

(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 2016/102802 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 293/00 (2006.01) B29C 67/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/053464

(22) Date de dépôt international :
14 décembre 2015 (14.12.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1463192 23 décembre 2014 (23.12.2014) FR

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

(72) Inventeurs : INOUBLI, Raber; 9, rue des Violettes, 64000 Pau (FR). BOURRIGAUD, Sylvain; 336 Impasse Courtaut, 64340 Morlanne (FR).

(74) Mandataire : ALBANI, Dalila; 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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), eurasiatique (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 : WATER-SOLUBLE BLOCK COPOLYMER AND USE THEREOF AS A SUPPORT MATERIAL FOR 3D PRINTING

(54) Titre : COPOLYMERE A BLOCS HYDROSOLUBLE ET SON UTILISATION COMME MATERIAU SUPPORT POUR IMPRESSION 3D

(57) Abstract : The invention relates to a novel type of sacrificial polymer or support material for 3D printing, comprising a block copolymer consisting of: at least one partially or totally hydrophilic elastomer block having a Tg below 30°C and comprising at least one hydrophilic monomer; and at least one water-soluble thermoplastic block having a Tg above 30°C and comprising at least one monomer having a carboxyl group, said copolymer being extrudable and granulatable, said copolymer being partially or totally soluble in water or in an aqueous medium, and the weight concentration of the thermoplastic block being above 50% of the weight of the copolymer.

(57) Abrégé : L'invention concerne un nouveau type de polymère sacrificiel ou matériau support pour impression 3D, comprenant un copolymère à blocs consistant en: -au moins un bloc élastomérique, partiellement ou totalement hydrophile, ayant une Tg inférieure à 30°C et comprenant au moins un monomère hydrophile, et -au moins un bloc thermoplastique hydrosoluble ayant une Tg supérieure à 30°C et comprenant au moins un monomère ayant un groupe carboxyle, ledit copolymère étant extrudable et granulable, ledit copolymère étant partiellement ou totalement soluble dans l'eau ou en milieu aqueux, et la proportion massique du bloc thermoplastique étant supérieure à 50% du poids dudit copolymère.



WO 2016/102802 A1

**COPOLYMERE A BLOCS HYDROSOLUBLE ET SON UTILISATION
COMME MATERIAU SUPPORT POUR IMPRESSION 3D**

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention se rapporte de manière générale au domaine de l'impression tridimensionnelle (ou impression 3D) d'un objet. Cette technologie permet de fabriquer de manière additive (en anglais : « additive manufacturing » ou AM) un objet réel à partir d'un objet virtuel. Elle est basée sur la découpe de l'objet virtuel 3D en lamelles 2D de très fine épaisseur. Ces fines lamelles sont déposées une à une en les fixant sur les précédentes, ce qui
10 reconstitue l'objet réel. Parmi les matériaux constitutifs de l'objet, on trouve les matériaux plastiques (notamment l'acrylonitrile butadiène styrène (ou ABS) et acide polylactique (ou PLA)), la cire, le métal, le plâtre de Paris ou les céramiques. Des exemples de techniques additives sont le dépôt de filaments en fusion (« fused deposition modeling » ou FDM) et le frittage par laser (en anglais « laser sintering »).

15 Le modelage par dépôt de filaments en fusion est une technique mécanique qui consiste à faire fondre un filament de matière synthétique (généralement du plastique type ABS ou PLA) à travers une buse d'extrusion chauffée à une température variant entre 160 et 270 °C. Un filament en fusion, d'un diamètre de l'ordre du dixième de millimètre, en sort. Ce fil est déposé en ligne et vient se coller par re-fusion sur ce qui a été déposé au préalable. Cette technique
20 permet de créer des pièces en bonne matière, disposant de caractéristiques mécaniques, thermiques et d'une stabilité identiques aux pièces thermoplastiques injectées. Cette technique a également un avantage important concernant la structure de support nécessaire à la production des pièces, puisque ce support de construction est dans la plupart des cas constitué dans une autre matière que celle constitutive de l'objet créé, matière qui est éliminée dudit objet, lorsque
25 le processus de construction de ce dernier est fini.

 Selon une variante de réalisation, le matériau utilisé comme support pour la production d'objets 3D est un polymère, appelé aussi polymère sacrificiel. La présente invention se rapporte ainsi, de manière plus spécifique, à un nouveau type de polymère sacrificiel ou matériau support pour impression 3D, comprenant un nouveau copolymère à blocs.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Certaines techniques d'impression 3D de polymères, tels que les systèmes de fabrication numériques (en anglais : « digital manufacturing systems ») nécessitent l'utilisation d'un polymère sacrificiel pour « supporter » le polymère de l'objet à imprimer. Cette technique et les caractéristiques de ce polymère sacrificiel sont décrites dans le document WO2010/045147. Selon ce document, les principales caractéristiques de ce polymère sacrificiel doivent être :

- solubilité en milieu aqueux (le plus souvent alcalin) ;
- une température de transition de relaxation en fluage (directement liée à la température de transition vitreuse Tg, selon le protocole de mesure décrit dans le brevet US 5866058) de l'ordre de celle du polymère à imprimer (ou d'une des fractions du polymère à imprimer). Par exemple, pour une impression d'ABS, la Tg du polymère sacrificiel doit être d'au moins 120°C ;
- une capacité à être compoundé avec des additifs permettant l'amélioration des propriétés mécaniques.

