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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
19 décembre 2013 (19.12.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/186120 A1

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

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/EP2013/061718

(22) Date de dépôt international : 6 juin 2013 (06.06.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1255474 12 juin 2012 (12.06.2012) FR

(71) Déposant : **RHODIA OPERATIONS** [FR/FR]; 40 rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeur : **CORRIOL, Cécile**; 48 rue de la Bannière, F-69003 Lyon (FR).

(74) Mandataire : **ROGER, Walter**; Rhodia Operations, Direction de la Propriété Industrielle, CRTL, BP62, 85 rue des Frères Perret, F-69192 Saint-Fons (FR).

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

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

Publiée :

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

WO 2013/186120 A1

(54) **Title** : METHOD FOR HEAT-TREATING POWDERS

(54) **Titre** : PROCEDE DE TRAITEMENT THERMIQUE DE POUDRES

(57) **Abstract** : The present invention relates to a method including a step for heat-treating a polyamide powder in order to decrease the difference between the initial crystalline rearrangement temperature and the final crystalline rearrangement temperature. The invention also relates to articles produced using powders that were subjected to said treatment, in particular by selectively melting polymeric powder layers, and in particular rapid prototyping by solid-phase laser sintering.

(57) **Abrégé** : La présente invention concerne un procédé comprenant une étape de traitement thermique d'une poudre à base de polyamide afin de diminuer l'écart entre la température initiale de réarrangement cristallin et la température finale de réarrangement cristallin. L'invention concerne également des articles obtenus par l'utilisation de poudres ayant subies ce traitement, en particulier par fusion sélective de couches de poudre de polymères, notamment le prototypage rapide par frittage en phase solide à l'aide d'un laser.

PROCEDE DE TRAITEMENT THERMIQUE DE POUDRES

La présente invention concerne un procédé comprenant une étape de traitement thermique d'une poudre à base de polyamide afin de diminuer l'écart entre la température initiale de réarrangement cristallin et la température finale de réarrangement cristallin. L'invention concerne également des articles obtenus par l'utilisation de poudres ayant subies ce traitement, en particulier par fusion sélective de couches de poudre de polymères, notamment le prototypage rapide par frittage en phase solide à l'aide d'un laser.

Le procédé de fabrication d'articles par fusion sélective de couches de poudre de polymères est un procédé qui permet d'obtenir des pièces de formes complexes sans outillage et sans usinage, à partir d'une image en trois dimensions de l'article à réaliser, en frittant des couches superposées de poudres polymériques, notamment à l'aide d'un laser. On utilise généralement pour ce faire des polymères thermoplastiques. Des généralités sur le prototypage rapide par frittage laser sont mentionnées dans les brevets US6136948 et les demandes WO96/06881, US20040138363. La technologie d'agglomération de poudres de polyamide sous un rayonnement électromagnétique sert à fabriquer des objets en trois dimensions pour diverses applications, notamment des prototypes et des modèles.

Le document WO 2012/047613 décrit pour sa part un procédé de traitement thermique de poudres de polyarylethercétone ou de polyethercétonecétone. Ce procédé est effectué sur des polymères très spécifiques présentant plusieurs formes cristallines, et surtout plusieurs points de fusion. La différence entre le point de fusion le plus haut et le point de fusion le plus bas étant grande et permettant de nettement distinguer ces deux points de fusion.

Cependant, malgré les récentes avancées, notamment dans le cas du frittage laser, il n'en reste pas moins souhaitable d'obtenir des poudres qui présentent :

- des caractéristiques intrinsèques améliorées, comme un dimensionnement plus précis, une coulabilité améliorée, et/ou
- des propriétés « extrinsèques », c'est-à-dire qui permettent d'obtenir des articles présentant des propriétés améliorées, par exemple en termes de résistance mécanique, chimique et/ou de vieillissement, que d'aspect, ou encore qui permettent la mise en place de procédé de fabrication plus simples et/ moins couteux en temps, en énergie, en matière et/ou moins onéreux.

Il est particulièrement souhaitable de trouver des poudres qui permettent l'obtention d'articles présentant également des propriétés améliorées, notamment en termes mécaniques, de résistance dans le temps (« aging »), de résistance thermique, à la lumière et/ou de résistance chimiques, tout particulièrement permettant des températures d'utilisation élevées, et ayant des propriétés améliorées pour le frittage laser.

La demanderesse vient de découvrir que la diminution de la différence entre la température finale du réarrangement cristallin et la température initiale du réarrangement cristallin, encore appelé Tfr-Tir, est un paramètre influant sur les propriétés des poudres de polyamides, en particulier en vue de leur utilisation lors de la réalisation d'articles par fusion sélective de couches de poudre de (co)polyamides, notamment de type 6 ou 66. Une diminution de cet écart peut permettre d'améliorer les caractéristiques de la poudre, notamment de diminuer, voire d'éviter la présence de fissures et/ou de mottes à la surface du lit de poudres lors de la fabrication d'articles, d'améliorer son aptitude au frittage, et/ou la coulabilité de la poudre, ainsi que d'améliorer l'article obtenu par frittage laser notamment en terme de qualité de surface.

La demanderesse vient de mettre au point un procédé permettant de diminuer la différence entre la température finale de réarrangement cristallin et la température initiale de réarrangement cristallin, symbolisé par l'expression « Tfr-Tir », d'une poudre de (co)polyamide. Ledit procédé peut permettre d'améliorer les propriétés de ladite poudre, notamment lorsque celle-ci est utilisée pour réaliser des articles par fusion sélective de couches de poudre.

Le phénomène de réarrangement cristallin, encore appelée « cristallisation froide », par exemple dans la demande brevet français FR 10 60345, publiée sous le numéro FR2968664, correspond à un processus exothermique issu du réarrangement des zones amorphes du matériau en zones cristallines. Il apparaît à une température inférieure à la température de fusion du polymère. Il peut être mis en évidence par des mesures DSC (Differential Scanning Calorimetry) dans des conditions standards ou modulées. Il correspond à un pic exothermique apparaissant avant le pic endothermique de la fusion. Dans les conditions standards de mesure DSC, l'exotherme du réarrangement cristallin peut être masqué entièrement ou partiellement par d'autres phénomènes, notamment tels que la fusion. La DSC modulée en revanche permet de séparer les phénomènes réversibles des phénomènes non-réversibles par application d'un signal sinusoïdale en température. La DSC modulée permet effectivement de séparer le flux total de chaleur en ses composants thermodynamiques et cinétiques. Le phénomène de réarrangement cristallin apparaît alors en phénomène non-réversible (composant cinétique du signal total) et est alors séparé de la fusion.

