

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/050595 A1

(43) Date de la publication internationale
11 avril 2013 (11.04.2013)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
B01D 65/02 (2006.01) *B01D 69/14* (2006.01)
B01D 65/08 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/069851
- (22) Date de dépôt international :
8 octobre 2012 (08.10.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
11 59062 7 octobre 2011 (07.10.2011) FR
- (71) Déposant : COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25, rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).
- (72) Inventeurs : BOULANGER, Pascal; Lotissement des Lampis, 9 rue Genêts, F-13510 Eguilles (FR). BROUZES, Alexandre; 10 Résidence des Fonds Fanettes, Rue de la Croix Audierne, F-91190 Gif Sur Yvette (FR).
- (74) Mandataires : AUGARDE, Eric et al.; Brevalex, 56 boulevard de l'Embouchure, B.P. 27519, F-31075 Toulouse Cedex 2 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : DEVICE COMPRISING A COMPOSITE MATERIAL AND HAVING NANOTUBES THAT ARE SUBJECTED TO AN ELECTRIC FIELD, AND USES THEREOF

(54) Titre : DISPOSITIF COMPRENANT UN MATÉRIAU COMPOSITE PRÉSENTANT DES NANOTUBES SOUMIS À UN CHAMP ÉLECTRIQUE ET SES UTILISATIONS

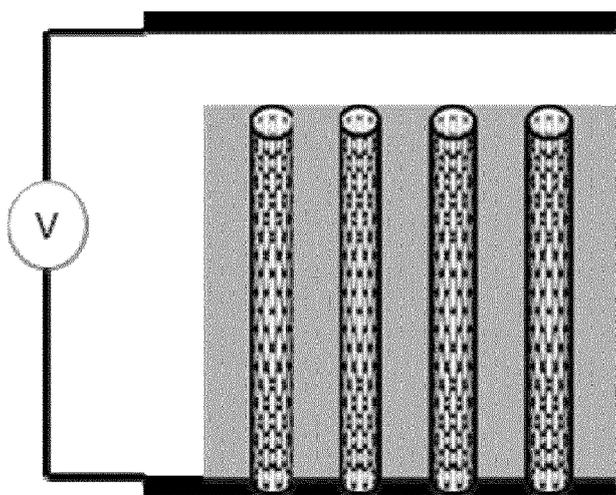


Figure 1A

(57) Abstract : The present invention relates to a device comprising: (i) a composite material including (1) a plurality of conductive or semi-conductive nanotubes and (2) a matrix arranged between said nanotubes; and (ii) means for subjecting the composite material to an electric field. The present invention also relates to the uses of such a device, in particular for unclogging or modifying a composite material and for electroporating at least one cell.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un dispositif comprenant (i) un matériau composite comprenant (1) une pluralité de nanotubes conducteurs ou semi-conducteurs, et (2) une matrice disposée entre ces nanotubes et (ii) des moyens permettant de soumettre ledit matériau composite à un champ électrique. La présente invention concerne également les utilisations d'un tel dispositif et notamment pour désencrasser ou modifier un matériau composite et pour électroporer au moins une cellule.



WO 2013/050595 A1

**DISPOSITIF COMPRENANT UN MATÉRIAU COMPOSITE
PRÉSENTANT DES NANOTUBES SOUMIS À UN CHAMP ÉLECTRIQUE
ET SES UTILISATIONS**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne le domaine des nanotechnologies et, plus particulièrement, le domaine des matériaux contenant des nano-objets tels que des nanotubes conducteurs ou semi-conducteurs et des dispositifs contenant ces matériaux.

Ainsi, la présente invention concerne un dispositif comprenant (1) au moins un matériau composé d'un ensemble de nanotubes conducteurs ou semi-conducteurs notamment alignés enrobés ou revêtus par une matrice et (2) des moyens permettant de polariser ce matériau i.e. de soumettre ce matériau à un champ électrique.

La présente invention porte non seulement sur un tel dispositif mais aussi sur ses différentes utilisations notamment pour le décolmatage ou les modifications des membranes telles que des membranes de filtration et pour l'électroporation de substrats tels que des cellules.

25

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

La filtration membranaire à travers des membranes poreuses ou denses est connue depuis les premières expériences de l'Abbé Nolet, et utilisée industriellement notamment depuis les travaux de

30

Sourirajan. Différents types de filtration sont actuellement utilisés en fonction de la taille des pores. Ainsi, on distingue :

5 - la microfiltration avec des membranes poreuses dont les pores sont de l'ordre du micromètre, utilisée pour la rétention des bactéries ;

- l'ultrafiltration avec des membranes poreuses constituées de mésopores, utilisée pour la rétention des macromolécules et virus ;

10 - la nanofiltration avec des membranes poreuses constituées de micropores, utilisée pour la potabilisation d'eau (rétention de micro-polluants) ;

- l'osmose inverse avec des membranes denses, utilisée en dessalement d'eau de mer.

15

En parallèle, les nano-objets suscitent actuellement un engouement particulier du fait de leurs propriétés originales et exacerbées par rapport aux matériaux classiques. En effet, les nano-objets
20 présentent de nombreux intérêts aussi bien au niveau de leurs structures et de leurs propriétés physiques qu'au niveau de leurs applications potentielles notamment dans les membranes ou tout autre dispositif de séparation physique, les matériaux composites, les
25 revêtements, les dispositifs thermiques, optiques ou électroniques, les électrodes, ainsi que les supports de catalyseurs et les dispositifs de stockage ou de conversion d'énergie chimique, lumineuse, électrique, mécanique, etc ...

30

Parmi les nano-objets, les nanotubes de carbone (NTC) découverts en 1991 font l'objet de nombreux

travaux de recherche et d'applications. Ainsi, une mise en œuvre particulière des NTC consiste à les imprégner dans une matrice permettant ainsi d'obtenir un matériau composite multifonctionnel, comme une membrane
5 notamment utile en filtration, un revêtement avec des propriétés actives ou une électrode multifonctionnelle.

En effet, dans le domaine des applications membranaires, il a été prévu par simulation et démontré expérimentalement que, selon certaines conditions, la
10 vitesse d'écoulement de l'eau dans le cœur de NTC pouvait être jusqu'à 1000 fois plus rapide que la vitesse prédite par les lois classiques de diffusion [1]. On parle de « transport facilité » qui est défini comme le transport de molécules d'eau selon une
15 organisation spatiale qui limite les frottements des molécules entre elles et avec les parois d'un pore et conduit à des vitesses d'écoulement supérieures aux lois de transport classiques. C'est aussi le cas mais à des degrés moindres pour les liquides neutres ou
20 ioniques et les gaz. La réalisation de membranes à base de nanotubes alignés a été démontrée expérimentalement et ce, par plusieurs méthodes.

Que les membranes contiennent ou non des NTC et
25 quelle que soit leur application, ces dernières sont sujettes au colmatage. En effet, les pores des membranes se bouchent sous l'effet combiné (1) du vieillissement du matériau, (2) de l'accumulation dans les pores de composés des solutions à filtrer et (3) de
30 l'apparition dans les pores ou en surface de la membrane d'un film organique qui se développe et bouche

les pores. Ce phénomène est connu sous le nom anglais de « bio-fouling », cet encrassement étant la conséquence de l'accumulation, de la croissance et de la prolifération d'un « biofilm » constitué de résidus d'espèces biologiques et de micro-organismes tels que des bactéries.

Pour éviter le colmatage des membranes, de nombreuses stratégies de prévention et de traitement sont utilisées mais elles reposent essentiellement sur :

- la prévention par traitement de surface avec des couches bactéricides de diverses natures (chimique ou nanoparticules). Il est à noter que les membranes à nanoparticules et/ou NTC sont intrinsèquement plus résistantes à la prolifération de biofilm du fait de leurs propriétés électriques ([2] et [3]) et de la structure des NTC en tapis de fakir hydrophobe.

- l'utilisation de composés chimiques qui vont détruire chimiquement les germes, les cristaux et retarder l'apparition des bouchages : c'est le nettoyage. Ce traitement est un traitement chimique essentiellement à base de chlore ou de produits anti-fouling qui eux-aussi vont avoir tendance, à terme, à se déposer sur les membranes. Il faut prévenir ces précipitations avec d'autres traitements chimiques. Ce type de traitement est le seul utilisable pour les membranes asymétriques et, en particulier, pour les membranes de dessalement d'eau de mer.

- l'utilisation de la technique de nettoyage inverse (ou, en anglais, « back-wash ») qui consiste à faire fonctionner la membrane en inversant son flux

standard pour « décoller » les particules/organismes qui se seraient logés au sein de ses pores. Cette stratégie est notamment utilisée pour les membranes dites « symétriques » qui permettent le passage des solutés dans les deux sens.

On peut citer aussi des techniques faisant appel à des stratégies actives comme, par exemple, la mise en vibration de la membrane par des techniques piézo-électriques [4] ou par oxydation des produits colmatants [5], ou encore par génération de bulles de gaz directement à l'interface, jouant le rôle de « slug flow » connu pour son efficacité dans d'autres systèmes [6].

Une autre technique actuellement en cours de développement consiste à comprendre comment utiliser ce « colmata » ou biofilm afin qu'il se régule lui-même sans endommager la membrane. Cette stratégie s'applique surtout au cas du colmatage par des produits organiques et est basée sur la connaissance précise du mode de développement du biofilm pour le limiter.

Les NTC, lorsqu'ils sont soumis à des tensions, permettent d'exalter le phénomène dit d'émission de champ par effet de pointe, ce qui a pour conséquence d'augmenter le champ émis pour une tension donnée par rapport à un matériau non structuré. Les NTC individuels ont été massivement employés pour des études en émission de champ [7]. En effet, leur forme géométrique cylindrique (facteur de forme > 100), couplée avec leurs propriétés de conduction électronique (transport balistique sur 100 nm^{-1} , densité

de courant transportable $> 10^9$ A/cm², mobilité électron-trou proche $< 10^5$ cm²/V.s), ainsi qu'une grande stabilité chimique, thermique et mécanique en font un matériau idéal pour l'émission de champ.

5 De la même façon, de nombreuses études ont trait à la mise sous haute tension de NTC essentiellement individualisés. Celles-ci mentionnent, en plus de l'effet de champ (de pointe ou de parois), des comportements particuliers. En effet, si la tension
10 appliquée au nanotube est trop forte, celui-ci peut soit se détruire par l'un de ses bouts, soit se casser au voisinage de son milieu. De plus, la mise sous tension des nanotubes est déjà connue pour avoir un effet bénéfique tant au niveau de leur synthèse (PECVD
15 pour « Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ») que sur la qualité de leur cristallinité.

Les formules théoriques ne sont pas simples et explicites mais, dans le cas d'une membrane de densité
20 10^9 nanotubes/cm² avec des nanotubes de diamètre interne de 1 nm et de longueur 100 nm, l'amélioration de l'effet de champ en intensité par rapport à une électrode métallique classique peut être estimée à un facteur (i.e. intensité du champ magnétique émis par la surface à tension appliquée équivalente) > 500 pour un
25 nanotube unique [8]. Pour un tapis dont les nanotubes sont espacés de 100 nm, celui-ci est diminué d'un facteur 10 (soit > 50 au total).

Ce phénomène est mis à profit essentiellement pour la réalisation d'écrans (émission de champ pour
30 émission d'électrons). Le comportement des nanotubes individualisés sous champ est également mis à profit

pour les aligner (diélectrophorèse). Ils jouent aussi de manière individuelle, un effet d'amplification local.