Le matériau support décrit dans le document WO2010/045147 contient un copolymère et un modifiant choc polymère. Selon un mode de réalisation, ledit copolymère comporte des unités monomères portant un groupe carboxyle et des unités monomères comprenant un groupe phényle. Selon un autre mode de réalisation, le matériau support est formé d'un premier copolymère et d'un second copolymère. Ledit premier copolymère comporte des unités monomères portant un groupe carboxyle, des unités monomères comprenant un groupe phényle et des unités monomères comprenant des groupes ester carboxylate. Ledit second copolymère comprend une pluralité de groupes ester carboxylate à terminaisons époxy. Les exemples 1-15 décrivent l'utilisation comme matériau support d'un mélange de copolymère et de modifiant choc, ledit copolymère étant à base d'acrylate de butyle, de styrène et d'acide méthacrylique. L'anhydrification partielle des fonctions acides lui permet d'atteindre des Tg de l'ordre de 120°C (mesurées par DSC) et donc de pouvoir imprimer des polymères tels que l'ABS. Le système utilisé dans ce brevet est issu du compoundage du copolymère avec un additif choc de type Elvaloy® (Du Pont) et/ou Lotader® (Arkema). Lors de l'étape préalable de compoundage, le modifiant choc réagit, via les fonctions époxy, avec les fonctions acides dudit copolymère.

La demanderesse a maintenant trouvé qu'il est possible de préparer un copolymère à blocs faisant seul office de matériau support, ledit copolymère à blocs possédant les propriétés

requis pour remplir cette fonction (à savoir une solubilité en milieu aqueux et une température de transition vitreuse Tg de la phase majoritaire élevée, de préférence supérieure à 120°C) sans qu'il soit nécessaire de le mélanger au préalable avec un additif.

5 RESUME DE L'INVENTION

Selon un premier objet, l'invention concerne un matériau support pour un système additif de fabrication numérique d'objets, ledit matériau support consistant en un copolymère à blocs consistant en :

- au moins un bloc élastomérique, partiellement ou totalement hydrophile, ayant une Tg inférieure à 30°C et comprenant au moins un monomère hydrophile, et
- au moins un bloc thermoplastique hydrosoluble ayant une Tg supérieure à 30°C et comprenant au moins un monomère ayant un groupe carboxyle.

De manière caractéristique, la proportion massique du ou des bloc(s) thermoplastique(s) est supérieure à 50%, de préférence supérieure ou égale à 60% en poids dudit copolymère. Ceci confère au copolymère à blocs un caractère thermoplastique.

Selon un mode de réalisation, le copolymère dibloc selon l'invention est extrudable.

Selon un mode de réalisation, ledit copolymère dibloc est granulable, présentant un module élastique de cisaillement G' supérieur à 0,1 MPa à la température de découpe. En effet, il est connu de l'homme de l'art qu'en dessous d'un certain de niveau de module, il est difficile de granuler un polymère y compris avec une coupe sous eau. Cette limite de module pourrait être liée aux valeurs présentées par le critère de Dahlquist puisque en dessous de cette limite, même en utilisant des agents anti-mottants, la nature élastomérique du polymère ne pourra pas éviter des problèmes de mottage.

De plus, ledit copolymère est partiellement ou totalement soluble dans l'eau ou en milieu aqueux. Selon un mode de réalisation, ledit copolymère est soluble en milieu alcalin ayant un pH supérieur à 8 et préférentiellement supérieur à 10.

Avantageusement, le taux massique des fonctions carboxyle dans le copolymère dibloc varie de 10 à 40%, de préférence de 20 à 35% par rapport au poids dudit copolymère.

L'invention concerne également un procédé de préparation dudit copolymère à blocs par polymérisation radicalaire contrôlée.

Un autre objet de l'invention vise un procédé de fabrication d'objets par un système additif de fabrication numérique (ou impression 3D), qui utilise comme matériau support le copolymère à blocs selon l'invention.

5 BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 représente un diagramme illustrant la solubilité des copolymères dibloc selon l'invention en milieu aqueux, mesurée en termes de perte de poids du copolymère en fonction du temps.

La figure 2 représente un diagramme illustrant la variation du module élastique G' d'un
10 copolymère selon l'invention, en fonction de la température.

