

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 17.03.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.10.23 Bulletin 23/42.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SLS FRANCE SAS — FR.

⑦② Inventeur(s) : SCHAAL HUGO, GLORIAN
THIERRY et DUBOIS AXEL.

⑦③ Titulaire(s) : SLS FRANCE SAS.

⑦④ Mandataire(s) : AVOXA RENNES.

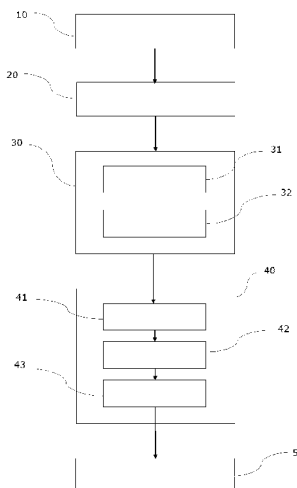
⑤④ Procédé de fabrication d'un alliage biocompatible par fusion laser sur lit de poudre et dispositifs médicaux
réalisés à partir de cet alliage.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de fabrication addi-
tive d'une pièce en alliage quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn biocom-
patible par fusion sur lit de poudre et un dispositif médical
formé à partir de cette pièce.

Selon l'invention, un tel procédé comprend les étapes
de :

- mélange de particules de poudres de titane, de zirco-
nium, de niobium et d'étain de tailles micrométriques dans
des proportions respectives de 60,5 à 78,5 %, de 15 à 25 %,
de 5 à 12 % et de 1,5 à 2,5 % exprimées en pourcentage
atomique ;
- fusion d'un lit dudit mélange de particules de poudres
par un faisceau laser ou par un faisceau d'électron de sorte
à obtenir ladite pièce.

Figure à publier : 1



Description

Titre de l'invention : Procédé de fabrication d'un alliage bio-compatible par fusion laser sur lit de poudre et dispositifs médicaux réalisés à partir de cet alliage

Domaine de l'invention

- [0001] Le domaine de l'invention est celui de la fabrication additive métallique par fusion laser.
- [0002] Plus précisément, l'invention concerne un procédé de fabrication additive d'une pièce en alliage quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn par fusion sur lit de poudre métallique.
- [0003] L'invention trouve notamment une application en chirurgie de reconstruction maxillo-faciale et en implantologie dentaire ou orthopédique.

Art antérieur

- [0004] Les alliages semi-précieux ou non-précieux de Nickel-chrome et de Cobalt-chrome sont couramment utilisés pour l'élaboration des implants dentaires.
- [0005] Le nickel présente cependant l'inconvénient d'être allergisant pour l'organisme. Par ailleurs, le cobalt a été classé récemment CMR, ou en d'autres termes est considéré comme une substance cancérigène, mutagène et toxique pour la reproduction, par le comité d'évaluation des risques de l'Agence européenne des produits chimiques.
- [0006] Il s'avère donc nécessaire de trouver des alternatives biocompatibles aux alliages Nickel-chrome et Cobalt-chrome.
- [0007] Depuis 1970, on développe des alliages à base de titane pour l'implantologie dentaire et orthopédique.
- [0008] Un inconvénient des alliages à base de titane connus est que la rigidité des implants élaborés avec ces alliages est largement supérieure à celle des tissus osseux. Ceci provoque des contraintes à l'interface entre l'implant et les tissus osseux par un phénomène de « stress-shielding », qui a pour conséquence une diminution de la densité du cortex du tissu osseux et une résorption de ceux-ci et par conséquent un affaiblissement de la liaison entre les tissus osseux et l'implant, ce qui affecte la stabilité de l'implant et entraîne à long terme un échec du traitement implantaire.
- [0009] On a notamment proposé des alliages de titane et de niobium pouvant incorporer en outre du zirconium et/ou de l'étain, tels que les alliages Ti-Nb, TNZ(Ti-Nb-Zr), TNZT (Ti-Nb-Zr-Ta) et Ti2448 (Ti-24Nb-4Zr-8Sn). Ces alliages, du type b-métastable, présentent l'avantage d'être constitués d'éléments au caractère biocompatible et de posséder un bas module d'élasticité. D'autre part, certaines compositions sont connues pour présenter une transformation martensitique induite sous contrainte qui peut être

avantageusement mise à profit pour améliorer encore les propriétés de ces alliages, notamment pour les dispositifs médicaux.