Ainsi, selon un premier aspect, l'invention a pour objet un procédé de traitement thermique d'une composition de (co)polyamide, notamment sous forme de poudre, comprenant au moins les étapes suivantes :

- chauffage permettant de porter la composition à une température inférieure à la température de fusion la plus faible, ou Tfmin, et supérieure à la température Tfmin-30°C, pendant au moins 10 minutes,
- refroidissement à température ambiante, c'est-à-dire 25°C,
- récupération de la composition, obtenue, notamment sous forme de poudre,

ladite composition récupérée présentant une valeur Tfr-Tir diminuée par rapport à la valeur Tfr-Tir initiale, c'est-à-dire avant traitement,
en particulier ledit (co)polyamide est semi-cristallin.

Les températures Tir et Tfr sont mesurées par un procédé P de DSC modulé qui consiste à mesurer les Tir et les Tfr par analyse calorimétrique différentielle modulée dans laquelle :

a) la composition, et en particulier le(s) (co)polyamide(s), est maintenu à une température de 25°C pendant 5 minutes,

b) une montée modulée en température est effectuée à une vitesse de 3°C/min jusqu'à 250°C avec une amplitude sinusoïdale de 0,48°C et une période d'1 minute, puis un refroidissement, à une vitesse de 3°C/min jusqu'à 25°C et le signal est enregistré.

Plus particulièrement, le procédé P est tel que décrit ci-dessous, et comprend 4 étapes :

1. Mise en service de l'appareil
   - Appareil utilisé: Q2000, TA instruments.
   - Mettre l'appareil sous tension et laisser équilibrer pendant au moins 30 min.
   - Etalonner l'appareil suivant les recommandations du fabricant de l'appareil.
   - L'azote utilisé est de qualité analytique. Il sera utilisé pour toutes les mesures, conformément aux recommandations du fabricant de l'appareil.
2. Mise de l'échantillon dans le creuset et manipulation des creusets
   - Peser deux creusets avec leur couvercle: un premier creuset dans lequel sera déposé l'échantillon et un deuxième creuset qui servira de référence.
   - Déposer entre 2 et 5g de matière dans le premier creuset. La précision de la pesée doit être de ± 0,1mg.
   - Fermer les deux creusets avec leur couvercle à l'aide d'une sertisseuse.
   - Vérifier que l'extérieur des deux creusets est propre.
   - Mettre en place les creusets dans les cellules du calorimètre à l'aide des pinces.
   - Fermer le couvercle du porte-échantillon et le couvercle de la cellule contenant la référence.
3. Analyses calorimétrique différentielle modulée ou DSC modulée
   - Paramétrer la modulation de la montée et descente en température:
     - Amplitude sinusoïdale: 0,48°C
     - Période: 1 min
   - Procéder à une première isotherme de 5 minutes à 25°C pour stabiliser la modulation.

• Procéder à une rampe en températures, à une vitesse de 3°C/min jusqu'à 250°C.

• Procéder à un cycle de refroidissement, à une vitesse de 3°C/min jusqu'à 25°C et enregistrer les résultats.

• Ouvrir le porte-échantillons. Sortir le creuset contenant l'échantillon et vérifier qu'il n'a pas subi de déformation et/ou détérioration. Si tel est le cas, rejeter la mesure et procéder à une deuxième mesure.

4. Détermination de Tir et de Tfr

Dans le logiciel de traitement des données "TA Universal Analysis 2000":

• Afficher le pic correspondant à la première montée en températures et aux phénomènes non-réversibles ("non-reversing heat flow"). Le pic exothermique qui apparaît correspond au réarrangement cristallin du matériau.

• Construire la ligne de base du pic qui relie les deux points au niveau desquels le pic "décolle" de la ligne de base.

• Mesurer:

  • La température initiale de réarrangement cristallin (Tir)

  • La température finale de réarrangement cristallin (Tfr)

En outre, ce procédé peut permettre de déterminer l'enthalpie de cristallisation froide ΔHcf en joule/gramme qui est donnée directement par le logiciel de traitement des données à partir de l'aire A, ainsi que décrit dans la demande de brevet français dont le numéro de dépôt est le 10 60345.

Lors du chauffage, la composition peut être portée à une température allant de Tfmin-28°C à Tfmin-2°C, notamment allant de Tfmin-25°C à Tfmin-5°C, en particulier de Tfmin-22°C à Tfmin-10°C, voire être d'environ Tfmin-20°C.

En particulier, la composition, notamment sous forme de poudre, n'est pas portée à une température supérieure ou égale à son point de ramollissement, notamment la composition atteint une température maximum égale à la température de ramollissement -2°C. Cette température de ramollissement peut être mesurée par Analyse Mécanique Dynamique (DMA).

Le procédé implique un chauffage permettant de porter la composition à une température inférieure à la température de fusion la plus faible, ou Tfmin, et supérieure à la température Tfmin-30°C, et en particulier à une température telle que définie ci-dessus, pendant au moins 10 minutes. Plus particulièrement la composition est portée à une telle température pendant une durée allant de 10 minutes à 120 minutes, notamment de 10 à 60 minutes, voire de 15 à 45 minutes. Par « la composition est portée à une température inférieure à X et supérieure à Y », on entend que toute la composition atteint et reste à une température dans la gamme, en particulier au cœur de la composition.

Avantageusement, le refroidissement est relativement lent, en particulier il est obtenu par simple arrêt du chauffage.