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

15 Selon un premier aspect, l'invention concerne un matériau support pour un système additif de fabrication numérique d'objets, ledit matériau support consistant en un copolymère à blocs copolymère formé d'au moins un premier bloc élastomérique et d'au moins un second bloc thermoplastique.

Le premier bloc est un bloc élastomérique ayant une T_g inférieure à 30°C et comprenant
20 au moins un monomère hydrophile. Par « monomère » on entend tout monomère polymérisable ou copolymérisable par voie radicalaire. Le terme "monomère" recouvre les mélanges de plusieurs monomères.

T_g désigne la température de transition vitreuse d'un polymère mesurée par DSC selon
25 ASTM E1356. On parle aussi de la T_g d'un monomère pour désigner la T_g de l'homopolymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre M_n d'au moins 10000 g/mol, obtenu par polymérisation radicalaire dudit monomère.

Ledit monomère hydrophile est avantageusement choisi parmi :

- l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique,
- les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides d'hydroxyalkyle dont le groupe alkyle
30 comprend 2 à 4 atomes de carbone, en particulier le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 4-hydroxybutyle,

diméthylacrylamide, le (méth)acrylamide de N-(2-hydroxypropyle); les acrylates et méthacrylates de polyéthylène glycol ou de glycol substitués ou non sur leur fonction terminale par des groupements alkyl, phosphate, phosphonate ou sulfonate.

Le deuxième bloc est un bloc thermoplastique ayant une Tg supérieure à 30°C, de préférence comprise entre 50°C et 250°C. Il comprend au moins un monomère ayant un groupe carboxyle. . Ce monomère est de préférence choisi parmi : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide citraconique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide acrylamidoglycolique de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONHCH}(\text{OH})\text{COOH}$, les anhydrides carboxyliques porteurs d'une liaison vinylique, ainsi que leurs sels; et leurs mélanges . Il est entendu que pour les esters mentionnés ci-dessus, ceux-ci seront, après polymérisation, hydrolysés pour conduire aux motifs porteurs de fonctions $-\text{CO}_2\text{H}$.

Grâce au monomère hydrophile qui comprend des fonctions carboxyle qui sont aptes à établir des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, le bloc thermoplastique est hydrosoluble ou hydrodispersible.

Un polymère est dit « hydrosoluble » s'il est soluble dans l'eau (autrement dit, s'il forme une solution limpide), à raison d'au moins 5% en poids, à 25°C. Ledit bloc thermoplastique est notamment soluble dans eau courante ou eau basique.

Un polymère est dit « hydrodispersible », s'il forme à une concentration de 5%, à 25°C, une suspension stable de fines particules, généralement sphériques. La taille moyenne des particules constituant ladite dispersion est inférieure à 1 µm et, plus généralement, varie entre 5 et 400 nm, de préférence de 10 à 250 nm. Ces tailles de particules sont mesurées par diffusion de lumière.

Selon un mode de réalisation, le copolymère à blocs est constitué d'un bloc élastomérique et d'un bloc thermoplastique.

Le bloc thermoplastique hydrophile est rigide à température ambiante et constitue la phase majoritaire du copolymère à blocs selon l'invention.

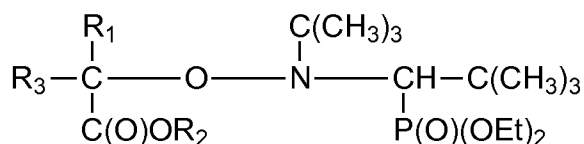
Selon un mode de réalisation, le copolymère dibloc selon l'invention possède un module élastique de cisaillement G' supérieur à 10^8 a à température ambiante, ce qui montre que, selon le critère de pégoité de Dahlquist, il n'a pas un caractère collant.

Selon un deuxième aspect, l'invention a trait à un procédé de préparation du copolymère dibloc décrit plus haut. Selon un mode de réalisation, ce copolymère dibloc est obtenu par

polymérisation radicalaire contrôlée ou vivante. La polymérisation radicalaire contrôlée permet de réduire les réactions de l'espèce radicalaire en croissance, en particulier l'étape de terminaison, réactions qui dans la polymérisation classique interrompent la croissance de la chaîne polymérique de façon irréversible et sans contrôle des réactions de terminaison. Pour résoudre ce problème et diminuer la probabilité des réactions de terminaison, il a été proposé d'utiliser des espèces radicalaires « dites dormantes », sous forme de liaison de faible énergie de dissociation, susceptibles de bloquer et de redémarrer à volonté la polymérisation. On obtient ainsi selon le besoin des périodes de croissance des espèces radicalaires actives et des périodes d'arrêt de croissance. Cette alternance conduit à une augmentation de la masse moléculaire moyenne selon l'avancement de la réaction tout en contrôlant son déroulement. Ce contrôle peut se traduire par une distribution des masses moléculaires plus étroites (indice de polymolécularité plus faible) qu'en radicalaire classique et aussi et surtout, de synthétiser des copolymères à blocs en redémarrant la polymérisation avec un nouveau monomère à partir d'une espèce polymère « dormante ».