- [0010] Un inconvénient de ces alliages à base de titane et de niobium connus est qu'il faut porter le niobium à une température très élevée (d'environ 2477°C) pour le faire fondre. Ainsi des infondus solides peuvent subsister au sein de la matrice métallique, notamment si on envisage de les élaborer directement par fabrication additive.
- [0011] Dans le cadre de la fabrication additive de dispositifs médicaux, des comportements superélastique ou à mémoire de forme, et des effets TRIP et/ou TWIP ont été rapportés dans de rares cas pour des nuances de titane β .
- [0012] Récemment, un procédé de fabrication additive « in situ », consistant en une fusion directe d'un mélange de poudres élémentaires, a été proposé.
- [0013] Un inconvénient de cette technique de fabrication additive connue, qui offre une grande flexibilité dans la fabrication des pièces, est la présence d'inclusions d'éléments à haut point de fusion dans la matrice métallique. Celles-ci entraînent des inhomogénéités chimiques au sein de l'alliage, ce qui fait varier localement sa composition chimique, et par conséquent modifie le caractère métastable de celui-ci, comme décrit par M. Fischer, « Élaboration in situ d'alliages de titane et de structures architecturées par fabrication additive: application aux dispositifs médicaux implantables ». Université de Lorraine; École doctorale C2MP - Chimie mécanique matériaux physique (Lorraine), 2017.

Objectifs de l'invention

- [0014] L'invention a donc notamment pour objectif de pallier les inconvénients de l'art antérieur cités ci-dessus.
- [0015] Plus précisément l'invention a pour objectif de fournir une technique de fabrication par technologie additive de pièces en alliage à base de titane biocompatible du type β -métastable sans présence d'infondu, qui ne soit pas nocif pour le corps humain.
- [0016] Un objectif de l'invention est également de fournir une telle technique qui permette de fabriquer des pièces sur mesure.
- [0017] Dans au moins un mode de réalisation particulier de l'invention, un objectif de l'invention est de fournir une technique de fabrication d'un alliage qui présente une transformation martensitique sous contrainte de la phase cubique centrée β vers la phase orthorhombique α'' , permettant de lui conférer les propriétés suivantes : super-élasticité, mémoire de forme et/ou des propriétés d'un alliage à grandes déformations combinant des effets TRIP (acronyme de « Transformation Induced plasticity » en anglais) et TWIP (acronyme de « Twinning Induced plasticity » en anglais).
- [0018] Un autre objectif de l'invention est de fournir une telle technique qui permette d'obtenir un alliage présentant un module d'élasticité inférieur ou égal à 50 GPa et s'approchant du module d'élasticité des tissus biologiques (entre 10 et 30Gpa).

[0019] Un autre objectif de l'invention est de fournir une telle technique qui soit simple à mettre en œuvre et d'un coût de revient réduit.

Exposé de l'invention

[0020] Ces objectifs, ainsi que d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints à l'aide d'un procédé de fabrication additive d'une pièce en alliage quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn par fusion sur lit de poudre métallique comprenant les étapes de :

[0021] - mélange de particules de poudres de titane, de zirconium, de niobium et d'étain de tailles micrométriques dans des proportions respectives de 60,5 à 78,5 %, de 15 à 25 %, de 5 à 12 % et de 1,5 à 2,5 % exprimées en pourcentage atomique ;

[0022] - fusion d'un lit dudit mélange de particules de poudres par un faisceau laser de sorte à obtenir ladite pièce.

[0023] Ainsi, l'invention propose une technique de fabrication de pièces sur mesure, grâce à la technique de fusion laser sur lit de poudre métallique, en un nouvel alliage à base de titane biocompatible, sans danger pour le corps humain, β -métastable sans infondu et à bas module d'élasticité, pouvant en outre être super-élastique et présenter une haute ductibilité.

[0024] Il convient de noter que le procédé selon l'invention permet par ailleurs avantageusement de mettre en œuvre des poudres élémentaires de métaux commercialement disponibles présentant une grande pureté, sans devoir mettre en œuvre une poudre préalablement pré-alliée obtenue par une technique d'atomisation complexe et coûteuse. On notera en outre que la mise en œuvre d'une quantité de niobium plus faible que dans les compositions connues, et sa substitution par du zirconium, élément ayant un effet stabilisant sur la phase β du titane, permet de réduire les quantités d'inclusions métalliques et d'assurer une homogénéité chimique macroscopique.

[0025] La technique proposée par l'invention s'avère ainsi particulièrement adaptée pour la fabrication de prothèses et d'implants dentaires, de dispositifs orthodontiques, de prothèses et d'implants orthopédiques pour le genou, l'épaule, la cheville ou la hanche, d'implants pour la colonne vertébrale, de plaques d'ostéosynthèse ou d'implants pour la chirurgie maxillo-faciale, ou de plaques d'ostéosynthèse pour l'orthopédie du membre inférieur. En outre, le procédé selon l'invention permet la fabrication de dispositifs médicaux poreux sans structure lattice, de façon à faciliter l'infiltration cellulaire et osseuse.