Selon la présente invention le point de fusion correspond à la température du sommet du pic endothermique déterminé par DSC. En particulier cette température de fusion est mesuré selon le procédé P dans lequel les étapes 1 à 3 sont telles que décrites ci-dessus, et l'étape 4' de détermination de la température de fusion Tf est la suivante :

Dans le logiciel de traitement des données "TA Universal Analysis 2000":

• Afficher le pic correspondant à la première montée en températures et aux phénomènes réversibles ("reversing heat flow"). Le pic endothermique qui apparaît correspond à la fusion du matériau.

• La température correspondant au sommet du pic est la température de fusion du matériau.

Selon une variante le ou les (co)polyamide(s) de la composition présente(nt) un seul point de fusion.

Dans le cas de (co)polyamide(s) présentant plusieurs points de fusion, l'écart de température entre le point de fusion le plus haut et le point de fusion le plus bas peut être inférieur ou égale à 15°C, en particulier inférieur ou égale à 10°C, voire inférieur ou égale à 5°C.

La poudre obtenue par le procédé peut présenter Tfr-Tir diminuée d'au moins 15 %, notamment d'au moins 25 %, voire d'au moins 30 % par rapport à la valeur Tfr-Tir de la composition avant traitement.

Ladite composition peut comprendre une teneur en (co)polyamide allant de 50 à 100% en poids par rapport au poids total de la composition. Plus particulièrement, cette teneur peut aller de 60 à 100% en poids, notamment de 75 à 100% en poids, voire de 90 à 100 % en poids par rapport au poids total de la composition. Selon un mode de réalisation particulier, la composition comprend une teneur en (co)polyamide allant de 95 à 100% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition peut comprendre un ou plusieur(s) (co)polyamide(s). Lorsque la composition comprend plusieurs (co)polyamide, la teneur en l'un de ceux-ci peut être supérieure à 80 % en poids, notamment 90 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation particulier la composition comprend deux, trois ou quatre (co)polyamides.

Dans le cas où au moins deux, et en particulier deux, (co)polyamides sont présents dans la composition, ils peuvent ne pas se présenter sous forme de mélange de polyamide régulé diacide et de polyamide régulé diamine et/ou de copolyamide régulé diacide et de copolyamide régulé diamine, en particulier tel que défini dans le document US20060071359.

Selon un autre mode de réalisation particulier la composition comprend un seul (co)polyamide.

La composition peut encore être uniquement constitué de (co)polyamide, et notamment de 1, 2, 3 ou 4 (co)polyamides, en particulier elle est constitué d'un seul (co)polyamide.

Les polyamides peuvent être choisis dans le groupe comprenant les polyamides obtenus par polycondensation d'au moins un diacide carboxylique aliphatique linéaire avec une diamine aliphatique ou cyclique ou entre au moins un diacide carboxylique aromatique et une diamine aliphatique ou aromatique, les polyamides obtenus par polycondensation d'au moins un aminoacide ou lactame sur lui-même, ou leur mélange et (co)polyamides. Les polyamides semi-cristallins sont particulièrement préférés. Les polyamides linéaires sont également préférés.

Le polyamide peut être choisi dans le groupe comprenant les polyamides obtenus par polycondensation d'au moins un diacide carboxylique aliphatique avec une diamine aliphatique ou cyclique comme le PA 6.6, PA 6.10, PA 6.12, PA 10.10, PA 12.12, PA 4.6, MXD 6 ou entre au moins un diacide carboxylique aromatique et une diamine aliphatique ou aromatique comme les polytéréphtalamides, polyisophtalamides, polyaramides, ou leur mélange et (co)polyamides, notamment le PA 6.6/6.T. Le polyamide de l'invention peut aussi être choisi dans les polyamides obtenus par polycondensation d'au moins un aminoacide ou lactame sur lui-même, l'amino-acide pouvant être généré par l'ouverture hydrolytique d'un cycle lactame tels que, par exemple PA 6, PA 7, PA 9, PA 11, PA 12, PA 13 ou leur mélange et (co)polyamides. Le polyamide de l'invention peut aussi être choisi dans le groupe des polyamides obtenus par polycondensation de diacide, de diamine et d'aminoacide comme les copolyamides PA 6.6/6. On préfère notamment les polyamides linéaires.

Selon une variante, la composition comprend une teneur totale de PA11 et de PA12 inférieure ou égale à 10% en poids par rapport au poids total de (co)polyamide présent dans la composition, et tout particulièrement la composition est dépourvue de PA11 et/ou de PA12.

La composition peut comprendre une teneur en copolyamide allant de 50 à 100% en poids, notamment de 60 à 95% en poids par rapport au poids total de polyamide, voire par rapport au poids total de polymère thermoplastique, ou même par rapport au poids total de la composition.

Selon une variante, la composition comprend en tant que polyamide, voire en tant que polymère thermoplastique, uniquement un ou plusieurs copolyamide(s), en particulier tel(s) que décrit(s) dans la présente description.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition comprend au moins un copolyamide obtenu par polymérisation d'au moins un monomère constitutif du polyamide et au moins un ou plusieurs comonomères. Avantageusement le(s)dit(s) copolyamide(s) sont semi-cristallins.

Ledit monomère constitutif peut être un monomère tel que défini dans les paragraphes précédents. Tout particulièrement il s'agit de caprolactame ou de l'aminoacide correspondant.

En particulier, le copolyamide comprend une teneur en monomère constitutif d'au moins 80 % molaire par rapport au nombre de moles du mélange total de monomères et comonomères du copolyamide.

On entend par comonomère, également appelé comonomère minoritaire, un composé différent du monomère constitutif du polyamide et capable de se lier de manière covalente aux monomères constitutifs du polyamide, notamment par des liaisons amides, esters, ou imides, pour former un copolyamide.

Les comonomères aromatique et/ou cycloaliphatique présentent préférentiellement au moins une fonction choisie dans le groupe constituée par :

- une fonction amine Am, notamment capable de former une liaison amide avec une fonction acide carboxylique du monomère constitutif du polyamide ;
- une fonction acide carboxylique Ac, notamment capable de former une liaison amide avec une fonction amine du monomère constitutif du polyamide ;
- une fonction alcool OH, notamment capable de former une liaison ester avec une fonction acide carboxylique du monomère constitutif du polyamide ; et
- une fonction diacide carboxylique DA, notamment capable de former une liaison imide avec une fonction amine du monomère constitutif du polyamide.