En principe, tout procédé de polymérisation radicalaire vivante, compatible avec le choix des monomères, peut être utilisé pour préparer un copolymère à blocs. Une méthode préférée est la polymérisation radicalaire contrôlée en présence d'un médiateur nitroxyde, puisqu'elle permet de polymériser une grande variété de monomères notamment les monomères acryliques et les monomères acryliques fonctionnalisés au moyen de groupes carboxyles. On pourra à cet effet utiliser par exemple les procédés utilisant en tant que radicaux libres stables les nitroxydes tels que le SG1 ou ses dérivés alcoxyamines tels qu'ils sont décrits dans le brevet EP 0 970 973 et les demandes WO 00/49027 et WO 2005/082945.

Un amorceur de polymérisation radicalaire contrôlée préféré est l'alcoxyamine de formule (I) suivante :



(I)

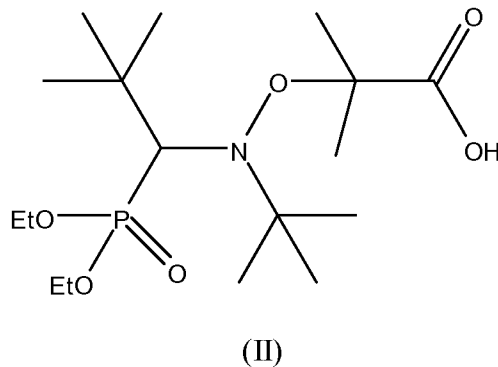
dans laquelle :

* R1 et R3, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3 ;

* R2 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un groupe phényle, un métal alcalin tel que Li, Na, K, un ion ammonium tel que NH_4^+ , NHBu^{3+} ; de préférence R1 et R3 étant CH_3 et R2 étant H, l'abréviation « Bu » signifiant le groupe butyle.

Une alcoxyamine utilisable pour concevoir les copolymères dibloc de l'invention, désignée sous le nom de BlocBuilder[®], répond à la formule (II) suivante, dans laquelle l'abréviation « Et » signifie un groupe éthyle :

10



La polymérisation se déroule en général en plusieurs étapes selon le schéma général suivant :

15

- dans une première étape, on effectue la polymérisation du premier monomère ou mélange de monomères hydrophiles pour former un macroamorceur ou précurseur ;

- dans une deuxième étape, on réalise la polymérisation du second bloc constitué par un monomère ou un mélange de monomères comprenant au moins un monomère ayant un groupe carboxyle, à l'extrémité du macroamorceur.

20

L'utilisation de ce procédé permet la synthèse des copolymères dibloc selon l'invention en solution, en suspension, en masse, en solvant organique ou en émulsion ce qui permet alors d'obtenir les produits sous la forme d'un latex aqueux comprenant une émulsion stable dans l'eau de ces copolymères.

Le solvant organique, lorsqu'il est nécessaire pour la mise en œuvre d'un mode de polymérisation, peut être choisi parmi le toluène, le xylène, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, la méthyléthylcétone, le dioxanne, le tétrahydrofurane ou le diméthylformamide.

Le procédé de l'invention est conduit généralement à une pression pouvant aller de 0,5 à 20 bars et à une température pouvant aller de 50 à 180°C, et de préférence de 90 à 110°C.

Les copolymères dibloc obtenus ont des masses moléculaires et des distributions de la masse moléculaire contrôlées. Avantagement, la masse moléculaire moyenne en poids \overline{M}_w du copolymère dibloc est comprise entre 10 000 et 1 000 000 g/mol, de préférence entre 50 000 et 300 000 g/mol. La masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n est de préférence comprise entre 10000 et 50000.

La distribution de la masse moléculaire ou indice de polydispersité $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ est en général inférieure à 4, avantagement inférieure à 2. Les masses \overline{M}_w et \overline{M}_n de la présente invention sont exprimées en équivalent polyéthylène glycol et mesurées par Chromatographie d'Exclusion Stérique, SEC, technique également connue sous le nom de GPC pour l'abréviation en anglais de Chromatographie de Perméation de Gel.

Selon un autre aspect, l'invention concerne un procédé de fabrication d'objets par un système additif de fabrication numérique (ou impression 3D), qui utilise comme matériau support le copolymère à blocs selon l'invention. Avantagement, ce matériau support est soluble en milieu aqueux, ce qui permet de l'enlever facilement une fois l'objet imprimé. De plus, ce matériau support est compatible pour une utilisation avec des matériaux constitutifs de l'objet à fabriquer, ayant une large gamme de températures de transition vitreuse. Selon un mode de réalisation, le système additif de fabrication numérique est le dépôt de filaments en fusion. Selon un autre mode de réalisation, le système additif de fabrication numérique est le frittage par laser.