[0026] De préférence, lors de ladite étape de mélange, on mélange 65 à 71% en pourcentage atomique de particules de poudre de titane, 21,5 à 22,5 %, et de préférence 22%, en pourcentage atomique de particules de poudre de zirconium, 5 à 11% en pourcentage atomique de particules de poudre de niobium et 1,5 à 2,5 %, et de préférence 2%, en pourcentage atomique de particules de poudre d'étain.

- [0027] Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, au moins 99,9% desdites particules de titane, de zirconium, de niobium ont une taille respectivement comprise entre 15 et 45 micromètres, entre 10 et 45 micromètres et entre 10 et 63 micromètres et au moins 99,7% desdites particules d'étain sont de tailles inférieures à 45 micromètres.
- [0028] Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, lesdites particules de titane, de zirconium et de niobium ont une taille médiane comprise respectivement entre 35,2 μm et 36,2 μm , entre 31,5 μm et 32,5 μm et entre 29,8 et 30,0 μm .
- [0029] Selon un aspect particulier de l'invention, lors ladite étape de fusion d'un lit dudit mélange, la puissance du faisceau laser est comprise entre 200 et 250 W, la vitesse de balayage dudit faisceau laser est comprise entre 300 et 380 mm.s^{-1} , la distance entre deux passes successives est comprise entre 58 et 62 μm et l'épaisseur de la couche de particules de poudre fusionnées est comprise entre 15 et 30 μm .
- [0030] Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, la puissance du faisceau laser est sensiblement égale à 200 W, la vitesse de balayage dudit faisceau laser est sensiblement égale à 303 mm.s^{-1} , la distance entre deux passes successives est sensiblement égale à 60 μm et l'épaisseur de la couche de particules de poudre fusionnées est sensiblement égale à 20 μm .
- [0031] De façon avantageuse, un procédé tel que décrit ci-dessus comprend en outre une étape de traitement thermique sous vide secondaire destinée à conférer à ladite pièce un comportement à mémoire de forme, un comportement super-élastique ou un effet TRIP et/ou TWIP comprenant une étape de chauffage de ladite pièce à une température prédéterminée comprise entre 700 et 900°C suivie d'une étape de trempe de la pièce chauffée dans de l'eau à température ambiante.
- [0032] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, lors de ladite étape de chauffe la température de la pièce est augmentée de 8 à 12°C, et de préférence de 10°C par minute jusqu'à atteindre ladite température prédéterminée et en ce que ladite pièce est maintenu pendant sensiblement 30 minutes à ladite température prédéterminée avant ladite étape de trempe.
- [0033] Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, ladite étape de fusion sur lit de poudre est une étape de fusion sélective sur lit de poudre.
- [0034] L'invention concerne également un dispositif médical, tel qu'une prothèse dentaire ou orthopédique, un implant dentaire, un implant orthopédique, un implant pour la colonne vertébrale ou une plaque d'ostéosynthèse, formé à partir d'une pièce en alliage quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn obtenue par un procédé de fabrication tel que décrit ci-dessus.

Liste des figures

- [0035] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description suivante d'un mode de réalisation de l'invention, donné à titre de simple exemple illustratif et non limitatif, et des dessins annexés parmi lesquels :

- [0036] [Fig.1] est une représentation synoptique, sous forme de diagramme-bloc, des étapes d'un exemple de procédé de fabrication d'une plaque d'ostéosynthèse selon l'invention ;
- [0037] [Fig.2] est une courbe de traction cyclée d'un alliage obtenu par le procédé de fabrication présenté en référence à la [Fig.1] ;
- [0038] [Fig.3] est une courbe de traction cyclée d'un alliage obtenu par une variante du procédé de fabrication présenté en référence à la [Fig.1], dans lequel lors de l'étape de traitement thermique post-fabrication, l'alliage a été porté et maintenu à une température de 900°C avant d'être trempé ;
- [0039] [Fig.4] est une cartographie d'orientation des grains de la microstructure de l'alliage obtenu par le procédé de fabrication présenté en référence à la [Fig.1].

