygène, ou l'un quelconque de leurs mélanges.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, selon lequel le gaz plasmagène est identique dans tous les compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13) du réacteur (10).
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, selon lequel des gaz plasmagènes différents sont mis en œuvre dans différents compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13) du réacteur (10).
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, selon lequel la fibre (20) précurseur de fibre de carbone est une fibre à base de cellulose.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, selon lequel la fibre (20) précurseur de fibre de carbone contient des charges carbonées de taille nanométrique, de préférence dans une concentration comprise entre 0,001 et 1 % en poids par rapport au poids total de la fibre.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, selon lequel l'ensemble desdites sources (31, 31') dudit réacteur (10) sont alimentées en énergie micro-ondes en onde continue à une fréquence d'excitation comprise entre 500 MHz et 300 GHz et à une puissance comprise entre 10 W et 10 kW.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, selon lequel lesdites sources (31, 31') sont alimentées en énergie micro-ondes :
 - dans le premier compartiment (11) du réacteur (10) et au moins le compartiment adjacent (11'), en onde pulsée à une fréquence d'excitation comprise entre 500 MHz et 300 GHz, à une première puissance comprise entre 10 W et 10 kW et à une fréquence de pulsations comprise entre 0,1 Hz et 100 MHz, la fréquence de pulsations décroissant par paliers depuis ledit premier compartiment (11) ;

- au moins dans le dernier compartiment (13) du réacteur (10), en onde continue à une fréquence d'excitation comprise entre 500 MHz et 300 GHz et à une puissance supérieure ou égale à la première puissance.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, selon lequel dans chacun desdits compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13), le trajet d'entraînement de la fibre en défilement se situe entre deux sources (31, 31'), et de préférence à équidistance desdites sources.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, selon lequel une pluralité de paires de sources (31, 31') sont disposées dans chacun desdits compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13), lesdites paires de sources (31, 31') étant distribuées le long du trajet de ladite fibre (20) dans chacun desdits compartiments.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, selon lequel une pluralité de fibres (20) précurseurs de fibres de carbone sont soumises simultanément audit procédé dans le même réacteur (10), les parois (14) séparant les compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13) dudit réacteur (10) étant percées chacune de plusieurs orifices traversants (15) chacun pour le passage d'une desdites fibres (20), et chacune desdites fibres étant entraînée en défilement en continu dans le réacteur (10), successivement à travers chacun desdits compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13), depuis le premier compartiment (11) d'entrée des fibres (20) dans le réacteur (10) jusqu'au dernier compartiment (13) de sortie des fibres (20) hors du réacteur (10), chacune selon un trajet prédéterminé, et une pluralité de paires de sources aptes à générer un plasma par résonance cyclotronique électronique (31, 31') étant disposées dans chacun des compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13), de telle sorte que pour chaque trajet d'une fibre (20) dans chaque compartiment, au moins deux sources (31, 31') soient disposées de part et d'autre dudit trajet, de préférence à équidistance dudit trajet.
- [Revendication 14] Dispositif de carbonisation pour la mise en œuvre d'un procédé de carbonisation en continu d'une fibre (20) précurseur de fibre de carbone selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comporte :
- un réacteur (10) comportant une pluralité de compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13) séparés les uns des autres par des parois (14) percées chacune d'un orifice traversant (15) pour le passage de ladite fibre (20), chacun desdits compartiments étant configuré pour maintenir en son intérieur une atmosphère contrôlée,

- un système (16, 17, 18, 18') de formation dans chacun desdits compartiments, indépendamment des autres, d'une atmosphère d'un gaz plasmagène de pression contrôlée,
- dans chaque compartiment, au moins une paire de sources (31, 31') aptes à générer un plasma par résonance cyclotronique électronique dans ledit compartiment en présence dudit gaz plasmagène,
- un système (313) d'alimentation de chaque paire de sources (31, 31') en énergie micro-ondes, à une puissance et/ou une fréquence de pulsations réglables de manière autonome dans au moins certains desdits compartiments par rapport à d'autres,
- et un système (30, 30') d'entraînement de la fibre (20) en défilement en continu dans le réacteur (10), successivement à travers chacun desdits compartiments, depuis un premier compartiment (11) d'entrée de la fibre (20) dans le réacteur (10) jusqu'à un dernier compartiment (13) de sortie de la fibre (20) hors du réacteur (10), selon un trajet prédéterminé.

[Revendication 15] Dispositif de carbonisation selon la revendication 14, selon lequel ledit système d'entraînement (30, 30') est configuré pour entraîner la fibre en défilement selon un trajet tel que dans chacun desdits compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13), ledit trajet se situe entre deux sources (31, 31'), de préférence à équidistance desdites sources.

[Revendication 16] Dispositif de carbonisation selon l'une quelconque des revendications 14 à 15, selon lequel une pluralité de paires de sources aptes à générer un plasma par résonance cyclotronique électronique (31, 31') sont disposées dans chacun desdits compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13), lesdites paires de sources (31, 31') étant distribuées le long du trajet de ladite fibre (20) dans chacun desdits compartiments.