Selon un mode de réalisation, le bloc élastomérique contient de l'acrylate de butyle (BA) et du méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol (MAMPEG) et le bloc thermoplastique contient de l'acrylate de butyle, de l'acide méthacrylique (AMA) et du styrène (S) formant un copolymère dibloc P(BA - MAMPEG)- b -P(BA- S - AMA).

30 EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 - Synthèse d'un copolymère P(BA - MAMPEG) – b – P(BA - S - AMA)

La synthèse de ce copolymère dibloc a lieu en deux étapes :

1^{er} bloc P(BA – MAMPEG) en masse puis stripping des monomères n'ayant pas réagi

5 2nd bloc P(BA - S – AMA) en solvant

1.1. Synthèse du bloc P(BA – MAMPEG)

La synthèse de ce premier bloc est réalisées par un procédé de polymérisation en masse au moyen d'un réacteur de type Ingénieur Büro

Réactifs :

10	- acrylate de butyle (BA)	624 g
	- méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol (MAMPEG)	126 g
	- BlocBuilder [®]	8,26 g

On vise une masse moléculaire en nombre de 27 000 g/mol à 75% de conversion.

15 Les réactifs sont pesés puis mélangés sous agitation magnétique, on les introduit ensuite dans le réacteur par dépression. Le réacteur est mis sous agitation (250 tr/min). On dégaze le milieu en alternant trois une pression d'azote et le vide. La polymérisation se fait en trois paliers de température : 90°C pendant 60 min puis 100°C pendant 90 min puis 110°C – La durée de polymérisation est de 345 min. La conversion est suivie par extraits secs on prélève toutes les heures des échantillons. Le MAMPEG n'étant pas volatil seule la conversion de l'acrylate de

20 butyle peut être suivie par mesure de taux de solide (thermobalance 125°C et étuve sous vide 125°C).

Quand la conversion visée est atteinte on baisse la température à 80°C. Une fois la consigne atteinte on va progressivement mettre l'équipement sous vide, les monomères non réagis vont être distillés (récupération dans pièges à azote liquide). On reste environ 90 min à 80°C et sous

25 vide maximal, quand la distillation est terminée on baisse la consigne à 40°C, une fois cette consigne atteinte on introduit 400 g d'éthanol (par dépression) afin de diluer le milieu. On laisse quelques heures sous agitation et à 40°C afin de bien homogénéiser la solution. Cette solution est ensuite récupérée.

30 1.2. Synthèse du bloc P(BA - S – AMA)

On travaille en procédé solvant, en utilisant un mélange éthanol / toluène ayant un ratio massique de 60 / 40. On travaille avec 45% de solvant par rapport à la charge totale.

On introduit un mélange BA / S / AMA ratio massique 30 / 30 / 40.

On vise un copolymère P(BA - MAMPEG) - b - P(BA - S - AMA) de composition massique 30 / 70 avec une conversion du 2nd bloc de 65%.

La charge est préparée comme indiquée ci-dessous :

- 5 1^{er} bloc dilué dans éthanol : 200 g
BA / S / AMA : 104 / 104 / 138,7 (g)
Ethanol / Toluène : 138,4 / 161,2 (g)

Les masses molaires (équivalent PS) de ce copolymère sont les suivantes :

- 10 $M_p=93600$ g/mol
 $M_n=55100$ g/mol
 $M_w=97300$ g/mol
 $I_p=1,77$

Exemple 2 – Mesure de la solubilité en milieu aqueux du copolymère dibloc

- 15 P(BA - MAMPEG) - b - P(BA - S - AMA)

Pour le test de solubilité, une pastille d'un diamètre de 20 mm et d'une épaisseur de 1mm est réalisée avec une presse et sous une température de 120°C.

- 20 La pastille est mise dans un milieu aqueux légèrement agité et des mesures de perte de masse sont réalisées en fonction du temps. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 1 annexée.

On observe une dissolution de l'échantillon avec une vitesse de perte de masse de l'ordre de 0,25% par minute.

- 25 Exemple 3 – mesure du module élastique de cisaillement (G') par analyse mécanique dynamique (DMA : Dynamic Mechanical Analysis) du copolymère dibloc P(BA - MAMPEG) - b - P(BA - S - AMA)

- 30 Les module élastique de cisaillement est mesuré au moyen d'un rhéomètre de type ARES à déformation imposée (TA Instrument). On prépare par moulage un barreau rectangulaire de dimensions 40x10x2mm. L'analyse (balayage en température à une fréquence de 1Hz) se fait sur une géométrie de type torsion rectangulaire.