Cette fonction diacide carboxylique peut comporter les fonctions acides carboxyliques géminales ou sur des atomes de carbone vicinaux.

La fonction amine Am est préférentiellement une fonction amine primaire ou son sel. La fonction acide carboxylique peut être sous forme salifiée ou non.

D'une manière préférée, le comonomère est représenté par la formule (I) suivante :

R(Am)w-(Ac)x(OH)y(DA)z (I)

dans laquelle:

- R est un radical hydrocarboné linéaire, branché, aliphatique, aromatique ou cycloaliphatique comprenant éventuellement de 1 à 20 atomes de carbone et comprenant éventuellement des hétéroatomes tels que N, O, ou P ;
- w est compris entre 0 et 4 ;
- x est compris entre 0 et 4 ;
- y est compris entre 0 et 4 ;
- z est compris entre 0 et 4 ; et
- w+x+y+z est supérieur ou égal à 1, notamment compris entre 1 et 5.

Les comonomères peuvent être choisis dans le groupe constitué par :

- les aminoacides ou acides aminocarboxyliques, par exemple comprenant de 3 à 18 atomes de carbone ; les lactames par exemple comprenant de 3 à 18 atomes de carbone ;
- les diamines pouvant être aliphatiques ou aromatiques ou cycloaliphatiques et comprenant préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone ;
- les diacides pouvant être aliphatiques ou aromatiques ou cycloaliphatiques comprenant préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone ;
- les composés monoacides ou monoamines généralement utilisés comme agent limiteurs de chaines du polyamide ;
- les hydroxyacides ou dérivés, par exemple comprenant préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone ;
- les lactones par exemple comprenant de 3 à 18 atomes de carbone,

- les diols pouvant être aliphatiques ou cycloaliphatiques et comprenant préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone ;
- les monomères comportant deux fonctions acides carboxyliques permettant de former des fonctions imide, aliphatiques ou aromatiques ou cycloaliphatiques et comprenant de 3 à 18 atomes de carbone ;
- ou leurs mélanges.

On peut citer à titre d'exemple comme comonomères aliphatiques ceux choisis dans le groupe constitué par : l'acide amino-11-undécanoïque, l'acide amino-12-dodécanoïque, le lauryllactame, l'acide sébacique, l'acide dodécanedioïque, la tétraméthylène diamine, la triméthylhexaméthylène diamine, l'acide adipique, l'hexaméthylène diamine, l'acide oxalique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide méthyle glutarique, l'acide éthyle succinique, la métaxylylène diamine, la paraxylylène diamine, la méthyle-1 pentaméthylène diamine, les acides gras comme l'acide laurique, l'acide stéarique, l'acide palmitique, l'acide benzylique, l'acide 1-naphthylacétique, l'acide 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionique, la benzylamine, la laurylamine, la 1-naphthaleneméthylamine, l'octanol, le 2-éthyl hexanol, l'éthylène glycol, le 1,2-propane diol, le 1,3-propane diol, le 1-4-butanediol, l'éthanolamine, la propanolamine, l'acide lactique, l'acide glycolique, la caprolactone, la butyrolactone, la propionolactone , l'acide 3-hydroxy butyrique, l'acide 3-Hydroxy valerique, la 2,2,6,6-tétra-(β-carboxyéthyl)cyclohexanone, le diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique, l'acide malique, l'acide tartarique, l'acide citrique, l'acide aspartique, l'acide glutamique, et le dipentaerythritol.

Le copolyamide au sens de l'invention comprend ainsi au moins un comonomère, dont au moins un est un comonomère aromatique ou cycloaliphatique. Le copolyamide peut comprendre un mélange d'un comonomère aromatique et d'un comonomère cycloaliphatique.

On entend par comonomère aromatique un comonomère comprenant au moins un cycle aromatique et éventuellement une ou plusieurs chaines hydrocarbonées, linéaires ou ramifiées. Le copolyamide selon l'invention peut comprendre au

moins un comonomère minoritaire aromatique, tel que par exemple ceux choisis dans le groupe constitué par : l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide benzoïque, la phenylène diamine, l'acide 1 naphthoique, l'acide anthracene-9-carboxylique, l'aniline, la naphthylamine, l'acide 1,8-naphthalene dicarboxylique, l'acide 2,6-naphthalenedicarboxylique, l'acide 5-hydroxy isophthalique, l'acide 5-sulfo isophthalique, le 2,3-diaminonaphthalene, le 1,5-diaminonaphthalene, l'acide 4-amino benzoïque, l'acide 4-hydroxybenzoique, l'acide 1-Hydroxy 2-naphthoique, l'acide 3-hydroxy 2-naphthoique, l'acide 4,4'-diamino diphenylméthane, le 4-aminophenyl éther, l'acides trimesique, l'acide trimellitique, l'acide pyrromellitique, l'acide 3,4,9,10-perylenetetracarboxylique, l'acide amino-5 isophthalique, l'acide 3,5-diamino benzoique, l'hydroquinone, le resorcinol, le bisphenol A, le 4,4'-oxydiphénol, et l'anhydride tetrahydrophthalique.

On entend par comonomère cycloaliphatique un comonomère comprenant au moins un cycle aliphatique et éventuellement une ou plusieurs chaines hydrocarbonées, linéaires ou ramifiées. Le copolyamide selon l'invention peut comprendre au moins un comonomère minoritaire cycloaliphatique, tel que par exemple ceux choisis dans le groupe constitué par : l'isophorone diamine, le bis (3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl) methane, le bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)ethane, le bis (3,5-dialkyl-4-aminocyclo-hexyl) propane, le bis (3,5- dialkyl-4-aminocyclo-hexyl) butane, le bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane, le p-bis (aminocyclohexyl) methane et l'isopropylidenedi (cyclohexylamine), le dicarboxy-1,4 cyclohexane, le 4,4'- diamino- 3,3' dimethyldicyclohexymethane, le 1,4- diaminocyclohexane, l'acide hexahydroterephtalique, la 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD), la piperazine, la N-(2-aminoethyl) piperazine, la N,N'-bis(2-aminoethyl) piperazine, la 1,2-diamino cyclohexane, N,N'-bis (2-aminoethyl) imidazolidone, la N-(2-hydroxyethyl) piperazine, l'isosorbide, l'isomannide, le 1,4 cyclohexanediol, la N,N'-bis (2-hydroxyethyl) imidazolidone, l'acide 4-amino 1-cyclohexane carboxylique, et l'acide trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tétra acétique.