5 L'utilisation de l'effet de champ émis par les nanotubes de carbone a également été proposée pour l'électroporation des cellules.

Pour rappel, l'électroporation de cellules est une technique connue depuis plusieurs dizaines
10 d'années. Elle consiste à la mise sous champ électrique variable d'une solution contenant des cellules biologiques, des protéines voire même des organes (cas de l'électrotransfert pour la vectorisation de substances médicamenteuses ou d'ADN). En fonction de
15 la tension appliquée, l'action du champ pulsé va causer des actions réversibles ou irréversibles aux constituants d'origine biologique qui y sont soumis tels que (i) ouverture de pores i.e. création de pores ou perméabilisation de la membrane plasmique ; (ii)
20 éclatement de la membrane plasmique ; (iii) dénaturation des protéines et des biopolymères.

L'électroporation classique nécessite l'emploi de champs pulsés intenses de l'ordre de 10^4 à 10^5 V/cm, ce qui nécessite des électrodes spécifiques et des
25 tensions d'alimentation importantes.

Le choix des différentes fonctions d'utilisation se fait sur le choix de la tension d'alimentation (intensité d'impulsions) et du cycle d'alimentation (nombre d'impulsions et espacement entre
30 les impulsions). En effet, plus la tension est forte et les cycles longs, plus l'effet irréversible est fort. A

faible tension, des cellules peuvent être électroporées sans être détruites et, à forte tension, les cellules éclatent et sont éliminées. De la même manière, plus les pulses sont nombreux et rapprochés, plus l'effet est fort. Il est facile de trouver, dans l'état de la technique, des protocoles et des valeurs d'intensité de champ électrique qui permettent de réaliser respectivement une inactivation ou une perméabilisation cellulaire par électroporation et ce, aussi bien pour des microorganismes que pour des cellules animales.

Yantzi et Yeow ont montré la possibilité d'utiliser des tapis de nanotubes seuls aléatoirement alignés, comme électrode de système d'électroporation avec succès [9]. De même, l'utilisation des nanotubes comme vecteurs à l'électroporation de cellules à déjà été proposée pour des nanotubes en solution pour lesquels la mise en contact de la cellule se fait sur les parois du tubes et non sur la pointe [10].

De manière différente, Rojas-Chapana et al. [11] ainsi que les inventeurs de la demande internationale WO 2008/062378 [10] ont démontré que l'effet de champ émis par des nanotubes dispersés en solution peut être utilisé pour exacerber la tension inter-électrode. Certaines cellules ayant la propriété de venir se coller aux nanotubes, celles-ci seront alors soumises directement à un champ local (ré-émission par la pointe des nanotubes en solution) plus fort que le champ ambiant. Dans la référence [11], l'effet de champ axial qui correspond au champ dans l'axe du tube et qui est le plus fort est utilisé, alors que, dans la référence [12], est utilisé l'effet

de champ radial qui est perpendiculaire à l'axe des tubes, là où se collent les cellules.

5 Les inventeurs se sont fixés pour but de proposer une membrane plus résistante au colmatage que les membranes de l'état de la technique mais aussi permettant des stratégies de décolmatage plus faciles et une électrode utile pour l'électroporation des cellules.

10

EXPOSÉ DE L'INVENTION

La présente invention permet de résoudre les problèmes techniques tels que précédemment définis et d'atteindre le but que se sont fixés les inventeurs.

15

Les travaux des inventeurs ont mis à profit les propriétés d'effet de champ émis par les nanotubes inclus dans un matériau composite du type nanotubes imprégnés par ou incorporés dans une matrice, et soumis à un champ électrique et notamment des matériaux présentant un tapis de nanotubes alignés avantagement de forte densité. Ainsi, les nanotubes alignés peuvent présenter une densité, exprimée en nanotubes/cm², supérieure ou égale à 10⁵ et notamment supérieure ou égale à 10⁹. Une telle utilisation permet de limiter, de réduire et/ou d'empêcher le colmatage de membranes comprenant de tels matériaux.

25 Ainsi, la présente invention propose une alternative « électrique » au nettoyage des membranes à base de nanotubes, notamment de tapis de nanotubes alignés en utilisant le principe de l'électroporation

30

pour la destruction en continu et en fonctionnement du biofilm aux premiers stades de sa création et/ou une fois ce dernier formé.

De façon remarquable, cet effet de champ peut également être mis en œuvre pour électroporer des substrats. En effet, la réalisation de dispositifs d'électroporation pour les applications biologiques peut bénéficier des avantages de nanotubes alignés car ceux-ci présentent des propriétés d'émission de champ qui permettent de diminuer les tensions appliquées et d'en diminuer la taille rendant de fait le dispositif plus compact et plus solide grâce à l'imprégnation des nanotubes et cette technique compatible avec des systèmes intégrés du type « biochips » ou « lab-on-chips ». Le tapis de nanotubes alignés imprégné est alors utilisé comme électrode d'électroporation.

Fait intéressant, la présente invention s'applique non seulement aux NTC mais également à tout type de nanotubes semi-conducteurs ou conducteurs.

Plus particulièrement, la présente invention concerne un dispositif comprenant :

i) un matériau composite comprenant (1) une pluralité de nanotubes conducteurs ou semi-conducteurs, et (2) une matrice disposée entre ces nanotubes ; et

ii) des moyens permettant de soumettre ledit matériau composite à un champ électrique.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « nanotube » une structure tubulaire et/ou cylindrique dont le diamètre interne varie entre 0,5 nm

et 100 nm, notamment entre 0,5 nm et 50 nm et, plus spécifiquement, pour des applications de nanofiltration entre 0,5 nm et 10 nm. Le diamètre externe de telles structures varie entre 0,5 nm et 100 nm, notamment
5 entre 0,5 nm et 50 nm et, plus spécifiquement, pour des applications de nanofiltration entre 0,5 nm et 10 nm.

Les nanotubes conducteurs ou semi-conducteurs mis en œuvre dans le cadre de la présente invention peuvent être des nanotubes inorganiques, des nanotubes
10 organiques ou un mélange de nanotubes inorganiques et de nanotubes organiques.

Ainsi, tout ou partie des nanotubes conducteurs ou semi-conducteurs mis en œuvre peuvent être des nanotubes inorganiques. De tels nanotubes inorganiques
15 sont avantageusement choisis dans le groupe constitué par des nanotubes d'oxyde de zinc (ZnO), des nanotubes de nitrure de gallium (GaN), de nitrure de Bore (BN), des nanotubes du bisulfure de tungstène (WS₂), des nanotubes de bisulfure de molybdène (MoS₂), des
20 nanotubes de séléniure de tungstène (WSe₂), des nanotubes de dioxyde de titane (TiO₂) ou des nanotubes de trioxyde de molybdène (MoO₃) ou un de leurs mélanges.

Parmi les nanotubes utilisables dans le cadre
25 de la présente invention, il convient de noter que certains comme les nanotubes de nitrure de Bore (BN) présentent des propriétés intrinsèques piézo-électriques.

De même, tout ou partie des nanotubes
30 conducteurs ou semi-conducteurs mis en œuvre peuvent être des nanotubes organiques. De tels nanotubes

organiques sont avantageusement des nanotubes de carbone. Un nanotube de carbone est défini comme un enroulement concentrique d'une (ou de plusieurs) couche(s) de graphène (pavage d'hexagones de carbone).

5 On parle :

- de nanotubes mono-feuillet, de nanotubes simple-parois ou de SWNT (pour « Single Wall NanoTube ») lorsqu'il s'agit d'une seule couche de graphène ;

10 - de nanotubes double-feuillets, de nanotubes double-parois ou de DWNT (pour « Double Wall NanoTube ») dans le cas de deux couches de graphène ;

- de nanotubes multi-feuillets, de nanotubes multi-parois ou de MWNT (pour « Multi Wall NanoTube ») dans le cas de plusieurs couches de graphène.

La présente invention s'applique à tout type de nanotubes de carbone et ce quel que soit leur procédé de préparation. Ainsi, les nanotubes de carbone mis en œuvre dans le cadre de la présente invention peuvent être des nanotubes à une seule couche de graphène (SWNT), des nanotubes à deux couches de graphène (DWNT), des nanotubes à plusieurs couches de graphène (MWNT) ou un de leurs mélanges.

L'homme du métier connaît différents procédés permettant de préparer des nanotubes tels que précédemment définis. A titre d'exemples plus particuliers de procédés permettant de préparer des NTC, on peut citer les procédés physiques basés sur la sublimation du carbone tels que des méthodes d'arc électrique, d'ablation laser ou utilisant un four solaire et les procédés chimiques tels que le procédé

CVD ou consistant à pyrolyser des sources carbonées sur des catalyseurs métalliques.

Les tapis de NTC alignés sont avantageusement obtenus par croissance simultanée et parallèle de
5 nanotubes uniques, perpendiculairement à un substrat, dont ils sont solidaires. La technique plus particulièrement mise en œuvre pour la croissance de telles structures ordonnées est la CVD et notamment la CVD avec pré-dépôt de catalyseur ou avec co-injection
10 simultanée de catalyseur et de sources carbonées.

Les nanotubes mis en œuvre dans le cadre de la présente invention peuvent présenter une quelconque chiralité et une quelconque longueur. Avantageusement, ces nanotubes présentent une longueur comprise entre
15 10 nm et 2 cm, notamment entre 20 nm et 1 mm, en particulier entre 50 nm et 100 μm et, tout particulièrement, entre 100 nm et 50 μm .

Dans le matériau composite mis en œuvre dans la présente invention, les nanotubes peuvent présenter,
20 les uns par rapport aux autres, une conformation alignée, dégradée ou dispersée. Par « conformation dégradée », on entend des nanotubes sensiblement droits mais pas forcément alignés les uns par rapport aux autres.

25 Toutefois, une conformation alignée est préférée dans le cadre de la présente invention. Dans le cas d'une telle conformation alignée, les nanotubes sont utilisés alignés les uns par rapport aux autres dans une matrice verticale pour « vertical array ».
30 Dans cette conformation, ils sont généralement et substantiellement perpendiculaires à un support. En

d'autres termes, les nanotubes sont alignés en parallèle les uns par rapport aux autres et, avantageusement, verticalement dans une matrice verticale. On parle de « tapis », de « forêts » ou de
5 « réseaux » de nanotubes.

Une conformation alignée peut être obtenue dès la préparation des nanotubes ou une fois ces derniers préparés notamment par des techniques de filtration dans le cœur des nanotubes telles que décrites dans la
10 demande internationale WO 2008/028155 [12] ou des techniques par un flux transverse à l'axe des tubes telles que décrites dans la demande de brevet US 2004/0173506 [13] et la demande internationale WO 2009/141528 [14].

15 La densité de nanotubes dans le matériau selon la présente invention peut être variable. Cette dernière est avantageusement comprise entre 10^4 et 10^{13} nanotubes/cm² de matériau. La notion de densité de nanotubes est bien connue de l'homme du métier et
20 correspond au nombre de nanotubes alignés par unité de surface. Cette densité se mesure classiquement par décompte des images de microscopie électronique des nanotubes (en absolu).

Densité, alignement et tortuosité des nanotubes
25 sont aussi des paramètres accessibles par mesures aux rayons X et notamment comme décrit dans l'article de Pichot et al., 2004 [15] pour des MWNT.

Dans le matériau composite mis en œuvre dans la
30 présente invention, la matrice qui est disposée entre les nanotubes i.e. la matrice de remplissage peut être

choisie dans le groupe constitué par une matrice
céramique, une matrice polymère, une matrice
métallique, une matrice issue de la biomasse ou une
matrice issue de dérivés cellulosiques et leurs
5 mélanges.