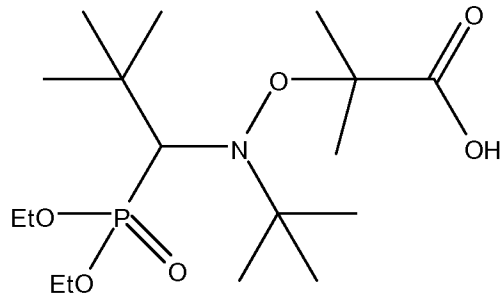
Les variations de module G' en fonction de température (de -80 à 150°C) sont présentées sur la figure 2.

On observe qu'à température ambiante l'on mesure un module élastique G' d'environ 4.10^8Pa , ce qui témoigne d'un comportement de type thermoplastique du copolymère selon l'invention.

REVENDICATIONS

1. Matériau support pour un système additif de fabrication numérique d'objets, ledit
5 matériau support consistant en un copolymère à blocs consistant en :
- au moins un bloc élastomérique, partiellement ou totalement hydrophile, ayant une Tg
inférieure à 30°C et comprenant au moins un monomère hydrophile, et
- au moins un bloc thermoplastique hydrosoluble ayant une Tg supérieure à 30°C et
comprenant au moins un monomère ayant un groupe carboxyle,
10 ledit copolymère étant partiellement ou totalement soluble dans l'eau ou en milieu
aqueux, et la proportion massique du bloc thermoplastique étant supérieure à 50% du
poids dudit copolymère.
2. Matériau support selon la revendication 1, dans lequel ledit monomère hydrophile est
15 choisi parmi :
- l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique,
- les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides d'hydroxyalkyle dont le groupe alkyle
comprend 2 à 4 atomes de carbone, en particulier le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle,
le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 4-hydroxybutyle,
20 diméthylacrylamide, le (méth)acrylamide de N-(2-hydroxypropyle); les acrylates et
méthacrylates de polyéthylène glycol ou de glycol substitués ou non sur leur fonction
terminale par des groupements alkyl, phosphate, phosphonate ou sulfonate.
- Matériau support selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel ledit monomère ayant
25 un groupe carboxyle est choisi parmi : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide
crotonique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide citraconique,
l'acide vinylbenzoïque, l'acide acrylamidoglycolique de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-$
 $\text{CONHCH}(\text{OH})\text{COOH}$, les anhydrides carboxyliques porteurs d'une liaison vinylique,
ainsi que leurs sels; et leurs mélanges .
- 36.

4. Matériau support selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel ledit copolymère est constitué d'un bloc élastomérique et d'un bloc thermoplastique.
5. Matériau support selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le taux massique des fonctions carboxyle dans le copolymère dibloc varie de 10 à 40%, de préférence de 20 à 35% par rapport au poids dudit copolymère.
6. Matériau support selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel ledit copolymère est extrudable et granulaire.
7. Matériau support selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel la proportion massique du bloc thermoplastique étant supérieure ou égale à 60% du poids dudit copolymère.
8. Matériau support selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel la Tg dudit bloc thermoplastique dudit copolymère à bloc varie entre 50°C et 250°C.
9. Matériau support selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel ledit copolymère a la structure : P(BA-MAMPEG)-b-P(BA- S - AMA).
10. Procédé de préparation d'un copolymère à blocs utilisé comme matériau support selon l'une des revendications 1 à 9 par polymérisation radicalaire contrôlée en présence d'un médiateur nitroxyde.
11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel l'amorceur de polymérisation est l'alcoxyamine de formule II:



(II)

12. Procédé de fabrication d'objets par un système additif de fabrication numérique qui utilise comme matériau support le matériau selon l'une des revendications 1 à 9.
- 5
13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel le système additif de fabrication numérique est le dépôt de filaments en fusion.
14. Procédé selon la revendication 12 dans lequel le système additif de fabrication numérique est le frittage par laser.
- 10