Description détaillée de l'invention

- [0040] On a illustré sur la [Fig.1] les étapes d'un exemple de procédé de fabrication d'une plaque d'ostéosynthèse en alliage quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn selon l'invention, sous forme de diagramme bloc.
- [0041] Dans une étape 10, on procède à une pesée :
- [0042] i. d'une première quantité prédéterminée d'une poudre de titane Ti composée à plus de 99,7% de particules sensiblement sphériques présentant une distribution de tailles de particules comprise entre 15 et 45 μm et un diamètre médian D50 égal à 35,7 μm ,
- ii. d'une deuxième quantité prédéterminée d'une poudre de zirconium Zr composée à plus de 99,7% de particules sensiblement sphériques présentant une distribution de tailles de particules comprise entre 10 et 45 μm et un diamètre médian D50 égal à 32 μm ,
- iii. d'une troisième quantité prédéterminée d'une poudre de niobium Nb composée à plus de 99,9% de particules sensiblement sphériques présentant une distribution de tailles de particules comprise entre 10 et 63 μm et un diamètre médian D50 égal à 29,9 μm , et
- iv. d'une quatrième quantité prédéterminée d'une poudre d'étain composée à plus de 99,9% de particules présentant une taille inférieure à 45 μm .
- [0043] Les valeurs respectives de ces première, deuxième, troisième et quatrième quantités déterminées de poudres ont été calculées de sorte à pouvoir obtenir un mélange contenant du titane, du zirconium, du niobium et de l'étain dans des proportions respectives, exprimées en pourcentage atomique, de 67 %, 22 %, 9 % et 2 %. On a par ailleurs ajusté ces première, deuxième, troisième et quatrième quantités déterminées de poudre de titane, de zirconium, de niobium et d'étain de sorte que leur masse cumulée soit égale à 2kg, dans ce mode de réalisation de l'invention.

- [0044] Dans d'autres modes de réalisation avantageux de l'invention, il peut également être envisagé que les proportions respectives, exprimées en pourcentage atomique, de titane, de zirconium, de niobium et d'étain soient de 65%, 22%, 11% et 2% ou de 69%, 22%, 7%, 2% ou encore de 71%, 22%, 5% et 2%, par exemple.
- [0045] Les critères de choix qui ont conduit à sélectionner ces poudres sont notamment les suivants :
- [0046] – les particules de zirconium ont été choisies d'une taille légèrement inférieure à celle des particules de titane, compte-tenu du fait que la température de fusion du zirconium est légèrement supérieure à celle du titane ;
- Compte-tenu de la température élevée de fusion du niobium, on a sélectionné de préférence des particules de niobium fines pour faciliter leur fusion ;
- par souci d'homogénéité structurale, les particules d'étain ont été choisies de tailles proches de celles des autres poudres.
- [0047] On mélange ensuite dans une étape 20 les quantités prédéterminées de poudres de titane, de zirconium, de niobium et d'étain dans un mélangeur Turbula T2F à une vitesse de 34 tours par minute, pendant deux heures, afin d'obtenir un mélange de 2kg de poudres d'une homogénéité convenable.
- [0048] On verse ensuite ce mélange dans une machine de fusion laser sélective sur lit de poudre SLM 125(marque déposée), mettant en œuvre une technique de fusion SLM (acronyme de « Selective Laser Melting » en anglais) et présentant un dispositif de chauffe de la plaque support du lit de poudre, dans laquelle ce mélange de poudres va être fondu par couches par l'énergie du faisceau d'un laser (étape 30).
- [0049] Dans cette machine, on a chargé un modèle 3D de la plaque d'ostéosynthèse à obtenir lors d'une étape 31. Ce modèle 3D a été élaboré à partir d'une image de la zone de fracture à réduire obtenue à l'aide d'un scanner 3D à partir duquel une simulation de la pose de la plaque d'ostéosynthèse a été testée. Ceci permet d'obtenir un modèle 3D de plaque d'ostéosynthèse au plus proche de la morphologie du patient.
- [0050] Par ailleurs, on a réglé lors d'une étape 32, les paramètres du laser à haute puissance de cette machine, destiné à venir balayer les couches successives du lit de poudre, aux valeurs suivantes :
- [0051] – $P = 200 \text{ W}$
- $V = 303,03 \text{ mm.s}^{-1}$
- $H = 60 \text{ }\mu\text{m}$
- $E = 20 \text{ }\mu\text{m}$
- $E_d = 550 \text{ J/mm}^3$
- [0052] où P est la puissance du laser, V est la vitesse de balayage du laser, H est la distance entre deux passes lasers successives, E est l'épaisseur de la couche de poudre fusionnée, et E_d représente l'énergie volumique délivrée au cours de la fusion.