Par « matrice céramique », on entend plus
particulièrement une matrice dont le matériau la
constituant est choisi dans le groupe constitué par un
matériau sol-gel, le nitrure de silicium, le nitrure
10 d'aluminium, le nitrure de titane, le carbure
d'aluminium, le carbure de titane, le carbure de
silicium, l'oxyde de silicium, le dioxyde de silicium,
l'oxyde de magnésium, l'oxyde de cérium, l'alumine,
l'oxyde de titane, l'oxyde de bismuth, l'oxyde de
15 beryllium, l'hydroxyapatite ou un de leurs mélanges.

La matrice polymère mise en œuvre dans le cadre
de la présente invention peut être constituée d'un (ou
plusieurs) polymère(s) thermoplastique(s), d'un (ou
plusieurs) polymère(s) thermodurcissable(s), d'un (ou
20 plusieurs) polymère(s) vitreux ou d'un de leurs
mélanges. Par « matrice polymère », on entend plus
particulièrement une matrice dont le matériau la
constituant est choisi dans le groupe constitué par un
polyamide, un polyimide, un parylène, un polycarbonate,
25 un polydiméthylsiloxane, une polyoléfine, une
polysulfone, un polyéthersulfone, un
polyétheréthercétone (PEEK) et ses dérivés, un
polypropylène (PP), un polyfluorure de vinylidène
(PVDF), un polyvinyl pyrrolidone (PVP), un acétate de
30 cellulose (AC), une résine acrylique, un polystyrène
(PS), un polyméthylméthacrylate (PMMA), un

polyméthacrylate (PMA), une résine époxy, un polyester, un acétylnitrile-butadiène-styrène ou un de leurs mélanges.

De plus, la matrice de remplissage et, notamment lorsqu'il s'agit d'une matrice polymère, le matériau la constituant peuvent être substitués par au moins une fonction réactive. Par « fonction réactive », on entend, dans le cadre de la présente invention, une fonction choisie parmi une fonction carboxyle (susceptible de réagir avec une fonction amine ou alcool), un groupe aryle (tel que le pyrène, le naphthalène ou les polyaromatiques), une entité radicalaire, une fonction hydroxyle ou une fonction alcool (susceptible de réagir avec une fonction carboxyle ou isocyanate), une fonction amine (susceptible de réagir avec une fonction ester), une fonction ester (susceptible de réagir avec une fonction amine), une fonction aldéhyde (susceptible de réagir avec une fonction hydrazide), une fonction hydrazide (susceptible de réagir avec une fonction aldéhyde), une fonction cétone (susceptible de réagir avec deux fonctions alcool en vue d'une acétalisation), une fonction époxy (susceptible de réagir avec une fonction amine), une fonction isocyanate (susceptible de réagir avec une fonction hydroxyle), une fonction maléimide (susceptible de réagir avec une fonction thiol, une fonction amine ou une fonction diène), une fonction diène (susceptible de réagir avec une fonction maléimide) et une fonction thiol (susceptible de réagir avec une fonction maléimide ou une autre fonction thiol).

La matrice de remplissage peut être non poreuse ou poreuse. En effet, une matrice poreuse, du type polyamide, polysulfone, polyestersulfone, PP, PVDF, PVP ou acétate de cellulose, peut être particulièrement
5 intéressante lorsque le matériau composite selon l'invention est utilisé pour des applications de dessalement d'eau de mer ou d'eau saumâtre.

En variante, lorsque le matériau composite mis en œuvre dans la présente invention est utilisé comme
10 une membrane de filtration, la matrice de remplissage peut être une structure imperméable à l'eau et ce, pour favoriser le passage du liquide à filtrer au sein des nanotubes.

En variante encore, lorsque le matériau
15 composite mis en œuvre dans la présente invention est utilisé comme une électrode, la matrice de remplissage est une matrice conductrice ou isolante et, avantageusement une matrice isolante.

Ainsi, le matériau composite mis en œuvre dans
20 le cadre de la présente invention peut être une électrode ou une membrane. Il peut également s'agir d'un revêtement hydrophobe à base de nanotubes de carbone et notamment un revêtement anti-fouling marin. Pour rappel, un revêtement hydrophobe à base de
25 nanotubes de carbone présente des propriétés de superfluidité, lorsqu'un liquide, par exemple de l'eau, glisse sur sa surface.

Toute technique connue de l'homme du métier
30 pour disposer une matrice entre des nanotubes est utilisable pour préparer le matériau composite utile

dans la présente invention. Cette étape permet de combler l'espace inter-nanotubes résiduel avec une matrice telle que précédemment définie.

5 Cette technique peut être un dépôt chimique en phase vapeur (CVD), un dépôt de couche atomique (ALD), un dépôt par centrifugation connu sous l'appellation anglaise de « spin coating » ; une imprégnation assistée ou non par pression ; une photo-imprégnation ; etc ...

10 De même, la matrice de remplissage peut être disposée dans tout l'espace entre les nanotubes ou au contraire au niveau de certaines parties de cet espace, laissant d'autres parties d'espace libre entre les nanotubes. Au contraire, la matrice de remplissage peut
15 être disposée de sorte que les nanotubes soient enterrés dans la matrice.

Le matériau composite mis en œuvre dans le cadre de la présente invention peut donc se présenter sous forme d'une membrane isoporeuse dont les nanopores
20 correspondent aux pores des nanotubes et éventuellement aux pores de la matrice de remplissage. Dans un tel matériau, les nanotubes sont dits « traversants ». les nanotubes débouchent au moins d'un côté du matériau composite et notamment au niveau de deux côtés opposés
25 du matériau composite. Dans cette configuration, les nanotubes sont aussi dits « passants » dans la mesure où tout ou partie des nanotubes va participer au transport des espèces lors de la filtration via la membrane (i.e. le matériau composite).

30

Dans une forme de mise en œuvre toute particulière du matériau composite mis en œuvre dans la présente invention, les nanotubes sont covalamment greffés (ou fonctionnalisés ou dérivatisés) avec au moins un polymère organique, préalablement à leur incorporation par la matrice de remplissage. En d'autres termes, au moins un polymère organique est covalamment greffé sur chaque nanotube.

En effet, les travaux des inventeurs ont permis de montrer qu'ajouter une couche d'accroche liée de façon covalente aux nanotubes, notamment alignés, préalablement à leur imprégnation par (ou leur incorporation dans) une matrice, notamment une matrice polymère permet d'améliorer l'interface entre nanotubes et matrice.

Tout d'abord, le fait que la couche d'accroche soit greffée de manière covalente sur la surface des nanotubes renforce la liaison avec les nanotubes et permet donc une meilleure adhérence de la matrice de remplissage sur les nanotubes. En effet, lors de l'étape d'imprégnation, la matrice de remplissage interagit fortement avec la couche précédemment greffée. Le réseau interpénétré ainsi obtenu améliore la qualité de l'interface nanotubes/matrice et renforce les propriétés mécaniques du matériau.

De plus, cette interpénétration peut s'accompagner d'une physisorption mais aussi d'une chimisorption rendant les interactions entre la couche d'accroche et la matrice de remplissage plus fortes. Dans le cadre de la chimisorption, peuvent exister des liaisons ioniques ou des liaisons covalentes impliquant

un atome de la couche d'accroche et un atome du matériau constituant la matrice de remplissage.

Ainsi, une meilleure interface entre la sous-couche et la matrice se traduit par une meilleure tenue
5 mécanique et une meilleure imperméabilité de l'espace inter-nanotubes. Dans le cas des matrices de remplissage de type polymère, l'interpénétration plus forte des chaînes de polymères de la sous-couche avec les chaînes du matériau constituant la matrice de
10 remplissage favorise une continuité entre ces chaînes.

L'amélioration de l'interface nanotubes/matrice réduit également les chemins de diffusion des liquides et/ou des gaz dans le matériau et permet à la fois une meilleure imperméabilité de l'espace inter-tube quand
15 cela est recherché, et aussi une meilleure sélectivité en évitant que les espèces que l'on souhaite trier ne se remélangent via ces chemins de diffusion secondaires.

L'emploi d'une couche d'accroche et de
20 fonctionnalisation adaptée permet une meilleure compatibilité avec le matériau de la matrice de remplissage et le remplissage par cette matrice de l'espace inter-nanotubes peut être partiel ou total. Ainsi, le remplissage partiel de l'espace inter-tubes
25 peut être utilisé pour changer l'hydrophobicité des nanotubes et contrôler leur mouillabilité mais aussi pour créer une couche de sites d'adsorption pour transformer les nanotubes et notamment le tapis qu'ils forment en capteur, en électrode ou en filtre sélectif.

Par « polymère organique », on entend un polymère dont la chaîne principale comprend principalement des atomes de carbone mais peut aussi comprendre des hétéroatomes tels que des atomes
5 d'oxygène et des atomes d'azote.

Ce polymère organique est avantageusement greffé, de façon covalente, sur la partie externe latérale des nanotubes. Ce greffage peut être localisé sur des zones limitées et définies de ces surfaces.

10 Chaque nanotube peut comprendre au moins un, au moins deux, au moins cinq, au moins dix, au moins 20 ou au moins 100 polymères organiques greffés, chaque polymère organique greffé sur un même nanotube pouvant présenter une séquence en unités identique avec, ou
15 différent de l'autre (ou des autres) polymère(s) greffé(s). De même, les polymères organiques greffés sur des nanotubes différents peuvent présenter une séquence en unités identique pour tous les nanotubes ou différente.

20 Le polymère organique mis en œuvre dans le cadre de la présente invention comprend :

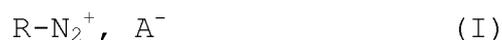
- au moins une unité dérivée d'un sel d'aryle clivable, et/ou
- au moins une unité dérivée d'un monomère
25 présentant au moins une liaison de type éthylénique, et/ou
- au moins une unité dérivée d'un monomère présentant au moins deux fonctions carboxylique, et/ou
- au moins une unité dérivée d'un monomère
30 présentant aux moins deux fonctions amine et/ou

- au moins une unité dérivée d'un monomère présentant une fonction carboxylique et une fonction amine. Le polymère organique mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est avantageusement constituée
5 de motifs répétitifs correspondant à de telles unités.

La couche d'accroche que forment les polymères organiques greffés sur les nanotubes peut contenir un autre matériau nanoscopique, notamment tel que des nanoparticules métalliques (Cu, Ar, Ag, Co, Si, Au, Ti,
10 Pd, Cr, Al ou Pt) ou d'oxydes métalliques (TiO₂, TiO, etc ...).

Avantageusement, le polymère organique mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est substitué par au moins une fonction réactive telle que
15 précédemment définie.

Par « sel d'aryle clivable », on entend, dans le cadre de la présente invention, un sel d'aryle clivable choisi dans le groupe constitué par les sels d'aryle diazonium, les sels d'aryle d'ammonium, les
20 sels d'aryle phosphonium, les sels d'aryle iodonium et les sels d'aryle sulfonium. Plus particulièrement, un sel d'aryle clivable utilisable dans le cadre de la présente invention est de formule (I) suivante :



25 dans laquelle :

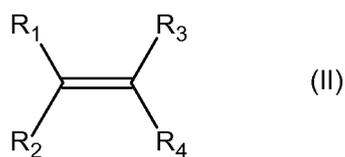
- A représente un anion monovalent, notamment choisi parmi les anions inorganiques tels que les halogénures comme I⁻, Br⁻ et Cl⁻, les halogénoborates tels que le tétrafluoroborate, les perchlorates et les
30 sulfonates et les anions organiques tels que les alcoolates et les carboxylates et

- R représente un groupe aryle, correspondant à une structure carbonée aromatique ou hétéroaromatique, éventuellement mono- ou polysubstituée, constituée d'un ou plusieurs cycles aromatiques ou hétéroaromatiques
5 comportant chacun de 3 à 8 atomes, le ou les hétéroatomes pouvant être N, O, P ou S. Le ou les substituants peuvent contenir un ou plusieurs hétéroatomes, tels que N, O, F, Cl, P, Si, Br ou S ainsi que des groupes alkyles en C₁ à C₆ ou des groupes
10 thioalkyles en C₄ à C₁₂ notamment.