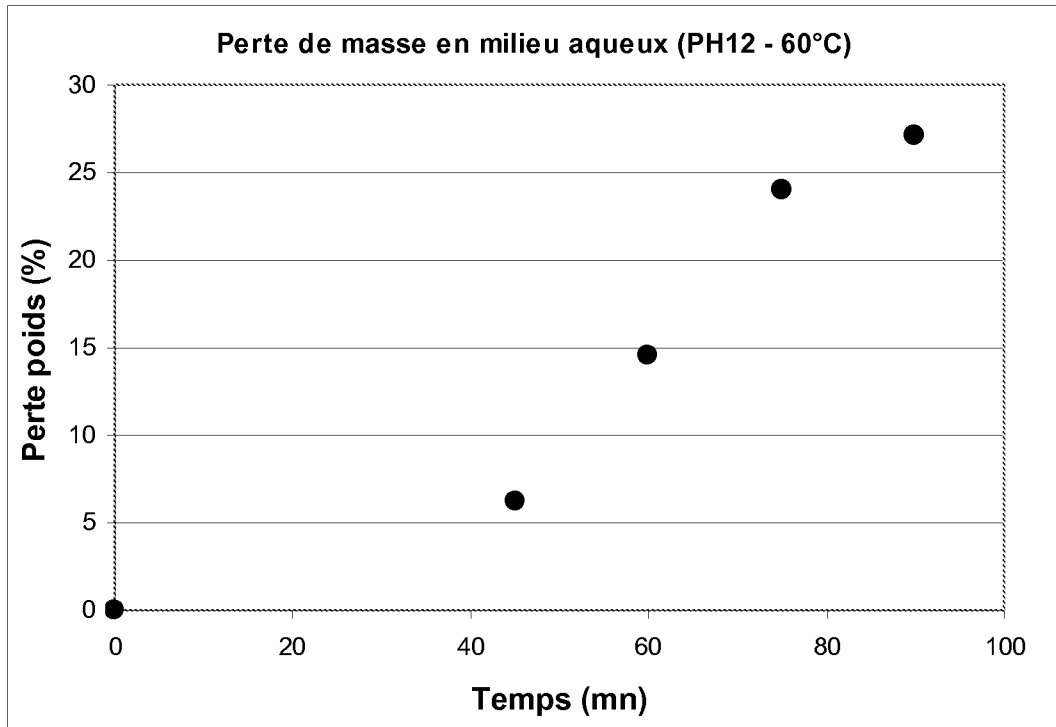


Fig. 1

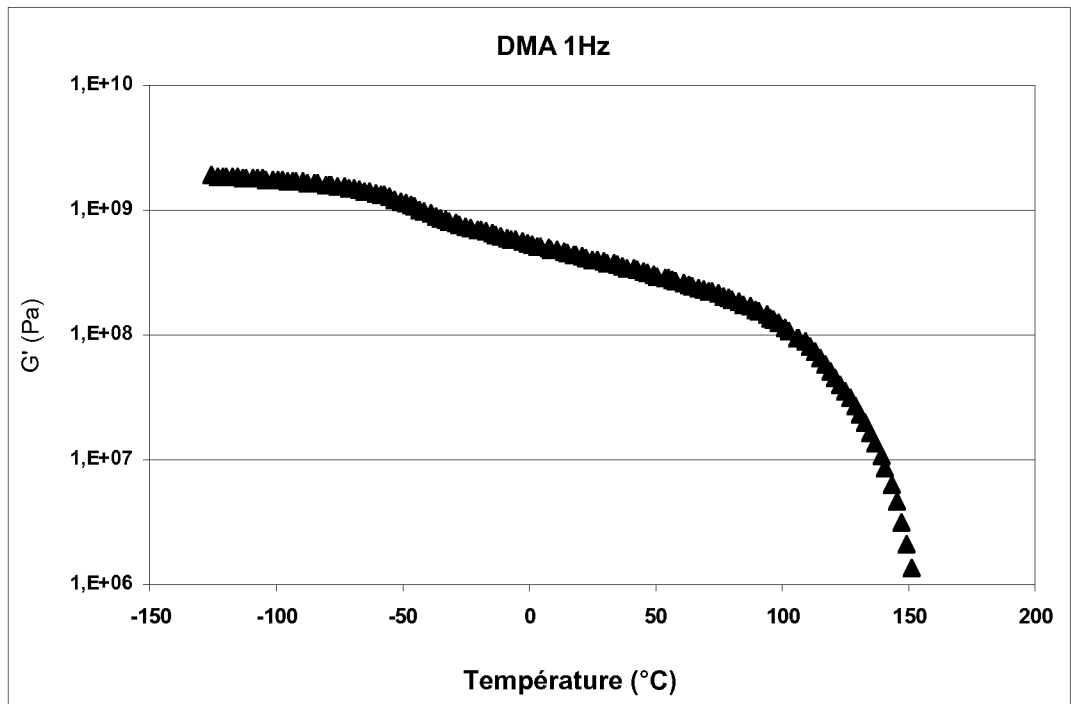


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/053464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F293/00 B29C67/00
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)
C08F 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, 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	EP 0 947 527 A1 (GOODRICH CO B F [US]) 6 October 1999 (1999-10-06) examples 10,13 -----	1-6,8, 10,11
X	EP 1 465 665 A1 (LABOPHARM INC [CA]; LABOPHARM BARBADOS LTD [BB]; LABOPHARM EUROPE LTD) 13 October 2004 (2004-10-13) example 2 -----	1-6,8, 10,11
X	WO 2010/000725 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]; SCHELLEKENS MICHAEL ARNOLDUS J [NL]; NABUURS TI) 7 January 2010 (2010-01-07) block polymer 1-3 -----	1-8,10, 11
X	US 7 951 888 B2 (BOUPAT NICOLAS PASSEDE [FR] ET AL) 31 May 2011 (2011-05-31) example 1 -----	1-8
	-/--	

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 10 March 2016	Date of mailing of the international search report 17/03/2016
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 Degrendel, Magali