[Revendication 17] Dispositif de carbonisation selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans lequel :

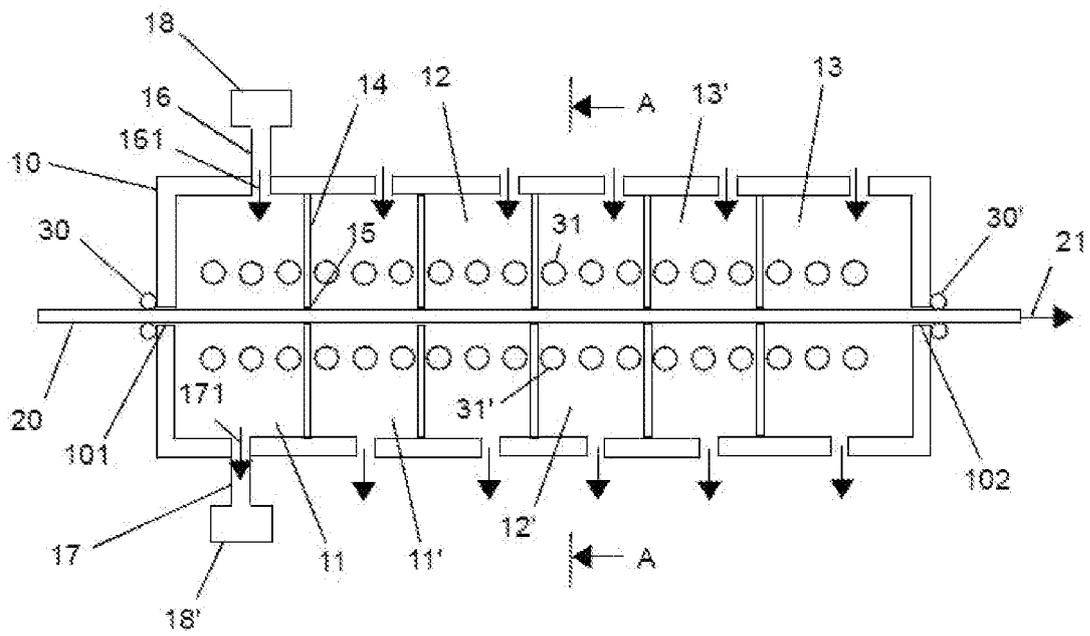
- les parois (14) séparant lesdits compartiments sont percées chacune de plusieurs orifices traversants (15) chacun pour le passage d'une desdites fibres (20),
- le système d'entraînement (30, 30') est configuré pour entraîner simultanément une pluralité de fibres (20) en défilement en continu dans le réacteur (10), successivement à travers chacun desdits compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13), depuis le premier compartiment (11) d'entrée des fibres (20) dans le réacteur (10) jusqu'au dernier compartiment (13) de sortie des fibres (20) hors du réacteur (10), chacune selon un trajet

prédéterminé,

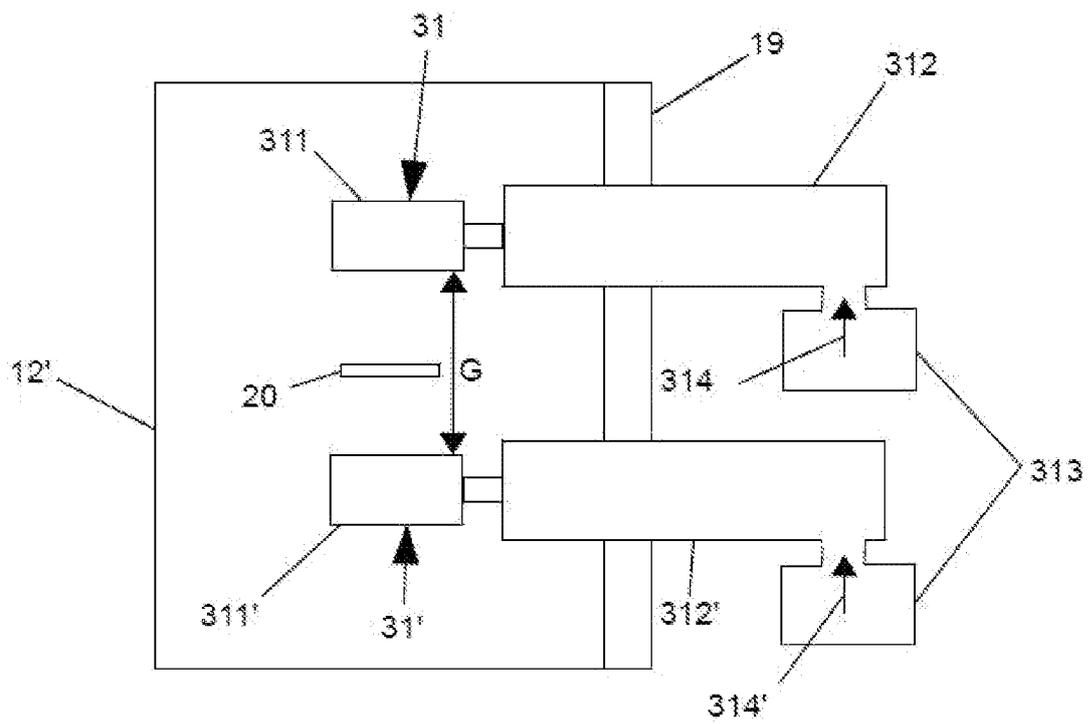
- une pluralité de paires de sources aptes à générer un plasma par résonance cyclotronique électronique (31, 31') sont disposées dans chacun des compartiments (11, 11', 12, 12', 13', 13),