Le copolyamide peut également être un polymère comprenant de telles chaînes macromoléculaires étoiles, tels que ceux décrits dans les documents FR2743077,

FR2779730, US5959069, EP632703, EP682057 et EP832149. Ces composés sont connus pour présenter une fluidité améliorée par rapport à des polyamides linéaires de même masse moléculaire.

On préfère notamment les copolyamides comprenant en tant que comonomères minoritaires un mélange de diamine cycloaliphatique et de diacide aromatique.

A titre d'exemple de copolyamides selon l'invention on peut notamment citer :
- un copolyamide de type 6 comprenant 4,7 % molaire d'un mélange d'acide téréphtalique et d'une diamine, notamment l'isophoronediamine;
- un copolyamide de type 6 comprenant 0,37 % molaire d'un mélange d'acide isophtalique et d'une diamine, notamment l'isophoronediamine;
- un copolyamide de type 6 comprenant 2 % molaire d'un mélange d'acide téréphtalique et d'hexaméthylène diamine;
- un copolyamide de type 6 comprenant 13 % molaire d'un mélange d'acide isophtalique et d'hexaméthylène diamine;
- un copolyamide de type 6 comprenant 5 % molaire d'un mélange d'acide adipique et d'isophoronediamine; et
- un copolyamide de type 6 comprenant 2 % molaire d'un mélange d'acide sébacique et d'isophoronediamine.

Les copolyamides peuvent être fabriqués de manières conventionnelles par polymérisation, notamment continue ou discontinue.

Tout particulièrement, la composition est sous forme de poudre. On entend par poudre un assemblage de particules de polyamide obtenu selon divers procédés possibles. La poudre selon l'invention peut être obtenue de diverses manières connues de l'homme du métier en fonction des matériaux utilisés, tel que par broyage, cryobroyage, par voie de polymérisation, ou par voie précipitation. On peut notamment citer par exemple les documents EP1797141 et WO2007/115977 et WO2010/063691.

Ladite poudre peut notamment être fabriquée par :

a) mélange en fondu d'un (co)polyamide avec un composé A constitué par un matériau polymérique comprenant au moins une partie de sa structure compatible avec ledit copolyamide et au moins une partie de sa structure non compatible et insoluble dans ledit copolyamide, pour obtenir une dispersion de particules discrètes de copolyamide ;
b) refroidir ledit mélange à une température inférieure à la température de ramollissement du copolyamide ; et
c) traiter ledit mélange refroidi pour provoquer le délitement des particules de (co)polyamide.

La formation du mélange est notamment obtenue par fusion du (co)polyamide et addition du composé A sous forme solide ou fondu et application d'une énergie de mélange pour obtenir la formation des particules discrètes de copolyamide dispersées dans une phase avantageusement continue formée par le composé A. Ce mélange peut également être obtenu par mélange à l'état solide de particules dudit (co)polyamide et des particules dudit additif A, et fusion du mélange de particules avec application sur le mélange fondu d'une énergie de mélange pour obtenir la formation de particules discrètes de (co)polyamides dispersées dans une phase avantageusement continue formée par le composé A.

Le mélange peut comprendre une teneur pondérale en (co)polyamide comprise entre 50 et 90 %, en particulier entre 70 et 80 %.

La concentration pondérale en additif A dans le mélange peut être comprise entre 10 % et 50 % avantageusement entre 20 % et 30 %. Nous rappelons que les bornes sont incluses dans les gammes présentées.

Selon un mode de réalisation ladite poudre est constituée de (co)polyamide et d'additif A, ainsi optionnellement que :

- au moins un, en particulier un, composé B tel que défini ci-dessous, et/ou
- un ou plusieurs additifs ou composés tels que définis ci-dessous.

Plus généralement, le mélange peut être obtenu par tout dispositif convenable tel que les mélangeurs à vis sans fin ou à agitateurs compatibles avec les conditions de température et de pression utilisées pour la mise en œuvre des copolyamides. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le mélange fondu est mis en forme avant l'étape de refroidissement, par exemple sous forme de filaments ou joncs. Cette mise en forme peut être avantageusement réalisée par un procédé d'extrusion à travers une filière. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, notamment quand le mélange fondu est mis en forme, ce mélange fondu est préférentiellement réalisé dans une extrudeuse alimentant la filière d'extrusion.

Le refroidissement du mélange fondu peut être réalisé par tout moyen approprié. Parmi ceux-ci, le refroidissement pneumatique ou le trempage dans un liquide sont préférés.

L'étape de récupération de la poudre de (co)polyamide consiste avantageusement, en un traitement de délitement des particules discrètes de (co)polyamide. Ce délitement peut être obtenu par application d'une force de cisaillement sur le mélange refroidi. Le délitement des particules de (co)polyamide peut être aussi obtenu par trempe du mélange fondu refroidi dans un liquide, non solvant du polymère thermoplastique et avantageusement solvant de l'additif A.

L'additif A est avantageusement, un polymère du type bloc, séquencé, peigne, hyperbranché ou étoile. Ainsi, la structure compatible avec le polyamide forme un bloc, une séquence, le squelette ou les dents du peigne, le cœur ou les branches du polymère étoile ou de l'hyperbranché. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la structure compatible de l'additif A comprend des fonctions chimiquement identiques à celles du copolyamide. On utilise préférentiellement comme additif A les composés choisis dans le groupe comprenant : les copolymères bloc d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (Pluronic® et Synperonic®), et les polyalkylènes amines (Jeffamine®).

La composition, outre le (co)polyamide et l'additif A, peut comprendre d'autres composés.