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/053464

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/143182 A1 (EVONIK ROEHM GMBH [DE]; HERMES FLORIAN [DE]; BERNHARDT STEFAN [DE]; P0) 26 October 2012 (2012-10-26) claims -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2015/053464

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0947527	A1	06-10-1999	NONE

EP 1465665	A1	13-10-2004	AT 313335 T 15-01-2006
		AU 2002315598 B2	24-08-2006
		BR 0210284 A	20-07-2004
		CA 2452806 A1	19-12-2002
		DE 60208237 T2	11-01-2007
		DK 1465665 T3	08-05-2006
		EP 1465665 A1	13-10-2004
		ES 2257556 T3	01-08-2006
		JP 4302509 B2	29-07-2009
		JP 2004534879 A	18-11-2004
		MX PA03011296 A	28-10-2004
		PT 1465665 E	31-05-2006
		US 2003059398 A1	27-03-2003
		US 2005244501 A1	03-11-2005
		US 2007110709 A1	17-05-2007
		WO 02100439 A1	19-12-2002

WO 2010000725	A1	07-01-2010	CN 102076795 A 25-05-2011
			EP 2297259 A1 23-03-2011
			US 2011159306 A1 30-06-2011
			US 2014170428 A1 19-06-2014
			WO 2010000725 A1 07-01-2010

US 7951888	B2	31-05-2011	US 2006030685 A1 09-02-2006
			US 2010055064 A1 04-03-2010

WO 2012143182	A1	26-10-2012	AU 2012244499 A1 25-07-2013
			CA 2833752 A1 26-10-2012
			CN 103380156 A 30-10-2013
			EP 2514775 A1 24-10-2012
			EP 2699611 A1 26-02-2014
			JP 2014511933 A 19-05-2014
			KR 20140009442 A 22-01-2014
			RU 2013151313 A 27-05-2015
			US 2013317164 A1 28-11-2013
			WO 2012143182 A1 26-10-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053464

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F293/00 B29C67/00 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) C08F 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, 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	EP 0 947 527 A1 (GOODRICH CO B F [US]) 6 octobre 1999 (1999-10-06) exemples 10,13 -----	1-6,8, 10,11		
X	EP 1 465 665 A1 (LABOPHARM INC [CA]; LABOPHARM BARBADOS LTD [BB]; LABOPHARM EUROPE LTD) 13 octobre 2004 (2004-10-13) exemple 2 -----	1-6,8, 10,11		
X	WO 2010/000725 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]; SCHELLEKENS MICHAEL ARNOLDUS J [NL]; NABUURS TI) 7 janvier 2010 (2010-01-07) block polymer 1-3 -----	1-8,10, 11		
X	US 7 951 888 B2 (BOUPAT NICOLAS PASSADE [FR] ET AL) 31 mai 2011 (2011-05-31) exemple 1 -----	1-8		
	-/--			
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<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
<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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale			
10 mars 2016	17/03/2016			
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé			
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Degrendel, Magali			

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>WO 2012/143182 A1 (EVONIK ROEHM GMBH [DE]; HERMES FLORIAN [DE]; BERNHARDT STEFAN [DE]; P0) 26 octobre 2012 (2012-10-26) revendications</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053464

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0947527	A1	06-10-1999	AUCUN	

EP 1465665	A1	13-10-2004	AT 313335 T	15-01-2006
			AU 2002315598 B2	24-08-2006
			BR 0210284 A	20-07-2004
			CA 2452806 A1	19-12-2002
			DE 60208237 T2	11-01-2007
			DK 1465665 T3	08-05-2006
			EP 1465665 A1	13-10-2004
			ES 2257556 T3	01-08-2006
			JP 4302509 B2	29-07-2009
			JP 2004534879 A	18-11-2004
			MX PA03011296 A	28-10-2004
			PT 1465665 E	31-05-2006
			US 2003059398 A1	27-03-2003
			US 2005244501 A1	03-11-2005
			US 2007110709 A1	17-05-2007
			WO 02100439 A1	19-12-2002

WO 2010000725	A1	07-01-2010	CN 102076795 A	25-05-2011
			EP 2297259 A1	23-03-2011
			US 2011159306 A1	30-06-2011
			US 2014170428 A1	19-06-2014
			WO 2010000725 A1	07-01-2010

US 7951888	B2	31-05-2011	US 2006030685 A1	09-02-2006
			US 2010055064 A1	04-03-2010

WO 2012143182	A1	26-10-2012	AU 2012244499 A1	25-07-2013
			CA 2833752 A1	26-10-2012
			CN 103380156 A	30-10-2013
			EP 2514775 A1	24-10-2012
			EP 2699611 A1	26-02-2014
			JP 2014511933 A	19-05-2014
			KR 20140009442 A	22-01-2014
			RU 2013151313 A	27-05-2015
			US 2013317164 A1	28-11-2013
			WO 2012143182 A1	26-10-2012