Par « monomère présentant au moins une liaison de type éthylénique », on entend avantageusement un monomère présentant une insaturation vinylique, une
15 insaturation allylique et/ou une insaturation acrylique.

De tels monomères sont choisis parmi les monomères de formule (II) suivante :

20



dans laquelle les groupes R₁ à R₄, identiques ou différents, représentent un atome monovalent non métallique tel qu'un atome d'halogène, un atome
25 d'hydrogène, un groupe chimique saturé ou insaturé, tel qu'un groupe alkyle, aryle, un groupe -COOR₅ dans lequel R₅ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₂ et de préférence en C₁-C₆, un nitrile, un carbonyle, une amine ou un amide.

Avantageusement, les monomères présentant au moins une liaison éthylénique mis en œuvre dans le cadre de la présente invention sont substitués par au moins une fonction réactive telle que précédemment définie.

5

Le procédé de préparation du matériau composite particulier tel que précédemment défini (i.e. nanotubes greffés + matrice de remplissage) et mis en œuvre dans le dispositif selon l'invention comprend les étapes successives consistant à :

10

a) greffer, sur la pluralité de nanotubes, au moins un polymère organique,

b) disposer entre les nanotubes obtenus suite à l'étape (a) une matrice telle que précédemment définie.

15

L'étape (b) du procédé a déjà été explicitée.

Lors de l'étape (a) du procédé de préparation d'un matériau composite, toute technique permettant le greffage d'un polymère organique est utilisable. Cette dernière est avantageusement choisie parmi

20

- une fonctionnalisation des nanotubes suivie d'un couplage avec un polymère organique [16] ;

- un greffage chimique radicalaire basé sur le procédé décrit dans la demande internationale WO 2008/078052 [17] et dans l'article de Mévellec et al. 2007 [18] ;

25

- un électrogreffage, des informations complémentaires sur l'électrogreffage sur des nanotubes de carbone pouvant être obtenues dans l'article de Tessier et al., 2008 [19] ;

30

- un photogreffage ;

- un greffage par polymérisation radicalaire par transfert d'atomes ou ATRP (pour « Atom Transfer Radical Polymerization ») ;

5 - un greffage par polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde ou NMRP (pour « Nitroxide Mediated Radical Polymerization ») ;

- un greffage par polymérisation radicalaire par addition fragmentation tels que les procédés RAFT (pour « Reversible Addition Fragmentation chain
10 Transfer ») ou MADIX (pour « MACromoleculare Design via Interchange of Xanthane ») ;

- un greffage en phase vapeur ou

- un greffage activé par les micro-ondes.

De plus amples informations sur les autres
15 techniques de greffage susceptibles d'être utilisées lors de l'étape (a) du procédé pour préparer le matériau composite mis en œuvre dans le cadre de la présente invention peuvent être obtenues dans l'article de Fan et al., 2007 [20] et dans les articles cités
20 dans ce dernier.

Il convient de remarquer que les méthodes utilisées pour préparer la couche d'accroche ne perturbent pas l'alignement des nanotubes. Aussi, il
25 est possible d'avoir un matériau présentant un tapis dense de nanotubes alignés, avec de l'ordre de 10^5 à 10^{13} nanotubes/cm² et notamment de l'ordre de 10^9 à 10^{11} nanotubes/cm². Avantagusement, le désalignement maximum obtenu, suite au greffage covalent des
30 polymères organiques, pour un tapis dense de nanotubes est de 10 degrés et la tortuosité maximale de 3%, et,

en particulier, un désalignement de 5% pour une tortuosité de 1%.

Comme précédemment expliqué, l'utilisation combinée d'une couche d'accroche et d'une matrice de remplissage permet d'obtenir un matériau composite beaucoup plus solide qu'un tapis seul de nanotubes. Les nanotubes notamment alignés dans le matériau composite selon l'invention sont maintenus mécaniquement, ce qui permet d'obtenir une membrane ou une électrode beaucoup plus solide que les membranes et électrodes de l'état de la technique.

En effet, le matériau composite mis en œuvre dans le dispositif selon l'invention, avec ou sans couche d'accroche, peut se présenter sous forme d'une membrane ou d'une électrode. Lorsque le matériau composite est utilisé comme une électrode, il peut être disposé sur ou supporté par un élément tel qu'un élément en silicium. Toutefois, le caractère autosupporté du matériau composite, notamment lorsqu'il présente une couche d'accroche, rend un tel support optionnel et non obligatoire comme dans certaines électrodes de l'art antérieur.

Pour des applications en tant que membrane, le matériau composite mis en œuvre dans le cadre de la présente invention présente une matrice de remplissage avantageusement poreuse ou non poreuse, comme précédemment expliqué.

Pour des applications en tant qu'électrode, le matériau composite mis en œuvre dans le cadre de la

présente invention présente une matrice de remplissage conductrice ou isolante.

De plus, quelle que soit la matrice, il existe une conduction électrique dans l'axe des nanotubes mais aussi perpendiculairement à cet axe. En effet, il existe des contacts parasites qui diminuent le champ mais qui permettent une mise sous tension facilitée. De fait, il n'est plus nécessaire de contacter toute la base de l'électrode ou de la membrane. Ainsi, à titre d'exemples, pour un nanotube de carbone dont la longueur est de 100 μm , la résistance R dans l'axe du nanotube est comprise entre 0,1 et 100 ohms, pour un tapis de nanotubes de 1 cm de côté, la résistance transverse est comprise entre 10 et 500 ohms.

15

Que le matériau composite soit utilisé, dans le cadre de la présente invention, comme une membrane ou une électrode, il convient de noter que l'utilisation d'une matrice de remplissage isolante est avantageuse. En effet, l'emploi d'une matrice de remplissage isolante permet d'augmenter l'effet de champ des nanotubes et notamment du tapis de nanotubes en diminuant l'effet d'écrantage des nanotubes et notamment du tapis. On peut estimer que l'on gagne ainsi au moins un facteur 10 (sur l'utilisation d'une telle invention par rapport à un tapis simple).

De même, que le matériau composite soit utilisé comme une membrane ou une électrode, il peut se présenter sous différentes formes telles qu'une forme plane, nanostructurée ou spiralée.

30

Le dispositif selon l'invention comprend en plus du matériau composite tel que précédemment défini des moyens permettant de soumettre à un champ électrique ce matériau et ainsi le polariser moyennant
5 quoi l'effet de champ est généré.

Tout moyen permettant de soumettre à un champ électrique un matériau est utilisable dans le cadre de la présente invention. Avantageusement, les moyens mis en œuvre dans le cadre de la présente invention sont
10 choisis parmi des contacts électriques, une ou plusieurs électrodes et une source de tension.

Plus particulièrement, les moyens mis en œuvre dans le cadre de la présente invention sont au moins une électrode et au moins une source de tension
15 électriquement reliée, d'une part, au matériau composite tel que précédemment défini et, d'autre part, à ladite au moins une électrode. Ladite au moins une électrode est également désignée, dans la présente invention, sous le terme de « contre-électrode ». Il
20 convient de noter que le matériau composite selon la présente invention et la contre-électrode doivent être isolées électriquement.

Cette électrode peut être en un quelconque matériau communément utilisé pour une électrode. A
25 titre d'exemples non limitatifs, on peut citer une électrode comprenant une (ou plusieurs) couche(s) en un matériau métallique choisi parmi le cuivre, l'argent, le platine, le cobalt, l'or, le titane, le palladium, le chrome, l'aluminium et leurs alliages.
30 Avantageusement, l'électrode mise en œuvre peut être revêtue d'une couche isolante notamment en oxyde. En

variante, cette électrode peut se présenter sous forme d'un fil en un matériau précité.

Dans une forme de mise en œuvre particulière, cette électrode peut être en un matériau composite tel
5 que précédemment défini.

De plus, le dispositif selon la présente invention peut comprendre au moins deux électrodes en plus du matériau composite.

Tout générateur de tension électrique connu de
10 l'homme du métier est utilisable, dans le cadre de la présente invention, en tant que source de tension. La tension générée par la source de tension mise en œuvre dans le dispositif selon l'invention peut être pulsée alternative ou continue. Ainsi, le champ électrique
15 auquel est soumis le matériau composite du dispositif selon l'invention peut être continu ou variable.

Avantageusement, pour appliquer la stratégie d'électrolyse (oxydation des cellules et bullage), la tension est continue.

20 Pour mettre en œuvre la stratégie d'électroporation, cette tension est pulsée. Le générateur de tension électrique permet, en particulier, de fournir une alimentation en tension pulsée avec une tension inférieure ou égale à 1000 V,
25 une durée d'impulsions comprise entre 0,1 μ s et 100 ms et, notamment entre 0,5 μ s et 10 ms et une fréquence d'impulsions inférieure ou égale à 100 kHz. Tout ou partie du dispositif selon l'invention peut être disposé dans un milieu liquide. Avantageusement, le
30 matériau composite et la contre-électrode sont disposés dans un milieu liquide qui peut être, à titre

d'exemples, une solution, une émulsion ou une micro-émulsion. Les différents types de milieu liquide envisageables seront explicités ci-après.

Il convient de noter que les valeurs de toutes
5 les tensions sont données dans la présente invention
sous forme de valeurs absolues et qu'elles doivent se
comprendre comme pouvant être positives ou négatives.
Ainsi, lorsqu'une tension pulsée est appliquée, la
tension appliquée à chaque impulsion peut être positive
10 ou négative et les tensions appliquées pour deux
impulsions consécutives peuvent être de même signe ou
de signe contraire. Il peut aussi s'agir d'une
impulsion de fréquence variable (wobulation)
alternative.

15 Dans un milieu liquide, en particulier en
présence d'eau, l'utilisation de l'effet de pointe peut
conduire à exalter le mécanisme de dissociation des
molécules d'eau en molécules de di-hydrogène et de di-
oxygène, plus connu sous le nom « d'électrolyse de
20 l'eau ». Deux des effets de l'électrolyse de l'eau sous
l'action d'un champ électrique sont :

- la possibilité d'oxyder des molécules et ainsi de les dégrader ;
- la possibilité de créer des bulles au
25 voisinage de la surface du matériau composite, tel
qu'une membrane, une électrode ou un revêtement, qui
pourrait permettre de décoller le biofilm qui s'y
serait accroché.

L'utilisation de ces deux phénomènes peut aussi
30 être mise à profit dans le cadre de la présente
invention en complément des techniques

d'électroporation car ils nécessitent l'utilisation d'une tension continue et non variable. Le phénomène d'électrolyse de l'eau peut être facilement mis en évidence. En effet, en plaçant le matériau composite
5 selon l'invention dans de l'eau en présence d'une contre-électrode du type fil et en appliquant une tension notamment de 5 V, l'apparition de bulles à la surface du matériau composite révèle cette électrolyse.

En variante, tout ou partie du dispositif selon
10 l'invention peut être disposé sur un support tel qu'une biopuce, un puits d'une plaque multi-puits utilisé en biologie ou dans les biotechnologies, un récipient ou un container utile en agroalimentaire pour la conservation ou le traitement de denrées alimentaires
15 comme du lait ou des jus de fruits. Avantageusement, le matériau composite et la contre-électrode sont disposés sur un tel support.

La présente invention concerne l'utilisation
20 d'un dispositif selon l'invention pour désencrasser la surface et/ou les pores du matériau composite tel que précédemment défini ou pour modifier un matériau composite tel que précédemment défini.

25 Par « désencrasser », on entend, dans la présente invention, pour l'empêchement, la réduction et/ou l'élimination de l'encrassement.

Ainsi, la présente invention concerne un procédé pour empêcher, réduire et/ou éliminer
30 l'encrassement d'un matériau composite et, plus particulièrement, l'encrassement à la surface, au

niveau des pores et dans les pores (i.e. à l'intérieur des nanotubes) du matériau composite tel que précédemment défini, comprenant une étape consistant à soumettre ledit matériau composite à un champ électrique. Un tel procédé met en œuvre le dispositif selon l'invention tel que précédemment défini.

Un tel procédé est applicable que le matériau composite se présente sous forme d'une membrane, d'une électrode ou d'un revêtement hydrophobe. Ce procédé concerne, avantageusement, l'encrassement des membranes notamment utilisées en filtration.

Dans le cadre de la présente invention, par « procédé pour empêcher l'encrassement », on entend un procédé préventif, appliqué au matériau composite et notamment à une membrane poreuse à base de nanotubes selon l'invention qui prévient tout début de germination minérale ou organique. De fait, le matériau ou la membrane résiste à l'encrassement. Dans ce cas, le champ électrique est généré préalablement à toute utilisation du matériau ou de la membrane et ce, pour protéger ces derniers de tout encrassement, en surface, au niveau des pores et dans les pores (i.e. à l'intérieur des nanotubes).

Les valeurs dans les exemples et variantes donnés ci-après s'entendent pour un matériau composite comprenant des nanotubes de carbone avec

- une densité de NTC variable et notamment comprise entre 10^4 et 10^{13} nanotubes/cm² de matériau ;
- des NTCs avec des diamètres externes compris entre 2 et 500 nm, avantageusement entre 5 et 100 nm et plus particulièrement entre 5 et 80 nm ;

- des NTCs avec des diamètres internes compris entre 0,5 et 100 nm, avantageusement entre 1 et 30 nm et plus particulièrement entre 2 et 20 nm ;

- la longueur des NTCs correspond à l'épaisseur
5 du matériau et est comprise entre 1 μm et 1 mm, notamment entre 2 et 800 μm et, en particulier, entre 3 et 100 μm .

Dans une 1^{ère} variante et à titre d'exemple, le procédé préventif selon l'invention peut être mis en
10 œuvre à l'aide d'un champ électrique constant auquel un matériau composite selon l'invention comprenant des nanotubes de carbone, est soumis en appliquant une tension constante, comprise entre 0,1 et 100 V et, notamment entre 1 et 50 V, pendant un temps de 1 à
15 10000 s, et notamment entre 5 et 100 s.

Dans une 2^{nde} variante et à titre d'exemple, le procédé préventif selon l'invention peut être mis en œuvre à l'aide d'un champ électrique variable auquel un
20 matériau composite selon l'invention comprenant des nanotubes de carbone est soumis en appliquant une tension pulsée, comprise entre 50 et 1000 V et, notamment entre 100 et 500 V, avec des impulsions dont la durée est comprise entre 0,1 μs et 100 ms et, notamment, entre 0,1 et 50 ms et dont la fréquence est
25 comprise entre 10 Hz à 100 kHz et, notamment entre 50 Hz et 1000 Hz.

Dans le cadre de la présente invention, par « réduire ou éliminer l'encrassement », on entend un
procédé curatif, appliqué à la membrane poreuse à base
30 de nanotubes qui permet d'obtenir une membrane présentant un encrassement moins important que celui

obtenu avec la même membrane (i.e. avec un matériau composite identique) utilisée dans les mêmes conditions et pendant le même temps. Le procédé selon l'invention est, dans ce cas, un procédé de traitement d'un
5 matériau composite ou d'une membrane selon l'invention en cours d'utilisation.

Dans une 1^{ère} variante et à titre d'exemple, le procédé curatif peut être mis en œuvre à l'aide d'un champ électrique constant auquel un matériau composite
10 selon l'invention comprenant des nanotubes de carbone est soumis en appliquant une tension constante, comprise entre 0,1 et 100 V et, notamment entre 1 et 50 V, pendant un temps de 1 à 10000 s, et notamment entre 10 et 8000 s.

Dans une 2^{nde} variante et à titre d'exemple, le procédé curatif peut être mis en œuvre à l'aide d'un champ électrique constant auquel un matériau composite
15 selon l'invention comprenant des nanotubes de carbone est soumis en appliquant une tension pulsée, comprise entre 50 et 1000 V et, notamment entre 200 et 900 V, avec des impulsions dont la durée est comprise entre
20 0,1 μ s et 100 ms et, notamment entre 0,1 et 90 ms et dont la fréquence est comprise entre 10 Hz à 100 kHz et, notamment entre 50 et 1000 Hz.

25 Le procédé de désencrassement peut être généré régulièrement tout au long de la vie du matériau composite, soit par prévention, soit par curation.

Il convient de souligner qu'il est possible de suivre le niveau d'encrassement d'une membrane par
30 mesure de la résistance et de déclencher une stratégie

de désencrassement adaptée. Dans ce cas, on peut parler de « membrane active ».

Le procédé de désencrassement selon la présente invention concerne également un procédé permettant de
5 nettoyer la surface d'un revêtement (ou coating) hydrophobe à base de nanotubes de carbone tel que précédemment défini, présentant des propriétés de super fluidité lorsqu'un liquide, par exemple de l'eau, glisse sur sa surface. En effet, dans le cas d'un
10 revêtement qui serait soumis à un environnement tel qu'un encrassement puisse venir détériorer ses qualités de super fluidité, par exemple un revêtement anti-fouling marin constamment au contact d'eau de mer, les deux stratégies de nettoyage i.e. de désencrassement
15 présentées ci-dessus sont aussi applicables.

De plus, les nanotubes sont aussi connus pour leur capacité à renforcer un matériau composite, en particulier, un matériau composite piézo-électrique. L'utilisation de nanotubes dans le cas où la matrice
20 est un matériau composite piézo-électrique permet d'améliorer le comportement piézo-électrique du matériau de base [21] et donc de mettre en œuvre des techniques classiques de décolmatage par effet de vibration piézo-électrique.

25

La présente invention concerne également un procédé pour modifier un matériau composite tel que précédemment défini, comprenant une étape consistant à soumettre ledit matériau composite à un champ
30 électrique. Un tel procédé met en œuvre le dispositif selon l'invention tel que précédemment défini.

Par « pour modifier un matériau composite », on entend, dans le cadre de la présente invention, un procédé (1) pour séparer en au moins deux parties distinctes un tel matériau composite, (2) pour réduire ou amincir un tel matériau composite, (3) pour augmenter la qualité structurale d'un tel matériau composite et/ou (4) pour créer une matrice mésoporeuse sur un tel matériau composite.

L'effet de champ précédemment décrit peut être utilisé pour séparer en au moins deux parties distinctes un matériau composite tel que précédemment défini i.e. pour découper, dans le sens de son épaisseur, ce matériau composite. La Figure 1A est une représentation de cette découpe. Pour une telle utilisation et à titre d'exemple, le champ électrique auquel un matériau composite comprenant des nanotubes de carbone est soumis, est obtenu en appliquant une tension pulsée, supérieure à 1 kV et, notamment comprise entre 2 et 100 kV, avec des impulsions dont la durée est comprise entre 0,1 μ s et 100 ms et, notamment entre 0,1 et 90 ms et dont la fréquence est comprise entre 10 Hz à 100 kHz et, notamment entre 50 et 1000 Hz.

L'effet de champ précédemment décrit peut aussi être utilisé pour réduire l'épaisseur du matériau composite et, plus particulièrement, pour réduire la longueur des nanotubes dans le matériau composite, comme représenté à la Figure 1B. Pour une telle utilisation et à titre d'exemple, le champ électrique auquel un matériau composite selon l'invention comprenant des nanotubes de carbone est soumis est

obtenu en appliquant une tension pulsée, supérieure à 1 kV et, notamment comprise entre 2 et 100 kV, avec des impulsions dont la durée est comprise entre 0,1 μ s et 100 ms et, notamment entre 0,1 et 90 ms et dont la fréquence est comprise entre 10 Hz à 100 kHz et, notamment entre 50 et 1000 Hz.

L'augmentation de la qualité structurale du matériau composite et notamment des nanotubes traduit l'absence de défauts dans la structure cristalline des nanotubes, la continuité des parois, l'alignement et la rectitude des nanotubes. Elle peut se déterminer par des analyses RAMAN en particulier pour les NTC en regardant les modes RBS et le ratio des modes ID/IG qui doit être le plus proche possible de l'unité. A titre d'exemple, une telle augmentation est mise en œuvre en soumettant un matériau composite selon l'invention comprenant des nanotubes de carbone à un champ électrique obtenu en appliquant une tension pulsée, supérieure à 1 kV et, notamment comprise entre 2 et 100 kV, avec des impulsions dont la durée est comprise entre 0,1 μ s et 100 ms et, notamment entre 0,1 et 90 ms et dont la fréquence est comprise entre 10 Hz à 100 kHz et, notamment entre 50 et 1000 Hz.

Une application du dispositif selon l'invention liée à la modification d'un matériau composite tel que précédemment défini concerne la préparation d'une membrane bi-couche avec une 1^{ère} couche correspondant audit matériau composite et une 2^{nde} couche disposée sur la 1^{ère} correspondant à une membrane microporeuse. Cette application met en œuvre un matériau composite tel que précédemment « enterré » dans une matrice de

remplissage, avantageusement une matrice polymère, qui peut être identique à ou différente de la matrice de remplissage qui le constitue. En effet, l'application d'une tension sur une membrane dont les nanotubes sont enterrés a pour effet de créer des porosités au droit des nanotubes. La porosité ainsi obtenue étant supérieure à celle des nanotubes, la structure réalisée correspond à la superposition d'une membrane microporeuse (matrice seule et notamment polymère seul) sur une membrane nanoporeuse (tapis de nanotubes alignés, fonctionnalisés et imprégnés de matrice de remplissage). La Figure 1C est une schématisation de cette application. Pour une telle utilisation et à titre d'exemple, le champ électrique auquel la membrane dont les nanotubes de carbone sont enterrés dans une matrice est soumise, est obtenu en appliquant une tension pulsée, supérieure à 1 kV et, notamment comprise entre 2 et 100 kV, avec des impulsions dont la durée est comprise entre 0,1 μ s et 100 ms et, notamment entre 0,1 et 90 ms et dont la fréquence est comprise entre 10 Hz à 100 kHz et, notamment entre 50 et 1000 Hz.

La présente invention concerne enfin un procédé pour électroporer au moins une cellule comprenant les étapes consistant à :

- α) mettre ladite cellule en présence d'un matériau composite tel que précédemment défini ;
- β) soumettre ledit matériau composite à un champ électrique. Un tel procédé met en œuvre le

dispositif selon l'invention tel que précédemment défini.