- et dans chaque compartiment (11, 11', 12, 12', 13', 13), pour chaque trajet d'une fibre (20), au moins deux sources multi-dipolaires (31, 31') sont disposées de part et d'autre dudit trajet, de préférence à équidistance dudit trajet.

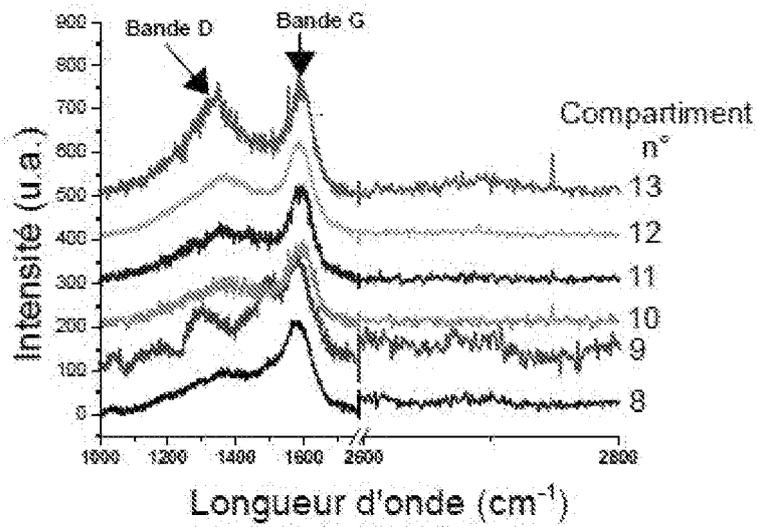
[Fig. 1]



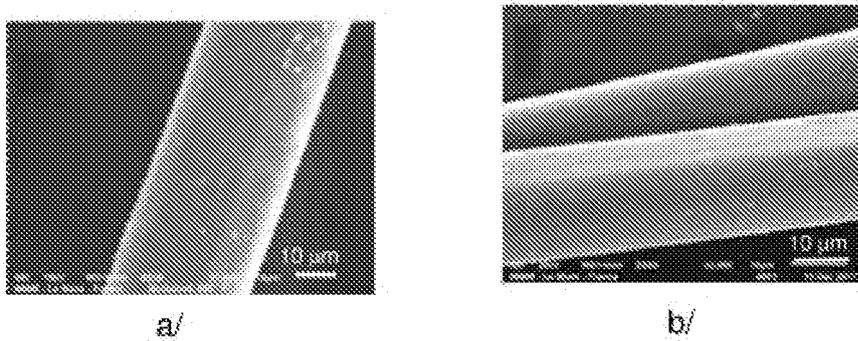
[Fig. 2]



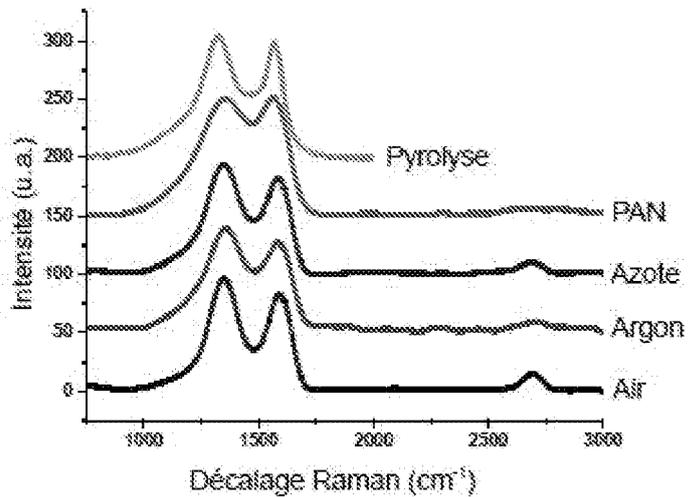
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

WO 2014/078821 A1 (UT BATTELLE LLC [US];
REMAXCO TECHNOLOGIES LLC [US])
22 mai 2014 (2014-05-22)

US 7 824 495 B1 (WHITE TERRY L [US] ET AL)
2 novembre 2010 (2010-11-02)

US 6 514 449 B1 (PAULAUSKAS FELIX L [US]
ET AL) 4 février 2003 (2003-02-04)

US 2010/075458 A1 (ROCA I CABARROCAS PERE
[FR] ET AL) 25 mars 2010 (2010-03-25)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT