

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/069032 A1

(43) Date de la publication internationale
11 avril 2019 (11.04.2019)

(51) Classification internationale des brevets :

C08K 3/36 (2006.01) *B33Y 70/00* (2015.01)
C08K 7/14 (2006.01) *B29C 64/153* (2017.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2018/052454

(22) Date de dépôt international :

04 octobre 2018 (04.10.2018)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1759265 04 octobre 2017 (04.10.2017) FR

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

(72) Inventeurs : **DURAND, Jean-Charles** ; 6 rue Alice Guy, 27000 Evreux (FR). **ZOVI, Ornella** ; Hameau de la Vastine, 4 impasse Pierre Corneille, 27230 LE THEIL-NOLENT (FR). **BRULE, Benoît** ; 1, Chemin des Monts, 27170 BEAUMONT-LE-ROGER (FR).

(74) Mandataire : **HERARD, Elise** ; 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,

KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

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

(54) Title: THERMOPLASTIC POWDER COMPOSITION AND REINFORCED THREE-DIMENSIONAL OBJECT PRODUCED BY 3D PRINTING OF SUCH A COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION DE POUDRE THERMOPLASTIQUE ET OBJET TRIDIMENSIONNEL RENFORCE FABRIQUE PAR IMPRESSION 3D D'UNE TELLE COMPOSITION

(57) Abstract: The present invention concerns a reinforced thermoplastic powder composition, comprising: - at least one polyamide powder with D50 less than 100 µm, - 5 to 70% by weight of at least one glass fibre: - with l50 in the range from 50 to 200 µm, - lmax less than 450 µm, - d50 in the range from 4 to 40 µm, - form factor F: 150/d50 between 5 and 15, and - 0.05 to 5% of a powder flow agent with D50 less than 20 µm; compared with the total weight of the composition. The present invention concerns, in particular, the use of said composition in 3D printing methods for producing reinforced three-dimensional objects.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de poudre thermoplastique renforcée, comprenant : - au moins une poudre de polyamide de D50 inférieur à 100 µm, - de 5 à 70% en poids d'au moins une fibre de verre : - de l50 compris dans la gamme de 50 à 200 µm, - de lmax inférieur à 450 µm, - de d50 compris dans la gamme de 4 à 40 µm, - de facteur de forme F : 150/d50 compris entre 5 et 15, et - de 0,05 à 5% d'un agent d'écoulement pulvérulent de D50 inférieur à 20 µm; sur le poids total de la composition. La présente invention concerne notamment l'utilisation de ladite composition dans les procédés d'impression 3D pour fabriquer des objets tridimensionnels renforcés.



WO 2019/069032 A1

**COMPOSITION DE POUDRE THERMOPLASTIQUE ET OBJET
TRIDIMENSIONNEL RENFORCE FABRIQUE PAR IMPRESSION 3D
D'UNE TELLE COMPOSITION**

5 Description

La présente invention concerne une composition de poudre thermoplastique, notamment polyamide, renforcée par des fibres de verre, et son utilisation dans les procédés d'agglomération de poudre, couche par couche, par fusion ou frittage pour fabriquer des objets tridimensionnels renforcés. Ces objets 3D
10 renforcés présentent des propriétés mécaniques particulièrement avantageuses dans les domaines suivants : automobile, ferroviaire, maritime, le transport routier, l'éolien, l'aéronautique et spatial, le sport, le bâtiment, les panneaux et les loisirs.

Par « objet 3D renforcé » au sens de l'invention, on entend un objet ou pièce
15 tridimensionnelle qui présente :

- un module élastique d'au moins 3000 MPa, de préférence d'au moins 3500 MPa ;
- un allongement à la rupture supérieur à 6% ;
- une contrainte à la rupture supérieure à 60 MPa ;

20 les trois propriétés ci-dessus étant mesurées selon la norme ISO 527-2 : 93-1B pour des objets construits en X/Y, c'est-à-dire fabriqués majoritairement dans les deux dimensions horizontales ou « à plat » dans le dispositif d'impression 3D ;

- une température de fléchissement sous charge (TFC), plus communément
25 nommée HDT en anglais pour Heat deflection temperature, d'au moins 150°C, de préférence d'au moins 180°C, déterminée selon la norme ISO 75-2:2013(F), barreaux posés à plat, méthode A (utilisant une charge de 1.8 MPa), avec une rampe de température de chauffe de 50°C.h-1.

Dans toute cette description, l'expression "compris dans la gamme de A à B" ou
30 « de A à B » désigne un intervalle incluant les bornes citées. Au contraire l'expression « entre A et B » désigne un intervalle excluant les bornes citées.

Par « impression 3D » ou « fabrication additive » au sens de l'invention, on entend tout procédé de fabrication de pièces en volume par ajout ou agglomération de poudre, couche par couche. L'agglomération de poudres par

fusion (ci-après « frittage ») est provoquée par un rayonnement, tel que par exemple un faisceau laser (laser sintering), un rayonnement infra rouge, un rayonnement UV, ou toute source de rayonnement électromagnétique permettant de faire fondre la poudre couche par couche pour fabriquer des objets tridimensionnels. La technologie de fabrication d'objets couche par couche est décrite notamment dans la demande de brevet WO2009138692 (pages 1 à 3).

Par « impression 3D » ou « fabrication additive » au sens de l'invention, on entend également les technologies de frittage sélectif utilisant un absorbeur, notamment les technologies connues sous les noms « High Speed Sintering » (HSS) et « Multi-Jet Fusion » (MJF). Dans ces technologies, la fabrication d'objets en 3D est faite également couche par couche à partir d'un fichier numérique, le procédé utilisant une poudre (par exemple un polymère) qui est fondue de manière maîtrisée pour chaque couche constituant l'objet 3D : un absorbeur est déposé sur la couche (au moyen par exemple d'une encre liquide dans le « procédé à jet d'encre ») avant l'exposition de la couche à un rayonnement électromagnétique (par exemple infra-rouge) qui provoque la fusion des zones contenant ledit absorbeur. Par exemple, les documents de brevet US9643359 et EP1648686 décrivent de tels procédés.

L'impression 3D est généralement utilisée pour produire des prototypes, des modèles de pièces (« rapid prototyping ») ou pour produire des pièces finies en petites séries (« rapid manufacturing »), par exemple dans les domaines : automobile, nautique, aéronautique, aérospatial, médical (prothèses, systèmes auditifs, tissus cellulaires...), le textile, l'habillement, la mode, la décoration, des boîtiers pour l'électronique, la téléphonie, la domotique, l'informatique, l'éclairage.

La présente invention s'intéresse ici plus particulièrement aux marchés :

- de l'automobile, et vise à fabriquer des pièces techniques pour voitures, motos et camions, offrant une grande résistance thermique, mécanique et chimique. Lesdites pièces techniques sont utilisées notamment dans les circuits d'essence ou de transfert de fluides (freinage, embrayage, refroidissement), les

systèmes de transmission, les systèmes d'ouverture et les systèmes de réduction du bruit ;

- de l'aéronautique, et vise à répondre aux besoins et normes des avionneurs de réduire les consommations de carburant, de construire des appareils plus solides, plus légers, plus confortables et davantage sécurisés ; et

- du sport, dans lequel les fabricants d'articles de sport sont confrontés à plusieurs défis : les articles doivent évoluer vers plus de légèreté afin de diminuer au maximum l'énergie dépensée lors de leur utilisation. Ils doivent également permettre au sportif d'obtenir les sensations nécessaires au contrôle des mouvements et transmettre rapidement les impulsions musculaires. La rigidité d'une pièce est directement liée au module élastique du matériau constitutif de cette pièce et au cube de l'épaisseur des parois. Un matériau de module élevé permet de diminuer les épaisseurs des pièces donc de gagner beaucoup en légèreté de celles-ci tout en gardant la rigidité nécessaire à un bon retour élastique indispensable au sportif.

Dans ces marchés, les matériaux à base de polyamides renforcés par des fibres de verre sont généralement choisis à la fois pour leurs propriétés mécaniques et leur résistance physico-chimique. Ces polyamides sont faciles à mettre en œuvre par les procédés conventionnels d'injection, extrusion, moulage et/ou assemblage.

Les procédés d'impression 3D requièrent une transformation préalable de ces PA sous forme de poudres de granulométrie adéquate, de D50 inférieur à 100 μm , de préférence compris dans la gamme de 20 à 100 μm .