Par « électroporer une cellule », on entend, dans le cadre de la présente invention, un procédé
5 entraînant des dommages au niveau de la membrane plasmique, de la membrane cellulaire, de la capsule et/ou de la paroi cellulaire de la cellule en ouvrant des pores dans ces dernières et ainsi en perméabilisant la cellule. Ces dommages peuvent être réversibles ou
10 irréversibles.

Lorsqu'ils sont réversibles, les dommages causés au niveau de la membrane plasmique, de la membrane cellulaire, de la capsule et/ou de la paroi
15 cellulaire n'affectent que peu la cellule, se présentent comme une poration cellulaire temporaire et peuvent être « réparés » en utilisant la machinerie cellulaire.

Dans ce cas, le procédé pour électroporer au
20 moins une cellule peut être utilisé pour modifier cette dernière. Ainsi, le procédé selon l'invention comprend une étape supplémentaire consistant à modifier la cellule électroporée.

Cette étape additionnelle comprend la mise en
25 contact de la cellule électroporée avec un élément apte à la modifier. Elle peut consister à mettre la cellule à électroporer dans un milieu comprenant un élément apte à la modifier et un matériau composite tel que précédemment défini et ce, préalablement à l'étape (β).
30 En variante, elle peut consister à mettre la cellule déjà électroporée en présence d'un élément apte à la

modifier. Par « élément apte à la modifier », on entend une molécule naturelle ou synthétique, notamment une molécule biologique ou biologiquement active, qui peut être apte à transformer la cellule et/ou à en modifier
5 les propriétés, les caractéristiques et/ou le comportement.

Cette étape supplémentaire est une technique « classique » d'électroporation. Elle est donc aussi utilisable dans le cadre de la présente invention dont
10 le bénéfice est essentiellement de permettre de générer des champs équivalents aux électrodes classiques mais avec des niveaux de tension plus faibles, donc plus faciles à mettre en œuvre électroniquement, moins chers et plus économiques énergétiquement.

15

Dans le cas de dommages réversibles et à titre d'exemple, le champ électrique auquel un matériau composite selon l'invention comprenant des nanotubes de carbone dans une matrice lors de l'étape (β) est
20 soumis, est obtenu en appliquant une tension pulsée comprise entre 1 V et 1 kV et, notamment comprise entre 10 et 100 V, avec des impulsions dont la durée est comprise entre 0,1 μ s et 100 ms et, notamment entre 0,1 et 90 ms et dont la fréquence est comprise entre 10 Hz
25 à 100 kHz et, notamment entre 50 et 1000 Hz.

Lorsque les dommages causés sont irréversibles, ils peuvent aller jusqu'à la destruction de la membrane plasmique, de la membrane cellulaire, de la capsule
30 et/ou de la paroi cellulaire et donc à l'éclatement de la cellule. Le procédé pour électroporer une cellule

selon l'invention peut donc être mis en œuvre pour éliminer ou détruire ladite cellule. De fait, il trouve de nombreuses applications dans le traitement et la désactivation des déchets biologiques, le traitement et
5 la conservation des denrées alimentaires telles que l'eau minérale, les jus de fruits, le lait, les boissons lactées et autres et/ou dans le traitement thérapeutique.

Dans le cas de dommages irréversibles et à titre d'exemple, le champ électrique auquel un matériau composite selon l'invention comprenant des nanotubes de carbone dans une matrice lors de l'étape (β) est soumis, est obtenu en appliquant une tension pulsée, comprise entre 1 V et 1 kV et, notamment comprise entre
10 10 et 100 V, avec des impulsions dont la durée est comprise entre 0,1 μ s et 100 ms et, notamment entre 0,1 et 90 ms et dont la fréquence est comprise entre 10 Hz à 100 kHz et, notamment entre 50 et 1000 Hz.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « cellule », aussi bien une cellule de type procaryote que de type eucaryote. Parmi les cellules eucaryotes, la cellule peut être une levure telle qu'une levure du genre *Saccharomyces* ou *Candida*, une
25 cellule animale et notamment une cellule de mammifères, une cellule végétale ou une cellule d'insectes. Les cellules de mammifères peuvent notamment être des cellules tumorales, des cellules de lignée somatique normale ou des cellules souches. Les cellules de type
30 procaryote sont des bactéries qui peuvent être des gram + ou -. Parmi ces bactéries, on peut citer, à

titre d'exemples et de façon non-exhaustive, les bactéries appartenant aux embranchements des spirochètes et des chlamydiae, les bactéries appartenant aux familles des entérobactéries (telles que *Escherichia coli*), des streptococcacées (telles que streptococcus), des micrococcacées (telles que staphylococcus), des légionelles, des mycobactéries, des bacillacées et autres.

Les cellules mises en œuvre dans le cadre de la présente invention peuvent se présenter sous forme d'une culture cellulaire en suspension ; sous forme d'une culture cellulaire attachée sur un support tel qu'une boîte de culture ou une boîte multipuits ; sous forme d'un tissu « ex vivo » ; sous forme d'un tissu « in vivo » ; dans un échantillon liquide tel qu'une denrée alimentaire ou un déchet biologique ; dans un fluide biologique préalablement extrait d'un corps humain ou animal, ledit échantillon pouvant avoir subi différents traitements préalables comme une centrifugation, une concentration, une dilution ...

Il est clair que le procédé pour électroporer au moins une cellule peut être mis en œuvre aussi bien *in vivo* qu'*in vitro*. Il peut donc être comparé dans certains cas et notamment lorsque des molécules à visée thérapeutique sont introduites dans la (ou les) cellule(s) électroporé(es) à un traitement thérapeutique. Par conséquent, la présente invention concerne un dispositif tel que précédemment défini pour utilisation pour électroporer au moins une cellule.

Dans le cadre du procédé d'électroporation selon l'invention, le matériau composite et la contre-électrode peuvent être disposés dans les milieux liquides précédemment envisagés dans lesquels se trouve(nt) la (ou les) cellule(s) à électroporer ; au niveau des récipients contenant lesdits milieux liquides ; sur les supports sur lesquels se trouve(nt) la (ou les) cellule(s) à électroporer ; dans les tissus où se trouve(nt) la (ou les) cellule(s) à électroporer.

10

Dans la présente description, des valeurs avantageuses quant à la tension, la fréquence et la durée des impulsions sont données pour des cas de figures particuliers. Sur la base de cet enseignement, l'homme du métier saura déterminer, pour un cas de figure différent, les valeurs optimales à utiliser en tenant compte des paramètres d'influence qui sont :

- les paramètres de forme de l'électrode ou de la membrane : longueur des nanotubes, densité (i.e. distance entre chacun), diamètre, nombre de parois pour les NTCs, qualité d'alignement, résistance (du nanotube et transverse à la membrane i.e. nombre de connexion qui vont réduire l'effet de champ) ;

- les paramètres classiques de l'électroporation : type de liquide (essentiellement sa conductivité électrique, sa turbidité et la mobilité des espèces), le type et la taille de la cellule à électroporée et le type de membrane cellulaire ;

- les paramètres environnementaux : température, pression, écoulement etc ...

30

L'invention sera mieux comprise à la lecture des figures et exemples qui suivent. Ceux-ci n'ont pas pour but de limiter l'invention dans ses applications, il ne s'agit que d'illustrer ici les possibilités offertes par le dispositif et les procédés de l'invention.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La Figure 1 présente une schématisation de différentes applications de l'effet de champ pour modifier un matériau composite comprenant un tapis de nanotubes imprégné dans une matrice de remplissage et soumis à une forte tension (Figure 1A). Les différentes applications schématisées sont la découpe d'un tel matériau composite (Figure 1B), l'amincissement d'un tel matériau composite par raccourcissement des tapis de nanotubes dans la matrice (Figure 1C) et la réalisation d'une membrane comprenant un tel matériau composite sur lequel une membrane microporeuse est disposée avec création de chemin de percolation au droit des tapis dans la matrice (Figure 1D).

La Figure 2 présente une schématisation d'un dispositif selon la présente invention.

La Figure 3 présente une image en microscopie électronique à balayage d'une membrane encrassée (Figure 3A) et d'une membrane désencrassée suite à la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention (Figure 3B).

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**I. Préparation du matériau composite utilisable dans le dispositif selon l'invention.****I.1. Tapis de nanotubes de carbone.**

5 La croissance des tapis de nanotubes de carbone est réalisée par la technique « Aerosol assisted CVD » sur quartz (mélange ferrocène/toluène à 2,5%, Argon comme gaz porteur).

10 La dimension du tapis est de 800 µm, les nanotubes ont un diamètre externe moyen de 40 nm et interne moyen de 8 nm. La taille du tapis ainsi obtenu est de 1,5 cm x 1,5 cm.

Le substrat est retiré en un seul morceau en utilisant une lame de rasoir.

15

I.2. Réalisation d'un matériau composite selon l'invention.

Dans un pot, quelques gouttes d'une solution mère de résine époxy sont déposées sur le tapis seul.
20 La solution mère de résine époxy est composée des éléments suivants :

- 7,5 ml d'EPON (pour « Epoxy Embedding Medium, Glycerol Glycidyl Ether »);
- 6,5 ml de MNA (pour « Methylnadie anhydride ») ;
- 25 - 0,110 ml de DMP30 (2,4,6-tris(diméthylaminométhyl)phénol).

L'échantillon est placé dans une étuve à 60°C.
30 Pendant 30 min, un vide primaire est maintenu dans l'étuve puis l'échantillon est laissé 16 h à cette

température. Ensuite, on coupe la température pour revenir à la température normale en 12 h.

L'échantillon est aminci par polissage mécanique de disques abrasifs de rugosité décroissante (taille de grains par exemple P120, P180, P320, P600 pour amincir). L'amincissement est réalisé successivement sur les deux faces. Puis des disques abrasifs de taille de grains, par exemple, P1200, P2400 et P4000 sont successivement utilisés sur les deux faces et ce, pour polir. L'épaisseur obtenue de la membrane est voisine de 100 μm .

L'échantillon est nettoyé à l'eau puis à l'éthanol pour retirer les résidus du polissage.

Enfin, une couche conductrice d'or a été déposée, à l'aide d'un évaporateur sous vide, sur un seul côté de la membrane. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 100 nm. Elle n'a qu'un rôle d'amélioration de la conduction électrique.

Trois membranes identiques ci-après désignées Mem1, Mem2 et Mem3 sont préparées comme indiqué ci-dessus. La membrane Mem1 est gardée intacte comme référence.

Les membranes Mem2 et Mem3 sont plongées dans une solution saline réelle (eau saumâtre de l'étang de Berre) pendant 6 mois afin que les algues et le biofilm puissent se développer. Les conditions d'aérobie ne sont pas contrôlées, seul le bon développement du biofilm est contrôlé.

II. Dispositif selon la présente invention et utilisation.

Le dispositif mis en œuvre est présenté Figure 2.

5 Il comprend :

- la membrane Mem3 à NTCs alignés et matrice époxy préparée au point I après son séjour dans la solution saline réelle (Mem3) ;

10 - une contre-électrode sous forme d'un fil de cuivre (CE) ;

- une alimentation en tension pulsée (V).

Plus particulièrement, la membrane Mem3 est accrochée à un fil électrique par une pince. Un fil en 15 Cuivre est apporté comme contre électrode. On s'assure que, pendant toute la durée de l'expérience, il n'y a pas de contact entre les deux.

On utilise un générateur de courant capable de produire une tension de 100 V à des impulsions de 20 l'ordre de la microseconde. On soumet une séquence de 100 V d'amplitude, 10 μ s de durée d'impulsion et de 50 μ s de fréquence, pendant 10 min.