L'additif A peut être utilisé en combinaison avec un composé B qui est insoluble et non compatible avec le (co)polyamide. Avantageusement ce composé B présente une structure chimique compatible avec au moins une partie de la structure du composé A, notamment la partie de structure non compatible avec le (co)polyamide. Comme exemple de composés B convenables pour l'invention, on peut citer les composés appartenant aux familles des polysaccharides, polyoxyalkylènegycols, polyoléfines. Le composé B peut être ajouté de manière séparée du composé A ou sous forme de mélange avec au moins une partie du composé A. Il peut également être pré-mélangé avec le polymère thermoplastique.

Ce procédé permet l'obtention de particules à géométrie contrôlée, notamment en ajustant l'agitation lors de l'étape a), la nature des composés A et/ou B, la température et la concentration des différents composants du mélange.

La poudre selon l'invention peut notamment présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- une distribution granulométrique des particules d50 comprise entre 20 et 100 µm, préférentiellement entre 30 et 70 µm, et répondant également à la relation suivante : (d90-d10)/d50 comprise entre 0,85-1,3, préférentiellement 0,9-1,2 ;
- un facteur de sphéricité compris entre 0,8 et 1, préférentiellement entre 0,85 et 1 ;
- une porosité intra-particulaire inférieure à 0,05 ml/g, préférentiellement inférieure à 0,02 ml/g, notamment pour des tailles de pores supérieures ou égales à 0,01 µm.

La distribution granulométrique des particules d50, le facteur de sphéricité, et la porosité intra-particulaire sont notamment définis dans la demande de brevet WO2010/063691.

Les compositions utilisées selon l'invention, les poudre et/ou les articles obtenus, peuvent contenir un ou plusieurs additifs ou composés choisis dans le groupe comprenant les matifiants, les stabilisants thermiques, les stabilisants lumière, les pigments, les colorants, les charges de renfort, tels que des fibres de verre ou les fibres minérales, les billes de verre et fibres de carbones, les nucléants, et les agents de renfort du choc tels que des élastomères, les divers métaux et les agents anti-mottants tels que la silice.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un article façonné par fusion sélective de couches, notamment par prototypage rapide utilisant un laser, utilisant une poudre susceptible d'être obtenue ou obtenu par le procédé selon l'invention. L'invention concerne aussi un article façonné par fusion sélective de couches tel que défini précédemment.

La fabrication par fusion sélective de couches est un procédé de fabrication d'articles consistant à déposer des couches de matériaux sous forme de poudre, à fondre de manière sélective une partie ou un domaine d'une couche, et de venir déposer une nouvelle couche de poudre et de fondre de nouveau une partie de cette couche et ainsi de suite de manière à obtenir l'objet désiré. La sélectivité de la partie de la couche à fondre est obtenue par exemple grâce à l'utilisation d'absorbeurs, d'inhibiteurs, de masques, ou à travers l'apport d'énergie focalisée, comme par exemple un rayonnement électromagnétique tel qu'un rayon laser.

Le frittage par additivation de couches, particulièrement le prototypage rapide par frittage à l'aide d'un laser est tout particulièrement visé.

Le prototypage rapide est un procédé qui permet d'obtenir des pièces de formes complexes sans outillage et sans usinage, à partir d'une image en trois dimensions de l'article à réaliser, en frittant des couches superposées de poudres à l'aide d'un laser. Des généralités sur le prototypage rapide par frittage laser sont mentionnées dans les brevets US6136948 et les demandes WO96/06881, US20040138363.

Les machines permettant la réalisation de ces procédés sont composées d'une chambre de construction sur un piston de fabrication, entourée à gauche et à droite par deux pistons fournissant la poudre, d'un laser, et d'un moyen pour étaler la poudre, tel qu'un rouleau. La chambre est généralement maintenue à une température constante pour éviter les déformations.

A titre d'exemple, la poudre est d'abord étalée en couche uniforme sur toute la chambre, le laser trace alors la section 2D sur la surface de la poudre, la frittant ainsi. Des caches peuvent être également utilisés. Le piston de fabrication descend de l'épaisseur d'une strate tandis qu'un des pistons d'approvisionnement en poudre monte. Une nouvelle couche de poudre est étalée sur toute la surface et le processus se répète jusqu'à ce que la pièce soit terminée. La pièce doit ensuite être retirée précautionneusement de la machine et nettoyée de la poudre non frittée qui l'entoure. Il existe d'autres machines ou la poudre n'arrive pas par le bas grâce à des pistons, mais par le haut. Cette méthode permet de gagner du temps car on n'est alors pas obligé d'arrêter la fabrication des pièces pour réapprovisionner la machine en poudre.

D'autres procédés de fabrication par addition de couches tels que ceux décrits dans les brevets WO 01/38061 et EP1015214 sont aussi appropriés. Ces deux procédés utilisent un chauffage infra rouge pour fondre la poudre. La sélectivité des parties fondues est obtenue dans le cas du premier procédé grâce à l'utilisation d'inhibiteurs, dans le cas du second procédé grâce à l'utilisation d'un masque. Un autre procédé est décrit dans la demande DE10311438. Dans ce procédé, l'énergie pour fondre le polymère est apportée par un générateur de micro-ondes et la sélectivité est obtenue par l'utilisation d'un "suscepteur".

Le terme et/ou inclut les significations et, ou, ainsi que toutes les autres combinaisons possibles des éléments connectés à ce terme.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les matières utilisées sont les suivantes:

- Homopolyamide K122, commercialisé par DSM, de viscosité relative 124 cm^3/g selon les normes ISO 307, 1157, 1628. Cet homopolyamide 6 présente une enthalpie de cristallisation froide selon le procédé P de 98 J/g. La poudre obtenue présente une distribution D50 de 44,8 µm et une dispersion granulométrique ((D90-D10)/D50) de 1,25.

- Copolyamide de type 6 comprenant 4,7 % molaire d'un mélange de 50 % en poids d'acide téréphtalique et de 50 % en poids d'isophoronediamine ; de viscosité relative 130 mg/L dans l'acide formique. Ce polyamide présente une enthalpie de cristallisation froide selon le procédé P de 58 J/g. La poudre obtenue présente une distribution D50 de 48,5 µm et une dispersion granulométrique ((D90-D10)/D50) de 1,2.