Ces poudres doivent être adaptées, et notamment présenter une capacité d'écoulement suffisante, pour être mises en œuvre dans les dispositifs de fabrication additive, et permettre la fabrication de pièces renforcées aux propriétés mécaniques satisfaisantes, notamment en termes de module, d'allongement à la rupture, de contrainte à la rupture, et d'HDT.

Le document EP1660566 décrit une poudre pour la fabrication couche par couche d'un objet 3D, comprenant des particules de poudre sensiblement sphériques et des fibres de renfort, caractérisée en ce que la longueur moyenne

150 des fibres correspond au maximum au diamètre moyen D50 des particules de poudre.

Le document EP1634693 décrit un mélange de poudres apte au frittage pour un prototypage rapide, comprenant une matrice polymère sous forme de poudre et
5 un matériau de renfort sous la forme de fibres, dans lequel lesdites fibres sont coupées et/ou broyées, lesdites fibres coupées ayant une longueur comprise entre 3 et 6 mm, et lesdites fibres broyées ayant une longueur comprise entre 150 et 450 μm . La contrainte à la rupture des objets 3D obtenus par frittage de ce mélange est de 55 à 60 MPa, ce qui n'est pas suffisant pour les applications
10 visées par la présente invention qui requièrent une contrainte à la rupture supérieure à 60 MPa.

Le document US9233505 décrit une composition de poudre polymère comportant au moins 3% de particules renfort (de ratio minimum Longueur /Diamètre : 5 /1) dont au moins 1% (de la composition) sont des particules
15 minérales comprenant un silicate. Comme l'indique ce document, en particulier le tableau 2 de ce document, même si le module et le HDT sont améliorés, l'ajout de particules de verre dans la composition diminue de manière drastique la contrainte à la rupture des objets 3D obtenus par frittage d'une telle composition. L'utilisation de wollastonite comme particule renfort permettrait
20 au contraire de conserver une contrainte à la rupture d'environ 45 MPa, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celle de l'objet 3D obtenu avec la poudre pure sans renfort. Toutefois, les valeurs de contrainte à la rupture obtenues pour ces compositions restent là encore insuffisantes dans le cas des applications visées par la présente invention.

25

La présente invention a donc pour but de fournir une composition thermoplastique pulvérulente renforcée utilisable en impression 3D, c'est-à-dire présentant une « coulabilité » (ou capacité d'écoulement) telle que la composition s'écoule :

- 30
- en moins de 5 secondes à travers un diamètre 25 mm, et
 - en moins de 30 secondes à travers un diamètre 15 mm,

au test de coulabilité selon la norme ISO 6186 : 1998.

Idéalement, ladite composition de poudre doit en plus pouvoir être recyclée facilement après un ou plusieurs passage(s) en machine 3D.

La présente invention a également pour but de fournir une composition pulvérulente, permettant de fabriquer directement par impression 3D, un « objet renforcé » qui présente des propriétés mécaniques améliorées compatibles avec les exigences de l'automobile, de l'aéronautique, ou du sport, c'est-à-dire combinant à la fois :

- un module élastique d'au moins 3000 MPa, de préférence d'au moins 3500 MPa,
- un allongement à la rupture supérieur à 6%,
- une contrainte à la rupture supérieure à 60 MPa, et
- une HDT d'au moins 150°C, de préférence d'au moins 180°C.

La présente invention a encore pour but de fournir un procédé de fabrication d'objets renforcés directement par impression 3D, notamment par Multijet Fusion ou par frittage laser (Laser sintering), lesdits objets devant en outre présenter une bonne résolution ou définition, à savoir un aspect de surface régulier lisse et homogène, et des arêtes précises.

La Demanderesse a maintenant trouvé une composition capable de répondre aux exigences ci-dessus, par un choix précis de la morphologie des fibres de verre utilisées.

La présente invention a donc pour objet une composition de poudre thermoplastique renforcée, comprenant :

- au moins une poudre de polyamide de D50 inférieur à 100 μm , de préférence selon une teneur de 25 à 95% en poids,
- de 5 à 70% en poids de fibres de verre :
 - de l50 compris dans la gamme de 50 à 200 μm ,
 - de lmax inférieur à 450 μm ,
 - de d50 compris dans la gamme de 4 à 40 μm ,

- de facteur de forme F : l50/d50 compris entre 5 et 15, et
- de 0,05 à 5%, de préférence de 0,05 à 2%, en poids d'un agent d'écoulement pulvérulent de D50 inférieur à 20 µm ;
sur le poids total de la composition.

5 Avantageusement, ledit polyamide est choisi parmi : les polyamides et copolyamides comprenant au moins un des monomères suivants : 46, 4T, 54, 59, 510, 512, 513, 514, 516, 518, 536, 6, 64, 69, 610, 612, 613, 614, 616, 618, 636, 6T, 9, 104, 109, 1010, 1012, 1013, 1014, 1016, 1018, 1036, 10T, 11, 12, 124, 129, 1210, 1212, 1213, 1214, 1216, 1218, 1236, 12T, MXD6, MXD10, MXD12,
10 MXD14, et leurs mélanges, de préférence choisi parmi : le PA 11, le PA 12, le PA 1010, le PA 6, le PA 6/12, le PA 11/1010, et leurs mélanges.

Avantageusement, les fibres de verre comprennent, exprimé en termes d'oxydes en % en poids sur le poids de fibre de verre : 52 à 74% de dioxyde de silicium (SiO₂), 2 à 26 % d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃), 0 à 23 % d'oxyde de bore (B₂O₃),
15 0 à 25 % d'oxyde de calcium (CaO), 0 à 25% d'oxyde de magnésium (MgO), de 0 à 5 % d'oxyde de zinc (ZnO), de 0 à 5 % d'oxyde de strontium (SrO), de 0 à 1 % d'oxyde de baryum (BaO), de 0 à 5 % d'oxyde de lithium (Li₂O), de 0 à 16 % d'oxyde de sodium (Na₂O), de 0 à 20% d'oxyde de zirconium (ZrO₂), 0 à 3 % d'oxyde de potassium (K₂O), de 0 à 3% d'oxyde de titane (TiO₂), de 0 à 3%
20 d'oxyde de fer (Fe₂O₃).

Avantageusement, l'agent d'écoulement est choisi parmi : les silices, les silices hydratées, l'alumine amorphe, les silices vitreuses, les phosphates vitreux, les borates vitreux, les oxydes vitreux, le dioxyde de titane, le talc, le mica, les silices fumées, les silices pyrogénées, le kaolin, l'attapulgite, les silicates de calcium,
25 l'alumine et les silicates de magnésium.

Avantageusement, les fibres de verre représentent de 5 à 60% en poids, de préférence de 15 à 45% en poids, plus préférablement de 20 à 40% en poids, sur le poids total de la composition.

Avantageusement, la fibre de verre présente :

- 30
- un l50 compris dans la gamme de 100 à 200 µm,
 - un d50 compris dans la gamme de 6 à 30 µm, et

- un facteur de forme $F : l_{50}/d_{50}$ compris entre 8 et 12,

De préférence, le d_{50} de la fibre de verre est compris dans la gamme de 10 à 25 μm .

Avantageusement, le facteur de forme $F : l_{50}/d_{50}$ de la fibre est compris dans la
5 gamme de 9 à 11, de préférence sensiblement égal à 10.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une composition de poudre conforme à l'invention, comprenant les étapes suivantes :

a) mélange par dry blend de la poudre de polyamide avec les fibres de
10 verre telles que définies par la présente invention ;

b) ajout de l'agent d'écoulement à la poudre obtenue en a).

Le dry-blend (mélange à sec) est préféré au compoundage dans le procédé selon l'invention. En effet, bien que possible, le compoundage nécessiterait une étape ultérieure de broyage pour obtenir une poudre de D_{50} conforme à la présente
15 invention, ce qui a tendance à casser les fibres de verre, donc à diminuer le facteur de forme des fibres.

La présente invention a également pour objet l'utilisation de 25 à 40% en poids de fibres de verre :

- de l_{50} compris dans la gamme de 50 à 200 μm ,
- 20 - de l_{max} inférieur à 450 μm ,
- de d_{50} compris dans la gamme de 4 à 40 μm , de préférence de 6 à 30 μm ,
- de facteur de forme $F : l_{50}/d_{50}$ compris entre 5 et 15,

dans une poudre à base de polyamide de D_{50} inférieur à 100 μm , pour fabriquer par impression 3D un objet de module supérieur au module d'un objet de même
25 forme fabriqué par injection de la même composition.