- [0053] Il convient de noter que ces paramètres permettent d'obtenir une plaque d'ostéosynthèse dont la densité est supérieure à 99,3% et présentant moins de 0,04% d'infondus en volume et dont la matrice métallique présente une homogénéité chimique convenable.
- [0054] Une fois les différentes couches fondues à l'aide du faisceau laser pour former une plaque d'ostéosynthèse massive, la poudre excédentaire est retirée.
- [0055] Dans une étape 40, on procède à un traitement thermique de la plaque d'ostéosynthèse encore fixé sur la plaque support.
- [0056] Ce traitement thermique consiste en un traitement dit de trempe sous vide secondaire à 10^{-8} mbar, comprenant une étape de chauffe contrôlée (étape 41) dans laquelle la plaque d'ostéosynthèse est montée en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à atteindre une température de 700°C , puis est maintenue à cette température pendant 30 minutes (étape 42), et enfin est refroidie rapidement jusqu'à la température ambiante en la trempant dans de l'eau à température ambiante (étape 43). Ce traitement thermique permet de figer la phase β à température ambiante.
- [0057] L'alliage ainsi obtenu après trempe présente un effet TRIP responsable d'une consolidation très importante. Son taux d'écrouissage maximum est par ailleurs d'environ 13 GPa et son module d'élasticité est de 44 GPa, comme l'ont montré les résultats d'essais à la traction d'une éprouvette formée de cet alliage, représentés sur la [Fig.2].
- [0058] Une cartographie de l'orientation des grains obtenue par une technique de diffraction d'électrons rétrodiffusés (aussi connu par son acronyme EDSB, pour « Electron Back Scattered Diffraction » en anglais) a par ailleurs été réalisée pour cet alliage et est illustrée sur la [Fig.4].
- [0059] Dans une variante de ce mode de réalisation particulier de l'invention, la plaque d'ostéosynthèse peut être chauffée jusqu'à 900°C , afin de lui conférer un comportement super-élastique comme l'illustre la [Fig.4], qui est une courbe de traction cyclée obtenue lors d'un essai à la traction d'une éprouvette formée du même alliage auquel on a fait subir un traitement par trempe en le portant préalablement à 900°C pendant 30 minutes, à partir de laquelle on a pu déterminer que cet alliage après traitement thermique présente une déformation recouvrable d'environ 2,6% et un module d'élasticité de 41 GPa.
- [0060] Dans encore une variante de ce mode de réalisation particulier de l'invention, il peut également être prévu d'effectuer une reprise d'usinage sur une partie de la surface de la plaque d'ostéosynthèse, par exemple afin d'améliorer son état de surface.
- [0061] Dans une étape 50, la plaque d'ostéosynthèse est détachée de la plaque support par découpe, usinage ou par électroérosion à fil et est désormais prête à l'emploi.