Ces poudres ont été mélangées de façon homogène avec 0,2 % en poids de silice précipitée avant le passage dans la machine de prototypage rapide. Un stabilisateur thermique est ajouté aux joncs lavés lors du procédé de fabrication.

Ainsi, la poudre A est un mélange de poudre d'homopolyamide K122 avec 0,2 % en poids de silice précipitée, et la poudre B est un mélange de poudre de copolyamide de type 6 tel que décrit ci-dessus avec 0,2 % en poids de silice précipitée.

Protocole de frittage

Les poudres sont frittées sur une machine de type prototypage laser commercialisée par 3DSystems. Les particules sont disposées dans deux bacs adjacents à la surface de travail et chauffées à une température de 150°C. Les particules sont amenées sur la surface de travail à l'aide d'un rouleau en couche de 100-150 microns. La surface de travail est chauffée à une température comprise entre 195 et 210°C. Un laser d'une puissante entre 39 et 46W apporte l'énergie complémentaire nécessaire au frittage des particules.

Une fois la première couche frittée, la surface de travail est abaissée et le rouleau dépose ensuite une deuxième couche de poudre sur la surface de travail et ainsi de suite jusqu'à obtention de l'article final.

Exemple 1 : Poudre A

Dans un ballon de 100 l, de la poudre d'homopolyamide K122 (5 kg) est introduite, puis celui-ci est fixé sur un évaporateur rotatif. Afin de chasser l'air résiduel, un filet d'azote est introduit, puis le ballon est monté en température à 200°C par un bain d'huile. La température est maintenue à 200°C pendant 30 minutes, puis le bain d'huile est laissé revenir à 30°C. Enfin, la poudre est récupérée.

Tableau 1

	Tir (°C)	Tfr (°C)	Tfr-Tir (°C)
Poudre A sans traitement thermique	155	231	76
Poudre A avec traitement thermique	185	229	44

Tir est la température initiale de recristallisation et Tfr est la température finale de recristallisation

Les températures Tir et Tfr sont mesurées par le procédé P de DSC modulée.

La diminution de Tfr-Tir est donc de 42 %. Par ailleurs, des essais de frittage avec la poudre A traitée et avec la poudre A non-traitée montrent notamment une amélioration de la coulabilité à chaud avec la poudre A ayant subie le traitement thermique.

Exemple 2 : Poudre B

Le protocole de traitement thermique est identique à celui décrit dans l'exemple 1, excepté que de la poudre B (5 kg) est utilisée.

Tableau 2

	Tir (°C)	Tfr (°C)	Tfr-Tir (°C)
Poudre B sans traitement thermique	155	223	68
Poudre B avec traitement thermique	185	225	40

La diminution de Tfr-Tir est donc de 41 % En outre, comme dans l'exemple 1, des essais de frittage avec la poudre B traitée et avec la poudre B non-traitée montrent également une amélioration de la coulabilité à chaud avec la poudre B ayant subie le traitement thermique.

Les exemples 1 et 2 démontrent donc bien que le traitement thermique permet de diminuer la différence entre Tfr et Tir, mais aussi d'améliorer le comportement des poudres, notamment en termes de coulabilité à chaud.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement thermique d'une composition de (co)polyamide, notamment sous forme de poudre, comprenant au moins les étapes suivantes :
   - chauffage permettant de porter la composition à une température inférieure à la température de fusion la plus faible, ou Tfmin, et supérieure à la température Tfmin-30°C, pendant au moins 10 minutes, en particulier pendant une durée allant de 10 à 120 min,
   - refroidissement à température ambiante,
   - récupération de la composition, obtenue, notamment sous forme de poudre,

   ladite composition récupérée présentant une valeur Tfr-Tir diminuée par rapport à la valeur Tfr-Tir initiale, c'est-à-dire avant traitement,
   en particulier ledit (co)polyamide est semi-cristallin,
   tout particulièrement la composition comprend une teneur totale en PA11 et en PA12 inférieure ou égale à 10% en poids par rapport au poids total de (co)polyamide présent dans la composition.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lors de l'étape de chauffage, la composition est portée à une température allant de Tfmin-28°C à Tfmin -2°C, notamment allant de Tfmin-25°C à Tfmin -5°C, en particulier de Tfmin-22°C à Tfmin -10°C, voire être d'environ Tfmin-20°C.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la composition, en particulier sous forme de poudre, n'est pas portée à une température supérieure ou égale à son point de ramollissement, notamment la composition atteint une température maximum égale à la température de ramollissement -2°C.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les (co)polyamide(s) présentent plusieurs points de fusion avec un écart de température entre le point de fusion le plus haut et le point de fusion le

plus bas inférieur ou égale à 15°C, en particulier inférieur ou égale à 10°C, voire inférieur ou égale à 5°C.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la composition obtenue présente une Tfr-Tir diminuée d'au moins 15 %, notamment d'au moins 25 %, voire d'au moins 30 % par rapport à la valeur Tfr-Tir de la composition avant traitement.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la composition comprend une teneur en (co)polyamide allant de 50 à 100% en poids par rapport au poids total de la composition, plus particulièrement de 60 à 100% en poids, notamment de 75 à 100% en poids, voire de 90 à 100 % en poids par rapport au poids total de la composition.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la composition comprend des polyamides obtenus par polycondensation d'au moins un diacide carboxylique aliphatique linéaire avec une diamine aliphatique ou cyclique ou entre au moins un diacide carboxylique aromatique et une diamine aliphatique ou aromatique, les polyamides obtenus par polycondensation d'au moins un aminoacide ou lactame sur lui-même, ou leur mélange et (co)polyamides.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la composition comprend au moins un polyamide choisi parmi les polyamides suivants PA 6.6, PA 6.10, PA 6.12, PA 10.10, PA 12.12, PA 4.6, MXD 6, PA, PA 6, PA 7, PA 9, PA 11, PA 12, PA 13, 6.6/6.T, PA 6.6/6 ou leur mélange et (co)polyamides.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la composition comprend une teneur en copolyamide allant de 50 à 100% en poids, notamment de 60 à 95% en poids par rapport au poids total de polyamide, voire par rapport au poids total de polymère thermoplastique ou même par rapport au poids total de la composition.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la composition en tant que polyamide, voire en tant que polymère thermoplastique, uniquement un ou plusieurs copolyamide(s).