De préférence, la fibre de verre présente dans cette utilisation :

- un l_{50} compris dans la gamme de 100 à 200 μm ,
- un d_{50} compris dans la gamme de 10 à 25 μm , et
- un facteur de forme $F : l_{50}/d_{50}$ compris entre 8 et 12.

30 La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un objet tridimensionnel renforcé, comprenant le frittage couche par couche d'une

poudre de composition conforme à l'invention, ledit procédé réalisant une construction en X/Y.

La présente invention a encore pour objet un article ou objet tridimensionnel renforcé susceptible d'être fabriqué selon le procédé ci-dessus, ledit objet ayant
5 des propriétés mécaniques supérieures à celles d'un objet de même forme fabriqué par un procédé d'injection de la même composition selon l'invention. En particulier, l'objet 3D renforcé selon l'invention présente :

- un module élastique d'au moins 3000 MPa,
- un allongement à la rupture supérieur à 6%,
- 10 - une contrainte à la rupture supérieure à 60 MPa, et
- une température de fléchissement sous charge (HDT) d'au moins 150°C.

Avantageusement, l'objet 3D renforcé selon l'invention est un composant d'équipement sportif, de chaussure, de chaussure de sport, de semelle de
15 chaussure, de décoration, de bagage, de lunettes, de mobilier, d'équipement audio-visuel, informatique, d'équipement automobile ou aéronautique et/ou un composant d'équipement médical.

Poudres à base de polyamide

Par « poudres à base de polyamide », on entend les compositions pulvérulentes
20 comprenant plus de 50% en masse de polyamide (abrégé ci-après PA). Par « poudres de polyamide », on entend celles comprenant plus de 95% en masse de polyamide. Les poudres de polyamide peuvent être produites par différents procédés qui conduisent chacun à des caractéristiques de poudre différentes. On peut citer les procédés de synthèse directs, qui conduisent par exemple à des
25 poudres de polyamide 12 par polymérisation de lauryllactame ou d'acide amino dodécanoïque. En fonction du type de procédé, il est possible d'obtenir des poudres parfaitement sphériques non poreuses ou bien des poudres sphéroïdales poreuses. Dans ce dernier cas, on peut citer les poudres de PA 12, commercialisées par ARKEMA FRANCE sous le nom ORGASOL®. Il existe aussi
30 des procédés de dissolution/précipitation qui conduisent à des poudres de

polymère par dissolution d'un polymère dans un solvant, puis précipitation sous forme de poudre.

Par polyamide (homopolyamide ou copolyamide) au sens de l'invention on entend les produits de condensation des lactames, des aminoacides et/ou des diacides avec les diamines et, en règle générale, tout polymère formé par des motifs ou monomères reliés entre eux par des groupes amides.

La norme NF EN ISO 1874-1 : 2011 définit une nomenclature des polyamides. Le terme « monomère » dans la présente description des poudres à base de polyamides doit être pris au sens d'« unité répétitive ». Le cas où une unité répétitive du polyamide est constituée de l'association d'un diacide avec une diamine est particulier. On considère que c'est l'association d'une diamine et d'un diacide, c'est-à-dire le couple « diaminediacide », dit aussi « XY », en quantité équimolaire qui correspond au monomère. Ceci s'explique par le fait qu'individuellement, le diacide ou la diamine n'est qu'une unité structurale, qui ne suffit pas à elle seule à polymériser. Dans le cas où les particules de poudre selon l'invention comprennent au moins deux monomères différents, appelés «co-monomères», c'est à dire au moins un monomère et au moins un comonomère (monomère différent du premier monomère), elles comprennent un copolymère tel qu'un copolyamide abrégé CoPA.

Les monomères de type XY :

A titre d'exemple de diamine X, on peut citer les diamines aliphatiques ayant de 6 à 12 atomes, la diamine X pouvant être aussi arylique et/ou cyclique saturée. A titre d'exemples on peut citer l'hexaméthylènediamine, la pipérazine, la tetraméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la décaméthylène diamine, la dodécaméthylène diamine, le 1,5 diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, les polyols diamine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyl pentaméthylènediamine (MPDM), la bis(aminocyclohexyl) méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM), la méthaxylyènediamine, le bis-p aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine.

A titre d'exemple de diacide (ou acide dicarboxylique) Y, on peut citer les acides ayant entre 4 et 18 atomes de carbone. On peut citer par exemple, l'acide

adipique, l'acide sébacique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide isophtalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphtalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide sulfo-isophtalique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés) et l'acide dodécanedioïque HOOC-(CH₂)₁₀-COOH.

Les monomères lactames ou aminoacides sont dits de type « Z » :

A titre d'exemple de lactames, on peut citer ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone sur le cycle principal et pouvant être substitués. On peut citer par exemple le β,β -diméthylpropiolactame, le α,α -diméthylpropiolactame, l'amylo lactame, le caprolactame, le capryllactame, l'oenantholactame, le 2-pyrrolidone et le lauryllactame.

A titre d'exemple d'acide amino, on peut citer les alpha-oméga aminoacides, tels que les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque, n-heptyl-11-aminoundécanoïque et amino-12-dodécanoïque.

La polymérisation entre les différents monomères précités peut être du type polycondensation hydrolytique, polymérisation anionique, ou encore polymérisation cationique. La polymérisation hydrolytique, surtout utilisée pour les lactames, est induite par l'eau à haute température. Par exemple, la polymérisation hydrolytique des lactames consiste à ouvrir le lactame par l'eau puis à chauffer sous pression pour polymériser. Eventuellement, un catalyseur tel que l'acide phosphorique peut également être employé dans le procédé hydrolytique. La polymérisation anionique s'effectue à des températures bien inférieures à celles appliquées pour les mécanismes hydrolytiques ou cationiques. La polymérisation anionique est conduite en continu ou bien de préférence, en discontinu (batch) dans un solvant. La voie anionique concerne plus spécifiquement les molécules cycliques, telles que les lactames. Par exemple, le mécanisme de polymérisation anionique des lactames se déroule en trois étapes : une étape d'initiation pour former l'anion lactamate, puis une réaction d'activation qui conduit à l'acyllactame et enfin l'étape de propagation. La méthode de polymérisation anionique est donc fondée essentiellement sur

l'utilisation d'un catalyseur et d'un activateur en présence éventuellement d'une charge minérale ou organique finement divisée ayant un rôle de germe de cristallisation et en présence d'un amide. Le procédé est décrit dans les brevets EP192515 et EP303530. La polymérisation cationique est catalysée par des acides dans des conditions anhydres. Dans ce cas, des acides tels que l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique ou l'acide bromhydrique sont les plus réactifs mais l'utilisation d'acides de Lewis ou de sels d'ammoniums est également possible. Il existe essentiellement deux types d'activation et de croissance de la chaîne. Soit le monomère activé réagit avec le centre réactif neutre, soit c'est le centre réactif qui est activé et le monomère neutre.

De préférence, les poudres à base de polyamide de l'invention comprennent au moins un polyamide choisi parmi les polyamides et copolyamides comprenant au moins un des monomères XY ou Z suivants : 46, 4T, 54, 59, 510, 512, 513, 514, 516, 518, 536, 6, 64, 69, 610, 612, 613, 614, 616, 618, 636, 6T, 9, 104, 109, 1010, 1012, 1013, 1014, 1016, 1018, 1036, 10T, 11, 12, 124, 129, 1210, 1212, 1213, 1214, 1216, 1218, 1236, 12T, MXD6, MXD10, MXD12, MXD14, et leurs mélanges ; en particulier choisi parmi le PA 11, le PA 12, le PA 1010, le PA 6, le PA 6/12, le PA 11/1010, et leurs mélanges.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, lesdites particules à base de polyamide comprennent au moins un copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther ou polyéther bloc amide, abrégé PEBA. Ces particules de PEBA sont par exemple décrites dans le document de brevet EP2526151 et peuvent être ajoutées, de préférence par dry-blend, dans la composition selon la présente invention.

Les PEBA résultent de la polycondensation de blocs polyamides à extrémités réactives avec des blocs polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

- 1) blocs polyamides à bouts de chaîne diamines avec des blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.
- 2) blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines, obtenues par cyanoéthylation et

hydrogénation de blocs polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatiques appelées polyétherdiols

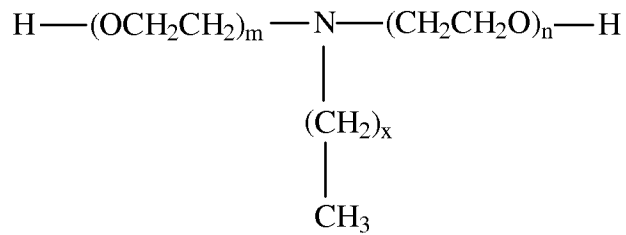
3) blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides.