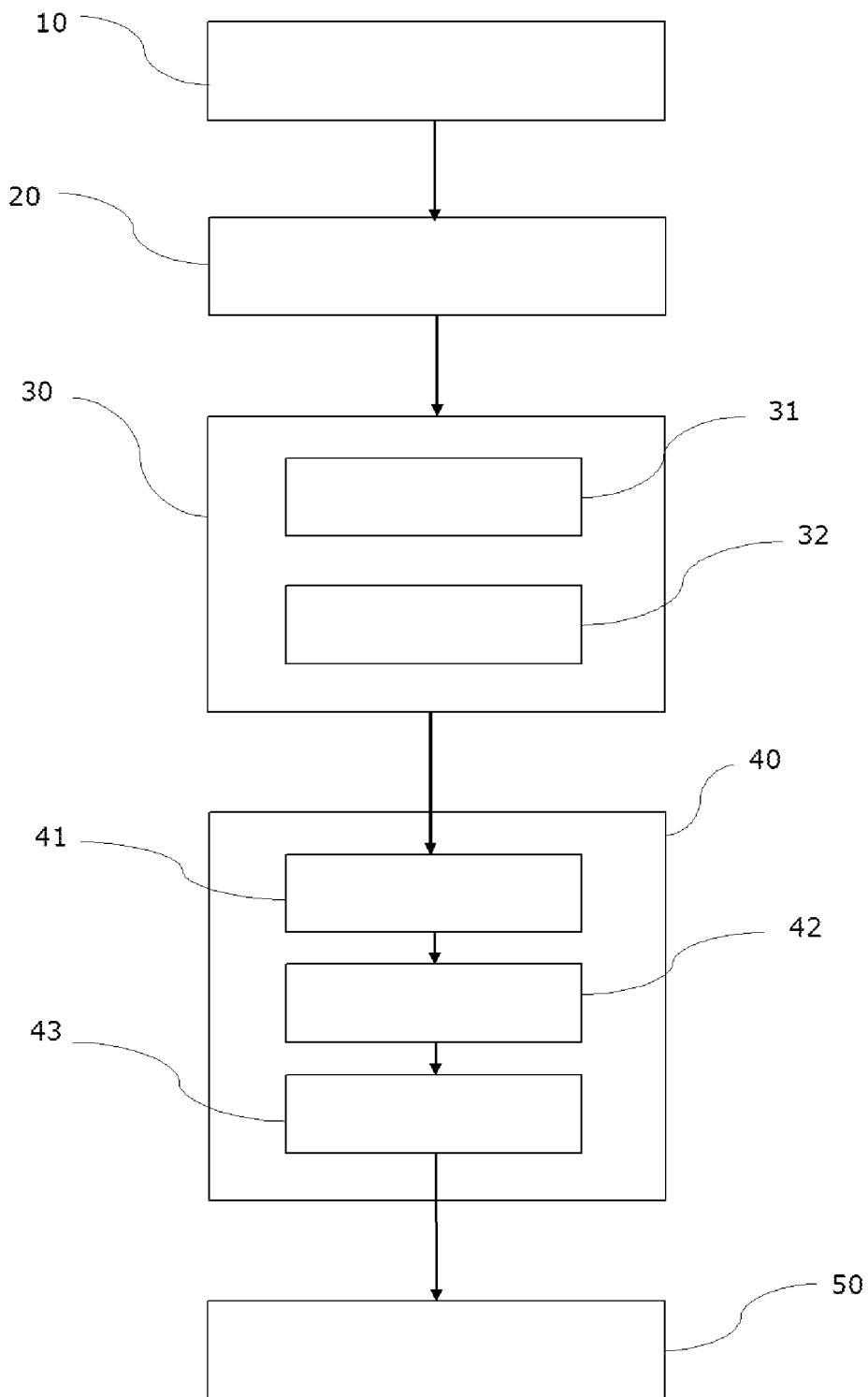
Revendications

- [Revendication 1] Procédé de fabrication additive d'une pièce en alliage quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn par fusion sur lit de poudre métallique comprenant les étapes de :
- mélange de particules de poudres de titane, de zirconium, de niobium et d'étain de tailles micrométriques dans des proportions respectives de 60,5 à 78,5 %, de 15 à 25 %, de 5 à 12 % et de 1,5 à 2,5 % exprimées en pourcentage atomique ;
 - fusion d'un lit dudit mélange de particules de poudres par un faisceau laser de sorte à obtenir ladite pièce.
- [Revendication 2] Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce lors de ladite étape de mélange, on mélange 65 à 71% en pourcentage atomique de particules de poudre de titane, 21,5 à 22,5 %, et de préférence 22%, en pourcentage atomique de particules de poudre de zirconium, 5 à 11% en pourcentage atomique de particules de poudre de niobium et 1,5 à 2,5 %, et de préférence 2%, en pourcentage atomique de particules de poudre d'étain.
- [Revendication 3] Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que au moins 99,9% desdites particules de titane, de zirconium et de niobium ont une taille respectivement comprise entre 15 et 45 micromètres, entre 10 et 45 micromètres et entre 10 et 63 micromètres et au moins 99,7% desdites particules d'étain sont de taille inférieure à 45 micromètres.
- [Revendication 4] Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'au moins 99,9% desdites particules de titane, de zirconium et de niobium ont une taille médiane comprise respectivement entre 35,2 μm et 36,2 μm , entre 31,5 μm et 32,5 μm et entre 29,8 et 30,0 μm .
- [Revendication 5] Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, pour ladite étape de fusion d'un lit dudit mélange, la puissance du faisceau laser est comprise entre 200 et 250 W, la vitesse de balayage dudit faisceau laser est comprise entre 300 et 380 mm.s^{-1} , la distance entre deux passes successives est comprise entre 58 et 62 μm et l'épaisseur de la couche de particules de poudre fusionnées est comprise entre 15 et 30 μm .
- [Revendication 6] Procédé de fabrication selon la revendication 5, caractérisé en ce que la puissance du faisceau laser est sensiblement égale à 200 W, la vitesse de