Le dispositif est placé dans un électrolyte du type eau de mer.

25

III. Résultats.

On sèche les membranes Mem2 après son séjour dans la solution saline réelle du point I et Mem3 suite au protocole décrit au point II dans une étuve sous 30 vide primaire pendant 4 h pour observations au microscope et comparaison avec la membrane Mem1.

Il apparaît clairement que la membrane Mem3 nettoyée conformément à un procédé de décolmatage selon l'invention présente une surface propre (Figure 3B) Cette surface est proche de celle de la membrane de référence Mem1.

Au contraire, la membrane Mem2 est colmatée suite à son séjour dans la solution saline réelle (Figure 3A).

RÉFÉRENCES

- [1] Hummer et al., 2001, « Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube », 5 Nature, vol. 414, pages 188-190.
- [2] Kang et al., 2007, « Single-walled carbon nanotubes exhibit strong antimicrobial activity », Langmuir, vol. 23, pages 8670-8673.
- [3] Brady-Estevez et al., 2010, « Multi-walled 10 nanotube filter : improving viral removal at low pressure », Langmuir, vol. 26, pages 14975-14982.
- [4] Membrane for Water treatment , Ed. K. Peinemann and S. Pereira-Nunes, Wiley-VCH, 2010
- [5] Demande internationale WO 2011/063458 15 déposée au nom de University of Sidney et publiée le 3 juin 2011.
- [6] Cui et al., 2003, « The use of gas bubbling to enhance membrane processes », J. of Membrane Sci., vol. 221, pages 1-35.
- [7] Bonard et al., 2002, « Field emission of 20 individual carbon nanotubes in the scanning electron microscope », Phys Rev. Lett., vol. 89, pages 197602.
- [8] Thèse de Marchand, 2009, "Synthèse in-situ et caractérisation de nanotubes de carbone individuels 25 sous émission de champ », Université de Lyon, paragraphes 2.3.1 et 2.3.2, pages 62 à 64.
- [9] Yantzi et Yeow, 2005, « Carbon nanotubes enhanced pulsed electric field electroporation for medical applications », Mechatronics and automation, 30 2005 IEEE International Conference, vol. 4, pages 1872-1877.

[10] Demande internationale WO 2008/062378 déposée au nom de Scuola Superiore di Studi Universitari e di Perfezionamento Sant'Anna et publiée le 29 mai 2008.

5 [11] Rojas-Chapana et al., 2005, « Multi-walled carbon nanotubes for plasmid delivery into *Escherichia coli* cells », *Lab. Chip*, vol. 5, pages 536-539.

[12] Demande internationale WO 2008/028155 déposée au nom de Virginia Tech Intellectual Properties
10 et publiée le 6 mars 2008.

[13] Demande de brevet US 2004/0173506 déposée au nom de Doktyez et al. et publiée le 9 septembre 2004.

[14] Demande internationale WO 2009/141528
15 déposée au nom du Commissariat à l'Energie Atomique et publiée le 26 novembre 2009.

[15] Pichot et al., 2004, « Evidence of strong nanotube alignment and for iron preferential growth axis in multiwalled carbon nanotube carpets », *Applied
20 Physics Letters*, vol. 85, pages 473-475.

[16] Bahr et al., 2002, « Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes », *J. Mater. Chem.*, vol. 12, pages 1952-1958.

[17] Demande internationale WO 2008/078052
25 déposée au nom du Commissariat à l'Energie Atomique et publiée le 3 juillet 2008.

[18] Mévellec et al., 2007, « Grafting polymers on surfaces : a new powerful and versatile diazoniumsalt-based one-step process in aqueous
30 media », *Chem. Mater.*, vol. 19, pages 6323-6330.

[19] Tessier et al., 2008, « Grafting organic polymer films on surfaces of carbon nano-tubes by Surface Electroinitiated Emulsion Polymerization », Physica Status Solidi A, vol. 205, pages 1412-1418.

5 [20] Fan et al., 2007, « Synthesis of polymer grafted carbon nanotubes by nitroxide mediated radical polymerization in the presence of spin*-labeled carbon nanotubes », Macromolecular Nanotechnology, vol. 43, pages 26-34.

10 [21] Tian et Wang, 2008, « Fabrication and performances of epoxy/multi-walled carbon nanotubes/piezoelectric ceramic composites as rigid piezo-damping material », J. Mater. Sci., vol. 43, pages 4979-4987.

15

REVENDICATIONS

1. Dispositif comprenant :

5 i) un matériau composite comprenant (1) une pluralité de nanotubes conducteurs ou semi-conducteurs, et (2) une matrice disposée entre ces nanotubes ; et

ii) des moyens permettant de soumettre ledit matériau composite à un champ électrique.

10 2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que tout ou partie des nanotubes conducteurs ou semi-conducteurs sont des nanotubes inorganiques, avantageusement choisis dans le groupe constitué par des nanotubes d'oxyde de zinc (ZnO), des
15 nanotubes de nitrure de gallium (GaN), de nitrure de Bore (BN), des nanotubes du bisulfure de tungstène (WS₂), des nanotubes de bisulfure de molybdène (MoS₂), des nanotubes de séléniure de tungstène (WSe₂), des nanotubes de dioxyde de titane (TiO₂) ou des nanotubes
20 de trioxyde de molybdène (MoO₃) ou un de leurs mélanges.

3. Dispositif selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que tout ou partie des nanotubes
25 conducteurs ou semi-conducteurs sont des nanotubes organiques et avantageusement des nanotubes de carbone.

4. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que
30 lesdits nanotubes sont alignés en parallèle les uns par rapport aux autres.

5. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la densité desdits nanotubes est comprise entre 10^4 et 10^{13} nanotubes/cm² de matériau composite, avantageusement de l'ordre de 10^5 à 10^{13} nanotubes/cm² et notamment de l'ordre de 10^9 à 10^{11} nanotubes/cm².

6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins un polymère organique est greffé sur les nanotubes conducteurs ou semiconducteurs.

7. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite matrice est choisie dans le groupe constitué par une matrice céramique, une matrice polymère, une matrice métallique, une matrice issue de la biomasse ou une matrice issue de dérivés cellulosiques et leurs mélanges.

8. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lesdits moyens sont choisis parmi des contacts électriques, une (ou plusieurs) électrode(s) et une source de tension.

9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lesdits moyens sont au moins une électrode et au moins une source de tension électriquement reliée, d'une

part, au matériau composite tel que précédemment défini et, d'autre part, à ladite au moins une électrode.

5 10. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit champ électrique est continu ou variable.

10 11. Utilisation d'un dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, pour désencrasser la surface et les pores d'un matériau composite tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou pour modifier un matériau composite tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7.

15 12. Procédé pour empêcher, réduire et/ou éliminer l'encrassement d'un matériau composite tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant une étape consistant à soumettre ledit matériau composite à un champ électrique.

20

13. Procédé pour modifier un matériau composite tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant une étape consistant à soumettre ledit matériau composite à un champ électrique.

25

14. Procédé *in vitro* pour électroporer au moins une cellule comprenant les étapes consistant à :

30 α) mettre ladite cellule en présence d'un matériau composite tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7 ;

β) soumettre ledit matériau composite à un champ électrique.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire consistant à modifier la cellule électroporée.

16. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, pour utilisation pour électroporer au moins une cellule.