- 5 Les blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne. Les blocs polyamides à bouts de chaînes diamines proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'une diamine limiteur de chaîne. La masse molaire
- 10 en nombre Mn des blocs polyamides est comprise dans la gamme allant de 400 à 20000 g/mol, de préférence de 500 à 10000 g/mol, et de préférence encore de 600 et 6000 g/mol.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire.

- 15 Les blocs polyamides peuvent comporter des homopolyamides ou des copolyamides, tels que ceux décrits précédemment dans la présente description. Par blocs polyéther (abrégé ci-après PE) au sens de l'invention, on entend les polyalkylènes éthers polyols, notamment des polyalkylènes éther diols. Les blocs polyéther (PE) comprennent au moins un polymère choisi parmi le
- 20 poly(éthylène glycol) (PEG), le poly(1,2-propylène glycol) (PPG), le poly(1,3-propylène glycol) (PO3G), le poly(tétraméthylène glycol) (PTMG), le polyhexaméthylène glycol, le poly(1,3-propylène glycol) (PO3G), les poly(3-alkyl tétrahydrofurane) en particulier le poly(3-méthyltétrahydrofurane (poly(3MeTHF)), et leurs copolymères ou mélanges. On peut également
- 25 envisager un bloc PE de type «copoléther» à blocs ou statistique contenant un enchaînement d'au moins deux types de PE cités ci-dessus.

Les blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des amines primaires éthoxylées. On utilise avantageusement aussi ces blocs. A titre d'exemple d'amines primaires éthoxylées on peut citer les produits de formule :



dans laquelle m et n sont compris entre 1 et 20 et x entre 8 et 18. Ces produits sont disponibles dans le commerce sous la marque NORAMOX® de la société CECA et sous la marque GENAMIN® de la société CLARIANT.

- 5 Ainsi, les fins de chaînes des blocs PE peuvent être diOH, diNH₂, diisocyanate ou diacide suivant leur procédé de synthèse.

Les blocs PE à bouts de chaîne NH₂, peuvent être obtenus par cyanoacétylation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatiques appelées polétherdiols telles que les Jeffamines® D300, D400, D2000, ED-600, ED-900, ED2003, les Elastamines® RP-409, RP-2009, RT-1000, RE-600, RE-900, RE-2000, HT-1700, HE-180 de la société Huntsman. De tels blocs sont décrits dans les brevets JP 2004346274, JP 2004352794 et EP1482011. La masse molaire Mn des blocs polyéther est comprise dans la gamme allant de 100 à 6 000 g/mol et de préférence de 200 à 3 000 g/mol, encore plus
15 préférentiellement de 250 à 2000 g/mol.

La préparation des copolymères à bloc(s) polyamide et bloc(s) polyéther selon l'invention comprend tout moyen permettant d'accrocher les blocs polyamide (bloc PA) et les blocs polyéther (bloc PE). En pratique, on utilise essentiellement deux procédés l'un dit en 2 étapes, l'autre en une étape, ces
20 deux procédés sont bien connus et décrits par exemple dans la demande de brevet FR0856752.

Selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, les poudres à base de polyamide comprennent au moins un copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther choisi parmi : PA12-PEG, PA6-PEG, PA6/12-PEG, PA11-PEG, PA12-PTMG, PA6-PTMG, PA6/12-PTMG, PA10.10-PEG, PA10.10-PTMG, PA11-PTMG, PA12-PEG/PPG, PA6-PEG/PPG, PA6/12-PEG/PPG, PA11-PEG/PPG, et leurs mélanges.

En fonction du mode de synthèse des polymères décrits ci-dessus, on obtient directement de la poudre ou alors des granulés. De la poudre est obtenue directement par polymérisation anionique. Pour obtenir de la poudre à base de polyamide dans le cas des autres types de polymérisation, on peut citer par exemple la dissolution-précipitation, c'est-à-dire solubilisation du polymère à base de polyamide dans un solvant à chaud puis précipitation de la poudre par refroidissement lent. Un tel procédé est décrit par exemple dans le document DE 2906647. On peut également citer l'atomisation, c'est-à-dire la pulvérisation d'une solution du polymère refroidi. Cette technique est également appelée « nébulisation à froid » ou « spray cooling ». Il existe aussi un procédé d'extrusion de polymère, suivi d'atomisation par une buse haute pression chauffée, puis refroidissement de la poudre obtenue. Cette technique est également appelée « nébulisation à chaud » ou « spray drying ». On peut encore citer le broyage/tamissage de granulés de polymère, éventuellement suivi d'une remontée en viscosité. Le broyage peut être cryogénique. Toutes ces techniques d'obtention de poudre sont déjà bien connues de l'homme du métier.

Avantageusement, ladite poudre est issue au moins partiellement de matières renouvelables ou bioressourcées, elle contient alors du ^{14}C , cette teneur en biocarbone étant déterminée conformément à la norme ASTM D 6866.

20

Le D50 d'une poudre correspond à la valeur de la taille de particule qui divise la population de particules examinée exactement en deux. Autrement dit, dans la composition selon l'invention, 50% des particules ont une taille inférieure à 100 μm .

25

Le D50 inférieur à 100 μm , de préférence de 20 à 100 μm , de la composition selon l'invention contribue à obtenir un objet 3D de définition précise, d'aspect de surface lisse et régulier.

30

Le D50 est mesuré selon la norme ISO 9276 – parties 1 à 6 : « Représentation de données obtenues par analyse granulométrique ». Dans la présente description, on utilise un granulomètre laser par exemple de type Insittec de Malvern avec un

logiciel de type RT Sizer pour obtenir la distribution granulométrique de la poudre et en déduire le D50.

Fibres de verre

Par fibres de verre au sens de l'invention, on entend tous filaments
5 obtenus par étirage de verre fondu et répondant aux critères de morphologie et granulométrie définis par la présente invention. Le document ASM Handbook, Vol. 21 : Composites de F.T. Wallenberger, J.C. Watson, et H. Li, PPG Industries Inc donne une définition générale des fibres de verre et la composition des principales fibres de verre commerciales.

10 La fibre de verre est généralement obtenue à partir de silice, et d'additifs comprenant principalement alumine, carbonate de chaux, magnésie, oxyde de bore, et pouvant comprendre également fluor, oxyde de sodium, oxyde de potassium, oxyde de zirconium, oxyde de fer, oxyde de titane..., et leurs mélanges.

15 Parmi les principaux fabricants de fibres de verre de renforcement, on peut citer Owens corning, PPG Industries, Saint-Gobain, Lanxess, Asahi, ou encore Nittobo.

La fabrication des fibres de verre implique généralement l'une ou plusieurs des étapes suivantes :

- 20 - mélange des oxydes (composition) ;
- fusion (1500°C) ;
- fibrage (vers 1250°C)
- étirage
- ensimage
- 25 - tissage
- broyage
- découpage

L'ensimage désigne les traitements de surface appliqués aux fibres de renfort en sortie de filière. L'ensimage est en général une émulsion aqueuse contenant 0,05
30 à 10% en poids de composés organiques. Parmi ces composés organiques, aussi

appelés agents de couplage, on distingue notamment des silanes, des agents lubrifiants, des agents collants, des agents mouillants et des émulsifiants.

La fibre de verre utilisée dans la composition de polyamide de la présente invention comprend de préférence, exprimé en termes d'oxydes en % en poids, sur le poids de fibre de verre : 52 à 74% de dioxyde de silicium (SiO₂), 2 à 26 % d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃), 0 à 23 % d'oxyde de bore (B₂O₃), 0 à 25 % d'oxyde de calcium (CaO), 0 à 25% d'oxyde de magnésium (MgO), de 0 à 5 % d'oxyde de zinc (ZnO), de 0 à 5 % d'oxyde de strontium (SrO), de 0 à 1 % d'oxyde de baryum (BaO), de 0 à 5 % d'oxyde de lithium (Li₂O), de 0 à 16 % d'oxyde de sodium (Na₂O), de 0 à 20% d'oxyde de zirconium (ZrO₂), 0 à 3 % d'oxyde de potassium (K₂O), de 0 à 3% d'oxyde de titane (TiO₂), de 0 à 3% d'oxyde de fer (Fe₂O₃).