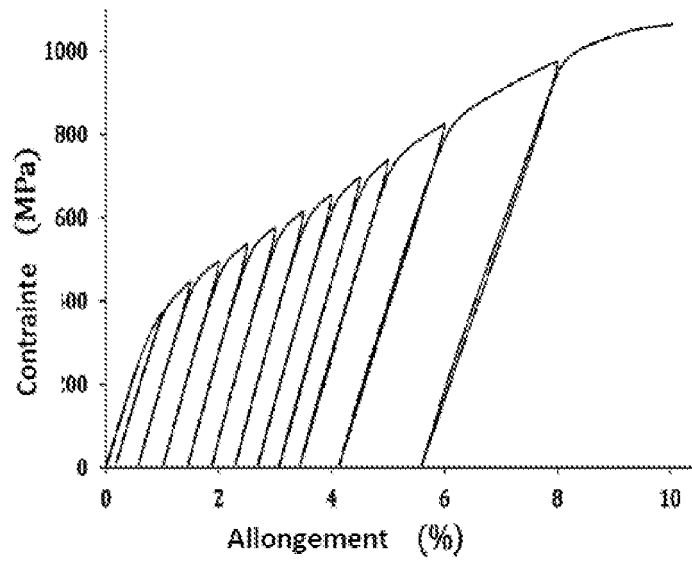
balayage dudit faisceau laser est sensiblement égale à 303 mm.s^{-1} , la distance entre deux passes successives est sensiblement égale à $60 \text{ }\mu\text{m}$ et l'épaisseur de la couche de particules de poudre fusionnées est sensiblement égale à $20 \text{ }\mu\text{m}$.

- [Revendication 7] Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de traitement thermique sous vide secondaire destinée à conférer à ladite pièce un comportement à mémoire de forme, un comportement super-élastique ou un effet TRIP et/ou TWIP comprenant une étape de chauffage de ladite pièce à une température prédéterminée comprise entre 700 et 900°C suivie d'une étape de trempe de la pièce chauffée dans de l'eau à température ambiante.
- [Revendication 8] Procédé de fabrication selon la revendication 7, caractérisé en ce que lors de ladite étape de chauffe la température de la pièce est augmentée de 8 à 12°C , et de préférence de 10°C par minute jusqu'à atteindre ladite température prédéterminée et en ce que ladite pièce est maintenue pendant sensiblement 30 minutes à ladite température prédéterminée avant ladite étape de trempe.
- [Revendication 9] Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ladite étape de fusion sur lit de poudre est une étape de fusion sélective sur lit de poudre.
- [Revendication 10] Dispositif médical, tel qu'une prothèse dentaire ou orthopédique, un implant dentaire, un implant orthopédique, un implant pour la colonne vertébrale ou une plaque d'ostéosynthèse, formé à partir d'une pièce en alliage quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn obtenue par un procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

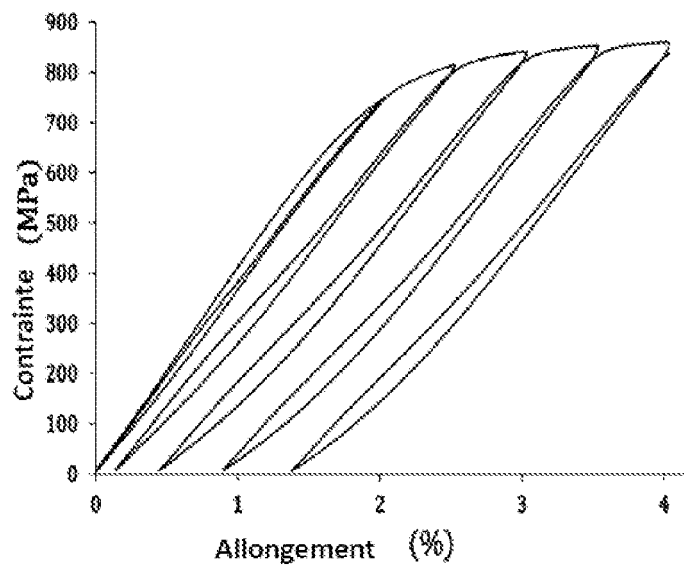
[Fig. 1]