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la composition comprend un copolyamide obtenu par polymérisation d'au moins un monomère constitutif du polyamide et au moins un ou plusieurs comonomères, notamment dans lequel le monomère constitutif est le caprolactame ou de l'aminoacide correspondant.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la composition comprend un copolyamide choisi parmi (co)polyamides obtenus par polycondensation :
- d'au moins un diacide carboxylique aliphatique avec une diamine aliphatique ou cyclique, comme le PA 6.6, PA 6.10, PA 6.12, PA 10.10, PA 12.12, PA 4.6, MXD 6 ou entre au moins un diacide carboxylique aromatique et une diamine aliphatique ou aromatique comme les polytéréphtalamides, polyisophtalamides, polyaramides, ou leur mélange et (co)polyamides,
- d'au moins un aminoacide ou lactame sur lui-même, l'amino-acide pouvant être généré par l'ouverture hydrolytique d'un cycle lactame tels que, par exemple PA 6, PA 7, PA 9, PA 11, PA 12, PA 13 ou leur mélange et (co)polyamides,
- de diacide, de diamine et d'aminoacide comme les copolyamides PA 6.6/6,
- les mélanges de ceux-ci.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la composition comprend au moins un copolyamide obtenu par polymérisation d'au moins un monomère constitutif du polyamide, en particulier un lactame ou un amino-acide, tout particulièrement de type 6, et au moins un comonomère, en particulier le comonomère est représenté par la formule (I) suivante :

R(Am)w-(Ac)x(OH)y(DA)z (I)

dans laquelle:

- R est un radical hydrocarboné linéaire, branché, aliphatique, aromatique ou cycloaliphatique comprenant éventuellement de 1 à 20 atomes de carbone et comprenant éventuellement des hétéroatomes tels que N, O, ou P ;
- w est compris entre 0 et 4 ;
- x est compris entre 0 et 4 ;
- y est compris entre 0 et 4 ;
- z est compris entre 0 et 4 ; et
- w+x+y+z est supérieur ou égal à 1, notamment compris entre 1 et 5

14. Poudre susceptible d'être obtenue, ou directement obtenue, par un procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

15. Procédé de fabrication d'un article façonné par fusion sélective de couches mettant en œuvre une poudre ou un procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

16. Article façonné par fusion sélective de couches obtenu à partir d'une poudre obtenue ou susceptible d'être obtenue selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/061718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. 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)
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	US 2011/237731 A1 (PATERNOSTER STEFAN [DE]) 29 September 2011 (2011-09-29) paragraphs [0002], [0036] - [0039]	1-16
X	US 2006/071359 A1 (MONSHEIMER SYLVIA [DE] ET AL) 6 April 2006 (2006-04-06) cited in the application paragraphs [0060], [0065]	1-16
T	WO 2012/076528 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]; CORRIOL CECILE [FR]; LAHARY PIERRE-YVES [FR]) 14 June 2012 (2012-06-14) page 3, line 32 - page 4, line 18; figure 1	

☐ 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	Date of mailing of the international search report
21 August 2013	29/08/2013

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Attalla, Giancarlo

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/061718

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011237731 A1	29-09-2011	CN 102199348 A	28-09-2011
		EP 2368696 A1	28-09-2011
		HK 1160815 A1	14-12-2012
		JP 2011202165 A	13-10-2011
		US 2011237731 A1	29-09-2011
US 2006071359 A1	06-04-2006	AU 2005218063 A1	27-04-2006
		CA 2521684 A1	01-04-2006
		CN 1817942 A	16-08-2006
		DE 102004047876 A1	06-04-2006
		EP 1642923 A1	05-04-2006
		JP 5064672 B2	31-10-2012
		JP 2006104470 A	20-04-2006
		KR 20060051768 A	19-05-2006
		NZ 542574 A	26-01-2007
		US 2006071359 A1	06-04-2006
WO 2012076528 A1	14-06-2012	CN 103249760 A	14-08-2013
		FR 2968664 A1	15-06-2012
		WO 2012076528 A1	14-06-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2013/061718

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. 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)
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	US 2011/237731 A1 (PATERNOSTER STEFAN [DE]) 29 septembre 2011 (2011-09-29) alinéas [0002], [0036] - [0039]	1-16
X	US 2006/071359 A1 (MONSHEIMER SYLVIA [DE] ET AL) 6 avril 2006 (2006-04-06) cité dans la demande alinéas [0060], [0065]	1-16
T	WO 2012/076528 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]; CORRIOL CECILE [FR]; LAHARY PIERRE-YVES [FR]) 14 juin 2012 (2012-06-14) page 3, ligne 32 - page 4, ligne 18; figure 1	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ 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
21 août 2013	29/08/2013

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	Attalla, Giancarlo

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2013/061718

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2011237731 A1	29-09-2011	CN 102199348 A	28-09-2011
		EP 2368696 A1	28-09-2011
		HK 1160815 A1	14-12-2012
		JP 2011202165 A	13-10-2011
		US 2011237731 A1	29-09-2011
US 2006071359 A1	06-04-2006	AU 2005218063 A1	27-04-2006
		CA 2521684 A1	01-04-2006
		CN 1817942 A	16-08-2006
		DE 102004047876 A1	06-04-2006
		EP 1642923 A1	05-04-2006
		JP 5064672 B2	31-10-2012
		JP 2006104470 A	20-04-2006
		KR 20060051768 A	19-05-2006
		NZ 542574 A	26-01-2007
		US 2006071359 A1	06-04-2006
WO 2012076528 A1	14-06-2012	CN 103249760 A	14-08-2013
		FR 2968664 A1	15-06-2012
		WO 2012076528 A1	14-06-2012