En fonction du type de propriétés recherchées, cette composition des fibres de verre peut être adaptée, comme par exemple indiqué dans les Tableaux 1 et 2 suivants :

Type	Indications générales
E	A usage général : bonnes propriétés électriques
D	Hautes propriétés diélectriques
A	Haute teneur en alcali
C	Résistance chimique (séparateurs de batterie)
S	Haute résistance mécanique
R	Haute résistance mécanique (aérospatiale, aéronautique ou armement)
AR	Résistant en milieu basique
E-CR	Pour usage en milieu acide

Tableau 1 : Types de fibres de verre

Compositions des principaux types de fibres de verre de renforcement									
Principaux constituants		Composition massique (%)							
		Verre E	Verre D	Verre A	Verre C	Verre R	Verre S	Verre AR	Verre E-CR
Silice	SiO ₂	53 à 56	73 à 74	70 à 72	60 à 65	58 à 60	64 à 65	60 à 63	52 à 56
Alumine	Al ₂ O ₃	12 à 16	traces	0,5 à 2,5	2 à 5,5	23,5 à 25,5	24 à 25	0,3 à 0,7	10 à 16
Chaux	CaO	21 à 24	1	5 à 10	12 à 14	14 à 17		0,6 à 5,2	18 à 25
Magnésie	MgO			1 à 4	1 à 3			10 à 11	0,05
Oxyde de Bore	B ₂ O ₃	5 à 9	22 à 23	0 à 0,5	2 à 5,5			0,05	
Fluor	F	0 à 1							
Oxyde de Sodium	Na ₂ O	1	1,3	12 à 15	8 à 10		0 à 1	14,8 à 15,8	1
Oxyde de Potassium	K ₂ O		1,5	1 à 2,5				0,3 à 2,5	
Oxyde de Zirconium	ZrO ₂							15,8 à 19,5	
Oxyde de Fer	Fe ₂ O ₃	1	0,1 à 0,2	traces				0,05	0 à 0,5
Oxyde de Titane	TiO ₂							0,05 à 0,07	0 à 3

Tableau 2 : Composition des principaux types de fibres de verre de renforcement

5 Dans la présente invention, la fibre de verre utilisée peut comprendre les formes suivantes : fibre de verre, poudre ou bille ou poudre de verre allongée, flocons de verre, fibre broyée, pourvu que le facteur de forme $F = l_{50} / d_{50}$ soit compris entre 5 et 15, c'est-à-dire supérieur à 5 de inférieur à 15. Parmi ces formes, la forme fibre de verre est préférée pour sa propriété de renforcement

10 de la composition polymère de l'invention. Elle est de préférence une fibre de verre E, ce qui apporte une grande efficacité de renforcement de la composition polymère de l'invention.

Le diamètre moyen en nombre des fibres d_{50} , notamment défini par la norme ISO 1888 : 2006, correspond à la valeur de diamètre des fibres qui divise la population de fibres examinées exactement en deux. Autrement dit, dans la composition selon l'invention, 50% des fibres ont un diamètre inférieur ou égal
5 à 40 μm .

Le diamètre d_{50} des fibres de verre utilisées selon l'invention est comprise dans la gamme de 4 à 40 μm , de préférence de 6 à 30 μm , voire mieux de 10 à 25 μm .

La longueur moyenne en nombre des fibres l_{50} correspond à la valeur de longueur des fibres qui divise la population de fibres examinées exactement en
10 deux. Autrement dit, dans la composition selon l'invention, 50% des fibres ont une longueur inférieure à 200 μm .

La longueur l_{50} des fibres de verre utilisées selon l'invention est comprise dans la gamme de 50 à 200 μm , sachant que le facteur de forme $F = l_{50}/d_{50}$ doit être compris entre 5 et 15. La l_{50} est notamment définie par la norme ISO 22314 :
15 2006.

La longueur maximum (l_{max}), ou la plus grande fibre, des fibres de verre utilisées selon l'invention doit être inférieure à 450 μm . En effet, l'impression 3D de poudre comprenant des fibres de longueur maximum supérieure, par exemple de 500 μm s'avère très difficile lors du passage en machine.

20 Pour déterminer les longueurs et diamètres de fibres de verre, les fibres de verre sont récupérées après calcination éventuelle du matériau les comprenant à la température appropriée. La norme ISO 22314:2006(fr) donne notamment une méthode de mesure utilisable dans la présente invention.

Dans la présente description de l'invention, et notamment les exemples
25 ci-dessous, les longueurs de fibres de verre sont déterminées à partir d'images obtenues par microscopie optique. Les valeurs moyennes des longueurs et diamètres de fibres sont calculés d'après l'étude statistique d'environ 1000 fibres pour chaque essai.

La fibre de verre peut également être sous forme de paillettes allongées
30 ou flocons de verre allongés, lesquels peuvent être produits par n'importe quels procédés de production classiques, notamment par la pulvérisation de la masse

fondue. L'épaisseur des paillettes de verre est de préférence de 0,1 à 10 μm , tandis que le l50, le d50 (perpendiculaires à la plus petite épaisseur de la paillette ou du flocon), et le facteur de forme F répondent toujours aux critères de choix de la fibre de verre selon l'invention.

5 Des fibres broyées peuvent être produites par n'importe quel procédé classique connu. Par exemple, une fibre broyée peut être produite par pulvérisation d'un brin d'une fibre de verre en utilisant un broyeur à marteaux ou un broyeur à billes. Dans ce cas également, le diamètre d50 de la fibre et le rapport longueur l50 sur diamètre d50 (facteur de forme F) de la fibre broyée
10 sont de 4 à 40 μm et entre 5 et 15, respectivement.

Des billes de verre allongées ou elliptiques produites par exemple, par fusion et pulvérisation de la masse de verre fondue peuvent être considérées comme fibres de verre conformes à la présente invention dans la mesure où la
15 taille l50 des particules de billes de verre est aussi de 50 à 200 μm , le diamètre d50 (sous-entendu le plus gros diamètre perpendiculaire à l50) de la bille allongée et le rapport longueur l50 sur diamètre d50 (facteur de forme F) de la bille allongée sont de 4 à 40 μm et entre 5 et 15, respectivement.

Dans la présente invention, deux ou plusieurs formes de fibres de verre choisies parmi : la fibre de verre, la poudre de verre allongée, les flocons de
20 verre allongés, la fibre broyée, et les billes de verre allongées, peuvent être utilisées en combinaison comme « fibres de verre » au sens de l'invention.

Les fibres de verre utilisées dans la composition selon l'invention peuvent être ensimées ou non par un agent de couplage. De préférence, les compositions selon la présente invention utilisent des fibres de verre ensimées
25 comprenant des silanes comme agent de couplage.

La fibre de verre ainsi traitée en surface par un agent de couplage permet une affinité et une adhérence augmentées entre la poudre de polyamide et la fibre de verre, ce qui évite toute diminution éventuelle de la densité de l'objet 3D, pouvant être causée par la formation de vides.

30 Comme agent de couplage, on peut citer ceux à base de silane, de borane, d'aluminates, ceux de type titanate, et analogues. En particulier, les agents de

couplage au silane sont préférés car ils permettent une bonne adhérence entre le polyamide et la fibre de verre. Comme agent de couplage de type silane, des agents de couplage aminosilane, époxyxilanes et/ou acrylsilane peuvent être utilisés. Parmi les agents de couplage au silane, les agents de couplage aminosilane sont préférés.

En outre, le traitement des fibres peut éventuellement comprendre des agents filmogènes, des agents lubrifiants et/ou des agents antistatiques, en plus de l'agent de couplage. Ces composants peuvent être utilisés seuls ou en combinaison. Comme exemples d'agent filmogène, on peut citer les résines d'acétate de vinyle, d'uréthane, acrylique, polyester, polyéther, phénoxy, polyamide, époxy, et/ou analogues. Comme exemples d'agent lubrifiant, on peut citer l'ester aliphatique, l'éther aliphatique, l'ester aromatique, ou encore des agents tensioactifs éthers aromatiques. Comme exemple d'agent antistatique, on peut citer les sels inorganiques tels que le chlorure de lithium ou l'iodure de potassium, ainsi que les sels d'ammonium quaternaire tels que le chlorure d'ammonium ou l'ammonium éthosulfate.