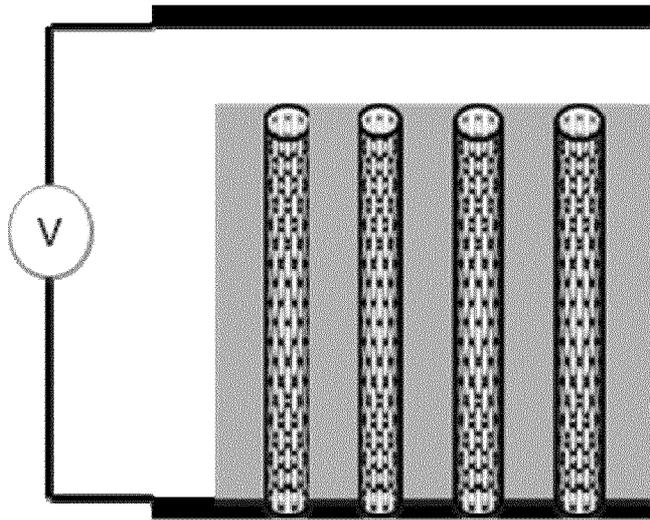


Figure 1A

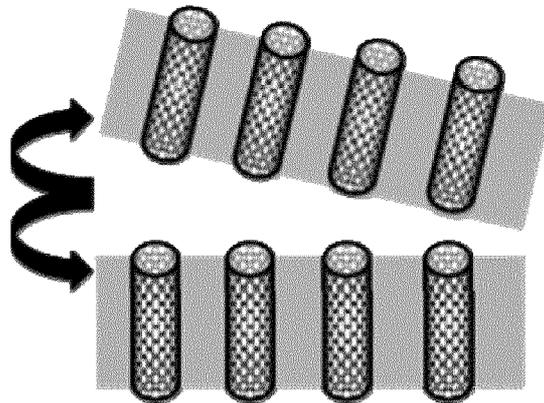


Figure 1B

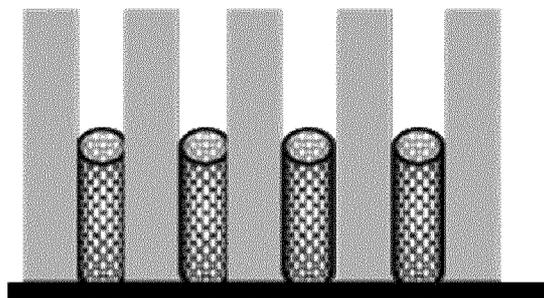


Figure 1C

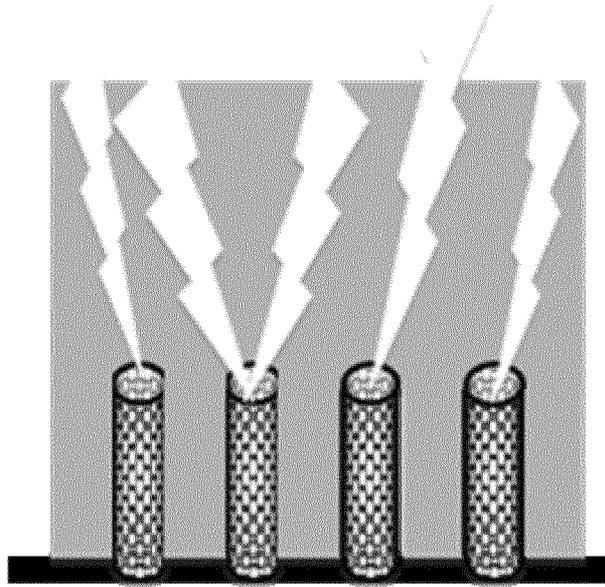


Figure 1D

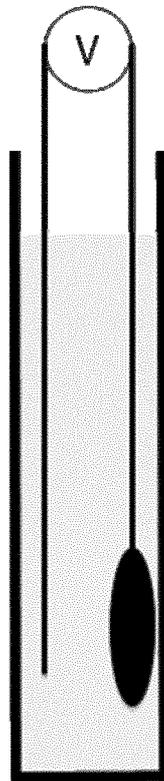
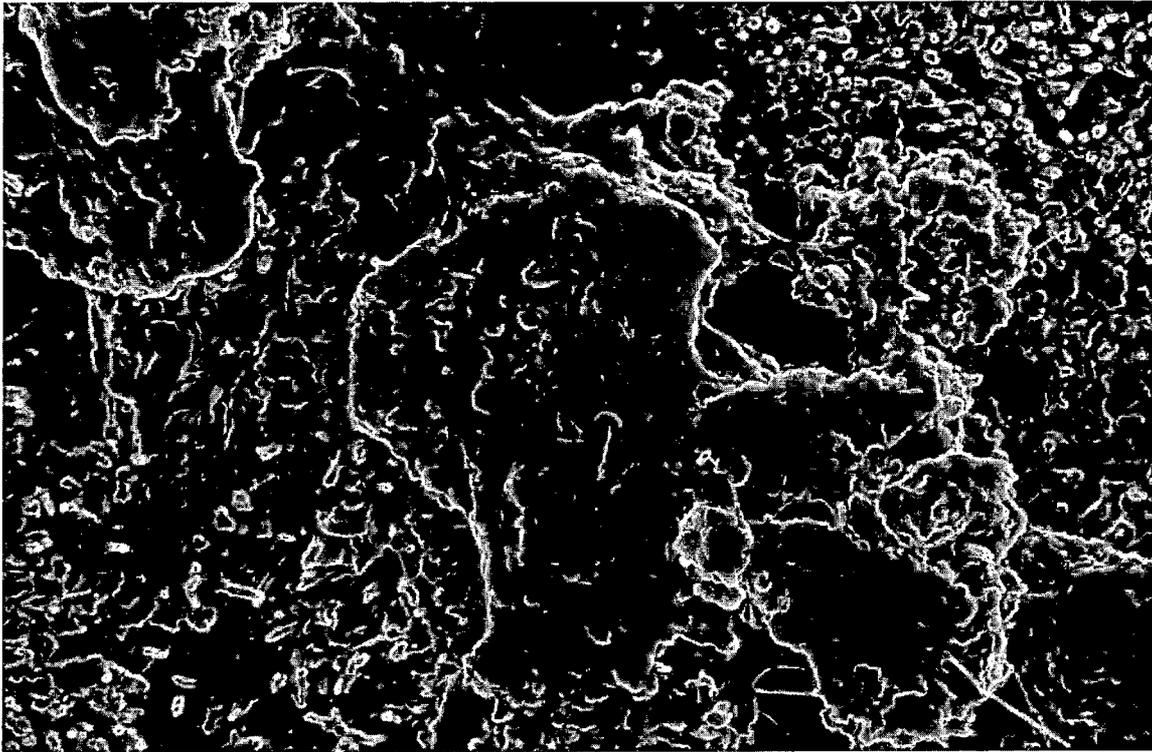
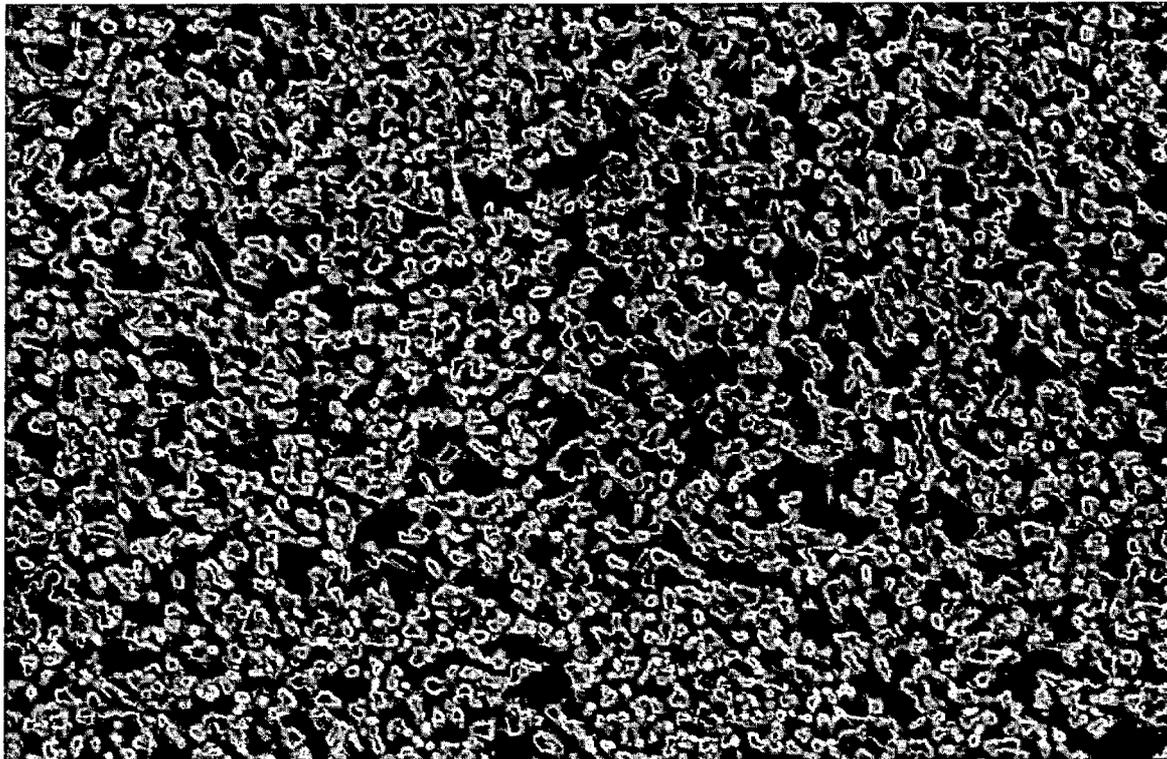


Figure 2



← 1 μm →

Figure 3A



← 1 μm →

Figure 3B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/069851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D65/02 B01D65/08 B01D69/14
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D C12M
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 7 229 556 B1 (HINDS III BRUCE JACKSON [US] ET AL) 12 June 2007 (2007-06-12) column 5, lines 18-32; figure 4; examples 1,3 column 4, lines 49-51 column 9, line 23 column 10, line 34	1-10, 13-16
X	WO 2004/080578 A1 (SELDON TECHNOLOGIES LLC [US]; COOPER CHRISTOPHER H [US]; CUMMINGS ALAN) 23 September 2004 (2004-09-23) paragraphs [0110] - [0112]	1-3,5-13
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 29 November 2012	Date of mailing of the international search report 07/12/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hennebrüder, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/069851

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>NAFICY S ET AL: "Modulated release of dexamethasone from chitosan-carbon nanotube films", SENSORS AND ACTUATORS A, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 155, no. 1, 1 October 2009 (2009-10-01), pages 120-124, XP026688124, ISSN: 0924-4247, DOI: 10.1016/J.SNA.2009.07.021 [retrieved on 2009-08-03] left-hand column, paragraphs 2,4 - page 121</p>	1-10,13
A	<p>----- WO 2008/062378 A2 (SCUOLA SUPERIORE DI STUDI UNI [IT]; RAFFA VITTORIA [IT]; MENCIASSI ARI) 29 May 2008 (2008-05-29) cited in the application the whole document -----</p>	13-16

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Please see supplemental sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 11, 12 (in full); 1-10, 13 (in part)

Device comprising a composite material with conducting/semi-conducting nanotubes arranged in an array and means for applying an electric field to said composite material; use of said device for unclogging the composite material.

2. Claims 14-16 (in full); 1-10, 13 (in part)

Device comprising a composite material with conducting/semi-conducting nanotubes arranged in an array and means for applying an electric field to said composite material; use of said device for in vitro electroporation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/069851

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 7229556	B1	12-06-2007	US 7229556 B1	12-06-2007
			US 7611628 B1	03-11-2009

WO 2004080578	A1	23-09-2004	AT 368505 T	15-08-2007
			AT 474658 T	15-08-2010
			CN 1867392 A	22-11-2006
			DE 602004007898 T2	17-04-2008
			EP 1603662 A1	14-12-2005
			ES 2291859 T3	01-03-2008
			HK 1097793 A1	14-01-2011
			JP 4520983 B2	11-08-2010
			JP 2006524177 A	26-10-2006
			US 2007084797 A1	19-04-2007
			US 2008041791 A1	21-02-2008
			WO 2004080578 A1	23-09-2004

WO 2008062378	A2	29-05-2008	US 2010035322 A1	11-02-2010
			WO 2008062378 A2	29-05-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/069851

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01D65/02 B01D65/08 B01D69/14 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01D C12M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 7 229 556 B1 (HINDS III BRUCE JACKSON [US] ET AL) 12 juin 2007 (2007-06-12) colonne 5, ligne 18-32; figure 4; exemples 1,3 colonne 4, ligne 49-51 colonne 9, ligne 23 colonne 10, ligne 34 -----	1-10, 13-16
X	WO 2004/080578 A1 (SELDON TECHNOLOGIES LLC [US]; COOPER CHRISTOPHER H [US]; CUMMINGS ALAN) 23 septembre 2004 (2004-09-23) alinéas [0110] - [0112] ----- -/--	1-3,5-13
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 29 novembre 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 07/12/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Hennebrüder, K

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>NAFICY S ET AL: "Modulated release of dexamethasone from chitosan-carbon nanotube films", SENSORS AND ACTUATORS A, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 155, no. 1, 1 octobre 2009 (2009-10-01), pages 120-124, XP026688124, ISSN: 0924-4247, DOI: 10.1016/J.SNA.2009.07.021 [extrait le 2009-08-03] colonne de gauche, alinéas 2,4 - page 121</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10,13
A	<p>WO 2008/062378 A2 (SCUOLA SUPERIORE DI STUDI UNI [IT]; RAFFA VITTORIA [IT]; MENCIASSI ARI) 29 mai 2008 (2008-05-29) cité dans la demande le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	13-16

Cadre n° II Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)

Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2)a) pour les raisons suivantes :

1. Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :

2. Les revendications n^{os} parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier :

3. Les revendications n^{os} parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre n° III Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes de cette nature.

3. Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}:

4. Aucune taxes additionnelles demandées n'ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}:

- Remarque quant à la réserve**
- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.
 - Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation.
 - Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 11, 12(complètement); 1-10, 13(en partie)

Dispositif comprenant un matériau composite avec des nanotubes conducteurs/semi-conducteurs disposées dans un matrice et des moyens pour soumettre ledit matériau composite à un champ électrique- Utilisation du dispositif pour désencrassement du matériau composite

2. revendications: 14-16(complètement); 1-10, 13(en partie)

Dispositif comprenant un matériau composite avec des nanotubes conducteurs/semi-conducteurs disposées dans un matrice et des moyens pour soumettre ledit matériau composite à un champ électrique- Utilisation du dispositif pour in-vitro électroporation

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/069851

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 7229556	B1	12-06-2007	US 7229556 B1	12-06-2007
			US 7611628 B1	03-11-2009

WO 2004080578	A1	23-09-2004	AT 368505 T	15-08-2007
			AT 474658 T	15-08-2010
			CN 1867392 A	22-11-2006
			DE 602004007898 T2	17-04-2008
			EP 1603662 A1	14-12-2005
			ES 2291859 T3	01-03-2008
			HK 1097793 A1	14-01-2011
			JP 4520983 B2	11-08-2010
			JP 2006524177 A	26-10-2006
			US 2007084797 A1	19-04-2007
			US 2008041791 A1	21-02-2008
			WO 2004080578 A1	23-09-2004

WO 2008062378	A2	29-05-2008	US 2010035322 A1	11-02-2010
			WO 2008062378 A2	29-05-2008