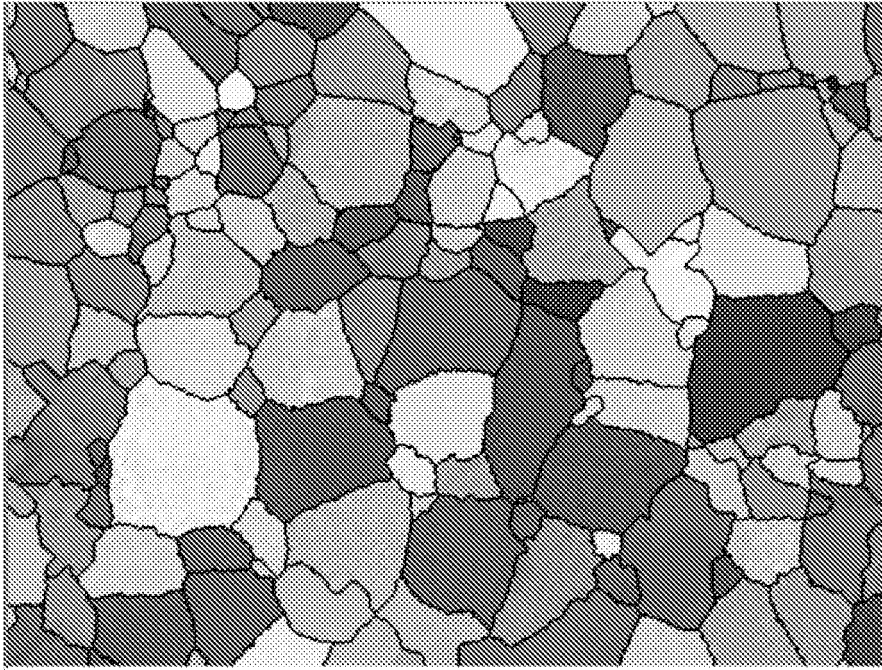
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 903915
FR 2202376

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2019/111482 A1 (DJEMAI ABDELMADJID [FR] ET AL) 18 avril 2019 (2019-04-18) * alinéas [0001], [0037] - [0058], [0067] - [0073], [0084] - [0090], [0101], [0102], [0105] - [0108], [0128] - [0131] * * alinéas [0142] - [0175], [0186] - [0193] * * tableaux 1,2 * -----	1, 2, 5-10	B22F10/28 C22C14/00 B33Y10/00 B33Y80/00 A61C8/00 A61F2/02
X	US 2018/245187 A1 (SHEFFIELD PAUL H [US] ET AL) 30 août 2018 (2018-08-30) * alinéas [0007] - [0009], [0016], [0017], [0030], [0031], [0034], [0035], [0039], [0041] - [0043], [0055], [0056] * * revendications 13,14 * -----	1-10	
A	PAVÓN LUIS LÓPEZ ET AL: "Effect of heat treatment condition on microstructure and superelastic properties of Ti24Zr10Nb2Sn", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 782, 19 octobre 2014 (2014-10-19), pages 893-898, XP085601121, ISSN: 0925-8388, DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2018.12.266 * chapters 1, 2 and 4 * ----- -/--	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B22F A61L B33Y C22C C22F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 octobre 2022		Stocker, Christian	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 903915
FR 2202376

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	LÓPEZ PAVÓN LUIS ET AL: "Effect of Nb content and heat treatment temperature on superelastic properties of Ti-24Zr-(8-12)Nb-2Sn alloys", SCRIPTA MATERIALIA , [Online] vol. 95, 19 octobre 2014 (2014-10-19), pages 46-49, XP055974225, NL ISSN: 1359-6462, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2014.09.029 Extrait de l'Internet: URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646214003893/pdfft?md5=01bd50c4bbd69cf7a8b386f72e804cdb&pid=1-s2.0-S1359646214003893-main.pdf [extrait le 2022-10-25] * le document en entier * -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	FISCHER M ET AL: "In situ elaboration of a binary Ti-26Nb alloy by selective laser melting of elemental titanium and niobium mixed powders", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING C , vol. 62, 11 février 2016 (2016-02-11), pages 852-859, XP029452990, ISSN: 0928-4931, DOI: 10.1016/J.MSEC.2016.02.033 * le document en entier * -----	1-10	
A,D	M. FISCHER: "Élaboration in situ d'alliages de titane et de structures architecturées par fabrication additive: application aux dispositifs médicaux implantables", 2017, Université de Lorraine, XP002807848, * chapitres 2.2.1, 3.3.1, 3.3.2.1, 3.3.2.2, 3.3.2.3, "Conclusion générale" * -----	1-10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 octobre 2022		Stocker, Christian	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2202376 FA 903915**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **26-10-2022**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2019111482 A1	18-04-2019	EP 3416769 A1	26-12-2018
		FR 3047489 A1	11-08-2017
		KR 20180111826 A	11-10-2018
		US 2019111482 A1	18-04-2019
		WO 2017137671 A1	17-08-2017

US 2018245187 A1	30-08-2018	US 2018245187 A1	30-08-2018
		WO 2018157142 A1	30-08-2018