Dans la présente invention, la teneur en fibre de verre dans la composition de poudre polyamide est de 5 à 70 % en poids, de préférence de 5 à 60 % en poids, de préférence de 20 à 40 % en poids, sur le poids total de la composition. Si la teneur en fibre de verre est inférieure à 5 % en poids, la pièce 3D obtenu par impression 3D de la composition de poudre de polyamide a tendance à avoir des propriétés mécaniques insuffisantes, tandis que si la teneur en fibre de verre est supérieure à 60 % en poids, la surface de contact entre la poudre polyamide et la fibre de verre est augmentée, ce qui tend à réduire l'aptitude de la composition à l'impression 3D et/ou la précision dimensionnelle (géométrie, surface, dimension) de l'objet 3D obtenu.

Lorsque la quantité de la fibre de verre dans la composition de polyamide est dans la gamme préconisée ci-dessus, il est possible de produire un objet 3D combinant à la fois de bonnes propriétés mécaniques et une excellente précision dimensionnelle, par simple impression 3D de la composition.

Additifs autres que fibre de verre conformes à l'invention

Avantageusement, la poudre selon l'invention contient en outre au moins un additif choisi parmi : des agents azurants optiques, des pigments, des colorants, des anti-UV, des antioxydants, des retardateurs de flamme, des stabilisants, des agents d'écoulement, des charges organiques ou minérales, de la poudre de silice, des liants de poudre, des nanotubes de carbone, et leurs mélanges.

Avantageusement, la composition de l'invention comprend en outre un agent d'écoulement en quantité suffisante (qui représente de 0,05 à 5%, de préférence de 0,05 à 2%, en poids de la composition) pour que la composition s'écoule et forme une couche plane, notamment lors d'un procédé de frittage couche par couche. L'agent d'écoulement est choisi parmi ceux couramment utilisés dans le domaine du frittage de poudres polymères. De préférence, cet agent d'écoulement est de forme sensiblement sphérique. Il est par exemple choisi parmi : les silices, les silices précipitées, les silices hydratées, les silices vitreuses, les silices fumées, les silices pyrogénées, les phosphates vitreux, les borates vitreux, les oxydes vitreux, l'alumine amorphe, le dioxyde de titane, le talc, le mica, le kaolin, l'attapulгите, les silicates de calcium, l'alumine et les silicates de magnésium.

Les compositions selon l'invention peuvent bien entendu comprendre en outre tout type d'additif approprié pour les poudres polymères utilisées en impression 3D : notamment des additifs qui contribuent à améliorer les propriétés de la poudre pour son utilisation en technologie d'agglomération et/ou des additifs permettant d'améliorer les propriétés mécaniques (contrainte à la rupture et allongement à la rupture) ou esthétiques (couleur) des objets obtenus par fusion. La composition de l'invention peut notamment comprendre des colorants, des pigments pour la coloration, du TiO₂, des pigments pour l'absorption infra rouge, du noir de carbone, des additifs anti-feu, des fibres de carbone, etc.

Les compositions de l'invention peuvent contenir en outre au moins un additif choisi parmi les stabilisants antioxydants, les stabilisants à la lumière, les agents anti-chocs, les agents antistatiques, les agents ignifugeants, et leurs mélanges.

Ces additifs sont de préférence sous forme de poudre de D50 inférieur à 60 µm.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une composition de poudre thermoplastique telle que définie précédemment, dans un procédé d'impression 3D, notamment de frittage, et construction en X/Y
5 (majoritairement à l'horizontale), pour fabriquer un objet de propriétés mécaniques, notamment de module, supérieures à celles d'un objet de même forme fabriqué par un procédé d'injection de ladite composition.

La présente invention a notamment pour objet un procédé de fabrication d'un objet tridimensionnel renforcé, comprenant le frittage couche par couche d'une
10 poudre de composition selon l'invention.

De préférence, ledit procédé utilise un des procédés de frittage suivants : frittage laser (laser sintering), High Speed Sintering » (HSS) ou « Multi-Jet Fusion » (MJF).

En définitive, la présente invention concerne un objet tridimensionnel obtenu
15 par impression 3D, ledit objet ayant des propriétés mécaniques (notamment module, allongement à la rupture et/ou contrainte à la rupture, HDT) supérieures à celles d'un objet de même forme fabriqué par un procédé d'injection de ladite composition.

Avantageusement, l'objet selon l'invention présente :

- 20 - un module élastique d'au moins 3000 MPa, de préférence d'au moins 3500 MPa ;
- un allongement à la rupture supérieur à 6%,
- une contrainte à la rupture supérieure à 60 MPa, et
- une température de fléchissement sous charge (HDT) d'au moins
25 150°C, de préférence d'au moins 180°C.

Avantageusement, ledit objet tridimensionnel est un composant d'équipement sportif, de chaussure, de chaussure de sport, de semelle de chaussure, de décoration, de bagage, de lunettes, de mobilier, d'équipement audio-visuel, informatique, d'équipement automobile ou aéronautique et/ou un composant
30 d'équipement médical.

Exemples :

Les exemples ci-dessous illustrent la présente invention sans en limiter la portée. Dans les exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

Produits utilisés dans les compositions des essais (exemples et comparatifs) suivants :

Poudre à base de PA11 :

Poudre de PA 11 synthétisée par broyage d'un prépolymère obtenu par polycondensation de l'acide amino-11-undécanoïque, puis traitement à l'eau et remontée en viscosité. La poudre de PA 11 a une viscosité relative égale à 1,20 (20°C, en solution à 0,5% massique dans le métacrésol).

Bien que les essais se réfèrent à une composition à base de PA11 Rilsan®, il est bien entendu que les compositions selon la présente invention ne se limitent pas à ce mode de réalisation, mais peuvent comprendre tout type de polyamide, seul ou en mélange.

L'agent d'écoulement :

L'agent d'écoulement utilisé dans tous les essais suivants est de la silice fumée, il représente moins de 0,5% en poids, et sa teneur est la même dans chaque composition. Son D50 est inférieur à 20 µm.

Fibres de verre :

Les fibres de verre sont de type E (DIN 1259)

Les compositions des essais 1) à 3) utilisent 25% de fibres de verre, dont les caractéristiques de taille et de forme sont indiquées dans le tableau 3 ci-après :

- 1) Exemple 1 (Ex1)
- 2) Comparatif 2 (Cp2)
- 3) Comparatif 3 (Cp3)

Les compositions des essais 4) et 5) utilisent 30% des fibres de verre :

- 4) Comparatif 4 (Cp4)
- 5) Exemple 5 (Ex5)

		1)	2)	3)	4)	5)
		Ex1	Cp2	Cp3	Cp4	Ex5
diamètre moyen de fibre	d50	14 µm	14 µm	14 µm	16 µm	14 µm
longueur moyenne de fibre	150	150 µm	210µm	50µm	présence de fibres longues >500µm	150 µm
traitement fibre	Ensimage	silane	silane	silane	silane	silane
facteur de forme	F = 150/d50	10,7	15	3,6	10	10,7
addition des fibres	par :	mélange Dry blend 25% FV dans la poudre à base de PA11			mélange Dry blend 30% FV dans la poudre à base de PA11	
coulabilité	Ø 25mm	4s	40s	4,8s	12 s	5,7s
	Ø 15mm	16s	difficile (>50s-1mn)	impossible	impossible	23,3s
	Ø 10mm	difficile (>1mn20)	impossible	impossible	impossible	impossible
impression 3D		construction en X/Y			construction en X/Y	
passage en machine		OK	difficile	impossible	difficile	OK
module élastique	(objectif > 3000 MPa)	3800 MPa	4200 MPa	-	2930 MPa	3880 MPa
allongement à la rupture	(objectif > 6%)	9-10 %	6%	-	15%	7,30%
HDT	(objectif > 150 °C)	185-187 °C	<150°C	-	<150°C	>150°C
contrainte à la rupture	(objectif > 60 Mpa)	61-62 Mpa	70 Mpa	-	48,4 MPa	65,8 MPa

Tableau 3

Passage des compositions obtenues en machine pour frittage :

- 5 On utilise une machine Laser Sintering Formiga P100 (EOS).

Les conditions de passage en machine laser qui sont fixes et communes à toutes les compositions sont : vitesse du contour = 1500 mm/s, vitesse du hachurage = 2500 mm/s, hachurage 'déplacement du rayon' = 0.15 mm.

Les conditions des essais du tableau 3 sont indiquées dans le tableau 4 suivant :

	Température chambre d'exposition (°C)	Température chambre de retrait (°C)	Puissance laser du contour (Watt)	Puissance laser hachurage (Watt)
Exemple 1	180	158	16	24
Comparatif 2	180	158	16	24
Comparatif 3	180	158	16	24
Comparatif 4	180	158	16	24
Exemple 5	180	158	16	24

Tableau 4

- 5 Les pièces fabriquées par frittage Laser des différentes compositions sont, dans tous les essais, des éprouvettes de traction qui sont des haltères de dimension 150*20*3 mm haltères de type 1B.

Dans les essais comparatifs 2 et 3, le passage en machine ou dispositif d'impression 3D est difficile (Cp2) voire impossible (Cp3) à cause d'un facteur
10 de forme des fibres non conforme, respectivement 15 (trop grand) et 3,6 (trop petit). De plus, les propriétés mécaniques des pièces 3D obtenues sont insuffisantes, l'allongement à la rupture étant trop bas dans le cas de Cp2.

Dans l'essai comparatif 4 (Cp4), la présence de fibres longues (longueur de fibre supérieure à 500 µm) est incompatible avec le procédé d'impression 3D. De
15 plus, la contrainte à la rupture des pièces 3D est insuffisante.

Au contraire, le passage en machine 3D se fait très simplement pour les compositions des exemples 1 et 5 (Ex1 et Ex5) selon l'invention.

Aspect de surface des objets 3D obtenus :

- 20 Les exemples 1 et 5 selon l'invention présentent un aspect de surface régulier, lisse et homogène avec des arêtes précises.

Les comparatifs 2 et 4 présentent un aspect inverse : notamment un aspect de surface dégradé avec présence de fissures.

- 25 **Mesure des propriétés mécaniques des haltères obtenus par frittage :**

On obtient pour les exemples 1 et 5 selon l'invention, à la fois :

- un module élastique d'au moins 3500 MPa,
- un allongement à la rupture supérieur à 6%,
- une contrainte à la rupture supérieure à 60 MPa,

Le module en traction, l'allongement et la contrainte étant mesurés selon la norme ISO 527-2:93-1B ; et

- une température de fléchissement sous charge (HDT) d'au moins 150°C, déterminée selon la norme ISO 75-2:2013(F) méthode A.

La mise en oeuvre d'une composition de poudre selon l'invention dans les exemples 1 et 5, par un procédé d'impression 3D permet d'obtenir directement des pièces renforcées, de bonne définition et aux propriétés mécaniques compatibles avec une utilisation dans l'automobile ou l'aéronautique.

Mesure du module d'un haltère « Cp6 » obtenu par injection de la même composition que l'exemple 1 :

=> Module des pièces Ex1 obtenues en laser sintering = 3800 MPa

=> Module des pièces Cp6 obtenues en injection en micro-extrudeuse = 2500 MPa

Ces résultats correspondent à une poudre de PA11 additivée en dry blend avec 25% de fibres de verre.

Le couplage [poudre de polyamide 11 + fibres de verre de dimension conforme à l'invention] fonctionne bien mieux en impression 3D (fabrication additive) qu'en injection : pour une même fibre et même composition selon l'invention, le module de l'objet fabriqué est bien plus important en frittage laser qu'en injection.

Pour une même poudre de PA contenant des fibres de verre conformes à l'invention, les propriétés mécaniques, obtenues en laser sintering sont supérieures à celles obtenues en injection.

Un exemple 6 (Ex6) selon l'invention a été réalisé en mélangeant la poudre de PA11 avec 40% en poids de fibres telles qu'utilisées dans les exemples 1 et 5 sur le poids total de la composition.

La composition obtenue a été passée sur la machine Laser Sintering Formiga P100 (EOS) dans des conditions similaires à celles décrites ci-dessus pour fabriquer des éprouvettes de traction qui sont des haltères de dimension
5 150*20*3 mm³ de type 1B (norme ISO 527-2 1B) en position XY.

Les propriétés mécaniques des éprouvettes obtenues, mesurées comme indiqué ci-dessus, sont résumées dans le tableau 5 suivant :

	Ex6
Module élastique	5260 MPa
HDT	180-182,5 °C
Contrainte à la rupture	62 Mpa

10

Tableau 5

Deux exemples 7 et 8 (Ex7, Ex8) selon l'invention à base de PA12 ont été réalisés et comparés aux comparatifs 9 et 10 (Cp9, Cp10).

15 L'exemple 7 et le comparatif 9 comprennent du PA12 Orgasol (Arkema). L'exemple 8 et le comparatif 10 comprennent du PA12 obtenu différemment par dissolution/précipitation.

20 Un mélange est réalisé à partir de la poudre de PA12 de manière similaire à ce qui a été décrit ci-dessus avec 30% en poids par rapport au poids total du mélange de fibres de verre identiques à celles des exemples 1 et 5 pour les exemples 7 et 8 et avec 30% en poids par rapport au poids total du mélange de fibres de verre de longueur supérieur à 1 mm pour les comparatifs 9 et 10.

Les compositions obtenues ont été passées sur la machine Laser Sintering Formiga P100 (EOS) dans des conditions similaires à celles décrites ci-dessus pour fabriquer des éprouvettes de traction qui sont des haltères de dimension 150*20*3 mm³ de type 1B (norme ISO 527-2 1B) en position XY.

5

La construction est impossible avec les compositions des comparatifs 9 et 10, qui ne passent pas en machine.

Les résultats pour les exemples 7 et 8 sont présentés dans le tableau 6 ci-dessous :

	Ex7		Ex8	
	Selon l'axe X Sollicitation parallèle	Selon l'axe Y Sollicitation perpendiculaire	Selon l'axe X Sollicitation parallèle	Selon l'axe Y Sollicitation perpendiculaire
Module élastique	4500 MPa	3000 MPa	4500 MPa	3048 MPa
Contrainte à la rupture	60 MPa	/	54 MPa	40 MPa
Allongement à la rupture	4,4%	5,7%	3,3%	3,4%

Tableau 6

Revendications

- 1- Composition de poudre thermoplastique renforcée, comprenant :
- 5 - au moins une poudre de polyamide de D50 inférieur à 100 μm ,
- de 5 à 70% en poids de fibres de verre :
- de l50 compris dans la gamme de 50 à 200 μm ,
 - de lmax inférieur à 450 μm ,
 - de d50 compris dans la gamme de 4 à 40 μm ,
- 10 - de facteur de forme F : l50/d50 compris entre 5 et 15, et
- de 0,05 à 5% d'un agent d'écoulement pulvérulent de D50 inférieur à 20 μm ;
sur le poids total de la composition.

- 2- Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit polyamide est
15 choisi parmi : les polyamides et copolyamides comprenant au moins un des
monomères suivants : 46, 4T, 54, 59, 510, 512, 513, 514, 516, 518, 536, 6, 64, 69,
610, 612, 613, 614, 616, 618, 636, 6T, 9, 104, 109, 1010, 1012, 1013, 1014,
1016, 1018, 1036, 10T, 11, 12, 124, 129, 1210, 1212, 1213, 1214, 1216, 1218,
1236, 12T, MXD6, MXD10, MXD12, MXD14, et leurs mélanges.

20

- 3- Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle ledit
polyamide est choisi parmi : le PA 11, le PA 12, le PA 1010, le PA 6, le PA 6/12, le
PA 11/1010, et leurs mélanges.

- 25 4- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans
laquelle les fibres de verre comprennent, exprimé en termes d'oxydes en % en
poids sur le poids de fibre de verre : 52 à 74% de dioxyde de silicium (SiO_2), 2 à
26 % d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), 0 à 23 % d'oxyde de bore (B_2O_3), 0 à 25 %
d'oxyde de calcium (CaO), 0 à 25% d'oxyde de magnésium (MgO), de 0 à 5 %
30 d'oxyde de zinc (ZnO), de 0 à 5 % d'oxyde de strontium (SrO), de 0 à 1 %
d'oxyde de baryum (BaO), de 0 à 5 % d'oxyde de lithium (Li_2O), de 0 à 16 %

d'oxyde de sodium (Na_2O), de 0 à 20% d'oxyde de zirconium (ZrO_2), 0 à 3 % d'oxyde de potassium (K_2O), de 0 à 3% d'oxyde de titane (TiO_2), de 0 à 3% d'oxyde de fer (Fe_2O_3).

5 5- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle l'agent d'écoulement est choisi parmi : les silices, les silices hydratées, l'alumine amorphe, les silices vitreuses, les phosphates vitreux, les borates vitreux, les oxydes vitreux, le dioxyde de titane, le talc, le mica, les silices fumées, les silices pyrogénées, le kaolin, l'attapulgite, les silicates de calcium,
10 l'alumine et les silicates de magnésium.

6- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle les fibres de verre représentent de 5 à 60% en poids, de préférence de 15 à 45% en poids, plus préférentiellement de 20 à 40% en poids, sur le poids total
15 de la composition.

7- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la fibre de verre présente :

- un l50 compris dans la gamme de 100 à 200 μm ,
- 20 - un d50 compris dans la gamme de 6 à 30 μm , et
- un facteur de forme F : l50/d50 compris entre 8 et 12,

8- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le d50 de la fibre de verre est compris dans la gamme de 10 à 25 μm .

25

9- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le facteur de forme F : l50/d50 de la fibre est compris dans la gamme de 9 à 11, de préférence sensiblement égal à 10.

30 10- Procédé de fabrication d'une composition de poudre conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant les étapes suivantes :

a) mélange par dry blend de la poudre de polyamide avec les fibres de verre ;

b) ajout de l'agent d'écoulement à la poudre obtenue en a).

5 11- Utilisation de 25 à 40% en poids de fibres de verre :

- de l50 compris dans la gamme de 50 à 200 μm ,
- de lmax inférieur à 450 μm ,
- de d50 compris dans la gamme de 4 à 40 μm ,
- de facteur de forme F : l50/d50 compris entre 5 et 15,

10 dans une poudre à base de polyamide de D50 inférieur à 100 μm , pour fabriquer par impression 3D un objet de module supérieur au module d'un objet de même forme fabriqué par injection de la même composition.

15 12- Utilisation selon la revendication 11, dans laquelle la fibre de verre présente :

- un l50 compris dans la gamme de 100 à 200 μm ,
- un d50 compris dans la gamme de 10 à 25 μm , et
- un facteur de forme F : l50/d50 compris entre 8 et 12.

20 13- Procédé de fabrication d'un objet tridimensionnel renforcé, comprenant le frittage couche par couche d'une poudre de composition conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 9, ledit procédé réalisant une construction en X/Y.

25 14- Objet tridimensionnel renforcé susceptible d'être fabriqué selon le procédé de la revendication 13, ledit objet ayant des propriétés mécaniques supérieures à celles d'un objet de même forme fabriqué par un procédé d'injection de ladite composition.

30 15- Objet selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il présente :

- un module élastique d'au moins 3000 MPa,

- un allongement à la rupture supérieur à 6%,
- une contrainte à la rupture supérieure à 60 MPa, et
- une température de fléchissement sous charge (HDT) d'au moins 150°C.

5

16- Objet selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, ledit objet étant un composant d'équipement sportif, de chaussure, de chaussure de sport, de semelle de chaussure, de décoration, de bagage, de lunettes, de mobilier, d'équipement audio-visuel, informatique, d'équipement automobile ou
10 aéronautique et/ou un composant d'équipement médical.

* * *

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08K3/36 C08K7/14 B33Y70/00 B29C64/153
 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)
 C08K C08L B33Y B29C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2017/266882 A1 (YAN CHUNZE [CN] ET AL) 21 September 2017 (2017-09-21) example 2 paragraphs [0006], [0014], [0029] -----	1-16
Y	FR 2 907 366 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 25 April 2008 (2008-04-25) examples 1, 2 page 12, lines 13-19 page 3, lines 4-6 -----	1-16
Y	WO 2011/089352 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; FILOU GREGORY [FR]; MALET FREDERIC [FR]; LEMAITRE) 28 July 2011 (2011-07-28) examples ----- -/--	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 22 November 2018	Date of mailing of the international search report 20/12/2018
---	--

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 Gerber, Myriam
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052454

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/114715 A2 (VALSPAR SOURCING INC [US]; MARTINONI RAFFAELE [CH]; BOEHLER PAUL [CH];) 17 September 2009 (2009-09-17) paragraph [0088] -----	1-16
Y	WO 2008/057844 A1 (VALSPAR SOURCING INC [US]; MARTINONI RAFFAELE [CH]) 15 May 2008 (2008-05-15) paragraphs [0005], [0051] claims 1, 6 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/052454

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2017266882	A1	21-09-2017	CN 104647760 A	27-05-2015
			EP 3257658 A1	20-12-2017
			JP 6386185 B2	05-09-2018
			JP 2017537199 A	14-12-2017
			US 2017266882 A1	21-09-2017
			WO 2016127521 A1	18-08-2016

FR 2907366	A1	25-04-2008	NONE	

WO 2011089352	A1	28-07-2011	CN 102712798 A	03-10-2012
			DK 2526151 T3	09-12-2013
			EP 2526151 A1	28-11-2012
			ES 2437473 T3	10-01-2014
			FR 2955330 A1	22-07-2011
			JP 5939987 B2	29-06-2016
			JP 2013517344 A	16-05-2013
			US 2013052453 A1	28-02-2013
			WO 2011089352 A1	28-07-2011

WO 2009114715	A2	17-09-2009	CA 2717677 A1	17-09-2009
			CN 101970557 A	09-02-2011
			EP 2265673 A2	29-12-2010
			JP 5711538 B2	07-05-2015
			JP 2011514420 A	06-05-2011
			KR 20100130986 A	14-12-2010
			US 2011052927 A1	03-03-2011
			US 2017158816 A1	08-06-2017
			WO 2009114715 A2	17-09-2009

WO 2008057844	A1	15-05-2008	AT 525429 T	15-10-2011
			BR PI0718527 A2	19-11-2013
			CA 2668897 A1	15-05-2008
			EP 2087031 A1	12-08-2009
			JP 5383496 B2	08-01-2014
			JP 2010509459 A	25-03-2010
			US 2010068330 A1	18-03-2010
			WO 2008057844 A1	15-05-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/052454

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K3/36 C08K7/14 B33Y70/00 B29C64/153 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) C08K C08L B33Y B29C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2017/266882 A1 (YAN CHUNZE [CN] ET AL) 21 septembre 2017 (2017-09-21) exemple 2 alinéas [0006], [0014], [0029] -----	1-16
Y	FR 2 907 366 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 25 avril 2008 (2008-04-25) exemples 1, 2 page 12, lignes 13-19 page 3, lignes 4-6 -----	1-16
Y	WO 2011/089352 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; FILOU GREGORY [FR]; MALET FREDERIC [FR]; LEMAITRE) 28 juillet 2011 (2011-07-28) exemples ----- -/--	1-16
<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 22 novembre 2018	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20/12/2018	
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 Gerber, Myriam	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2009/114715 A2 (VALSPAR SOURCING INC [US]; MARTINONI RAFFAELE [CH]; BOEHLER PAUL [CH];) 17 septembre 2009 (2009-09-17) alinéa [0088] -----	1-16
Y	WO 2008/057844 A1 (VALSPAR SOURCING INC [US]; MARTINONI RAFFAELE [CH]) 15 mai 2008 (2008-05-15) alinéas [0005], [0051] revendications 1, 6 -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/052454

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2017266882	A1	21-09-2017	CN 104647760 A	27-05-2015
			EP 3257658 A1	20-12-2017
			JP 6386185 B2	05-09-2018
			JP 2017537199 A	14-12-2017
			US 2017266882 A1	21-09-2017
			WO 2016127521 A1	18-08-2016

FR 2907366	A1	25-04-2008	AUCUN	

WO 2011089352	A1	28-07-2011	CN 102712798 A	03-10-2012
			DK 2526151 T3	09-12-2013
			EP 2526151 A1	28-11-2012
			ES 2437473 T3	10-01-2014
			FR 2955330 A1	22-07-2011
			JP 5939987 B2	29-06-2016
			JP 2013517344 A	16-05-2013
			US 2013052453 A1	28-02-2013
			WO 2011089352 A1	28-07-2011

WO 2009114715	A2	17-09-2009	CA 2717677 A1	17-09-2009
			CN 101970557 A	09-02-2011
			EP 2265673 A2	29-12-2010
			JP 5711538 B2	07-05-2015
			JP 2011514420 A	06-05-2011
			KR 20100130986 A	14-12-2010
			US 2011052927 A1	03-03-2011
			US 2017158816 A1	08-06-2017
			WO 2009114715 A2	17-09-2009

WO 2008057844	A1	15-05-2008	AT 525429 T	15-10-2011
			BR PI0718527 A2	19-11-2013
			CA 2668897 A1	15-05-2008
			EP 2087031 A1	12-08-2009
			JP 5383496 B2	08-01-2014
			JP 2010509459 A	25-03-2010
			US 2010068330 A1	18-03-2010
			WO 2008057844 A1	15-05-2008
