

(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
22 octobre 2020 (22.10.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/212662 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08J 3/12 (2006.01) C08G 69/18 (2006.01)
B29C 64/153 (2017.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2020/000130

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(22) Date de dépôt international :
16 avril 2020 (16.04.2020)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1904205 19 avril 2019 (19.04.2019) FR

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

(72) Inventeurs : CAMMAGE, Geoffroy ; CERDATO (AR-
KEMA), Route du Rilsan, BP 19, 27470 SERQUIGNY
(FR). LEMAITRE, Arnaud ; CERDATO (ARKEMA),
Route du Rilsan, BP 19, 27470 SERQUIGNY (FR). SOA-
RES LATOUR, Emilie-Marie ; CERDATO (ARKEMA),
Route du Rilsan, BP 19, 27470 SERQUIGNY (FR).

(74) Mandataire : ARKEMA FRANCE et al. ; Simone
KLING, 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES
cedex (FR).

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

(54) Title: PARTICLES OF POLYAMIDE POWDERS AND USE THEREOF IN POWDER AGGLOMERATION PROCESSES

(54) Titre : PARTICULES DE POUDRES DE POLYAMIDE ET LEUR UTILISATION DANS LES PROCÉDES D'AGGLOMERATION EN POUDRE

(57) Abstract: The invention relates to a seeded particle (PA) of polyamide powder, consisting of: - a polyamide core with a d50 value ranging from 15 to 60 µm, and - a polyamide shell, characterised in that the shell has a higher inherent viscosity in solution and a higher melting point than the core.

(57) Abrégé : L'invention concerne une particule de poudre de polyamide (PA) ensemencée constituée par : - un cœur en polyamide, de D50 compris dans la gamme de 15 à 60 µm, et - une écorce en polyamide, caractérisée en ce que l'écorce présente une viscosité inhérente en solution et une température de fusion supérieures respectivement à celles du cœur.



WO 2020/212662 A1

DESCRIPTION**TITRE DE L'INVENTION : PARTICULES DE POUDRES DE POLYAMIDE ET LEUR UTILISATION DANS LES PROCÉDES D'AGGLOMERATION DE POUDRE**5 Domaine de l'invention

La présente invention concerne des particules de poudre polyamide ensemencés, et leur utilisation dans les procédés d'agglomération de poudre, couche par couche, par fusion pour fabriquer des objets tridimensionnels présentant un nettoyage facilité.

10

Arrière-plan technique

La technologie d'agglomération de poudres de polyamide sert à fabriquer des objets en trois dimensions tels que des prototypes et des modèles, notamment dans les domaines automobile, nautique, aéronautique, aérospatial, médical (prothèses, systèmes auditifs, ...), du textile, de l'habillement, de la mode, de la décoration, des boîtiers pour l'électronique, de la téléphonie, de la domotique, de l'informatique, et de l'éclairage. Cette technologie permet également d'atteindre des géométries fines et complexes, impossibles à réaliser par les techniques classiques de moulage.

15 20 L'agglomération de poudres par fusion (ci-après « frittage ») est provoquée par un rayonnement, tel que par exemple un faisceau laser (*laser sintering*), un rayonnement infra-rouge, un rayonnement UV, ou toute source de rayonnement électromagnétique permettant de faire fondre la poudre couche par couche pour fabriquer des objets tridimensionnels.

25 30 Dans le cas du frittage laser, on dépose une fine couche de poudre de polyamide sur une plaque horizontale maintenue dans une enceinte chauffée à une température située entre la température de cristallisation T_c et la température de fusion T_f de la poudre de polyamide. Le laser permet de fusionner des particules de poudre en différents points de la couche qui cristallise lentement après le passage du laser selon une géométrie correspondant à l'objet, par exemple à l'aide d'un ordinateur ayant en mémoire la forme de l'objet 3D et restituant cette dernière sous forme de tranches 2D. Ensuite, on abaisse la plaque horizontale d'une valeur correspondant à l'épaisseur d'une couche de poudre (par exemple

- entre 0,05 et 2 mm et généralement de l'ordre de 0,1 mm) puis on dépose une nouvelle couche de poudre, le laser permet de fusionner des particules de poudre selon une géométrie correspondant à cette nouvelle couche qui cristallise lentement selon une géométrie correspondant à l'objet et ainsi de suite.
- 5 La procédure est répétée jusqu'à ce que l'on ait fabriqué tout l'objet. On obtient à l'intérieur de l'enceinte un objet entouré de poudre. Les parties qui n'ont pas été agglomérées sont donc restées à l'état de poudre. Après complet refroidissement, on sépare l'objet de la poudre qui peut être réutilisée pour une autre opération.
- 10 Lorsque la température de la poudre en machine s'approche trop de la température de fusion (T_f) de la poudre, cela entraîne une prise en masse autour des pièces (phénomène de « caking » en anglais), qui se manifeste par la présence d'agglomérats de poudre non désirés en certains endroits de la surface de l'objet, au lieu d'avoir une bonne définition de l'objet final. En fin de
- 15 construction, aussi appelé « run », il est donc nécessaire d'entreprendre un nettoyage des pièces pour retirer cette poudre restée accrochée aux pièces, avant leur utilisation. Ce nettoyage se fait généralement par sablage ce qui peut conduire à la dégradation de certains éléments fins et/ou fragiles des pièces 3D construites.
- 20 On ne connaît pas à l'heure actuelle d'autres techniques que le nettoyage des pièces pour remédier à ce problème. Aujourd'hui, pour tous les utilisateurs de machines 3D, la facilité et le temps de nettoyage des pièces sont deux facteurs importants dans le coût global de fabrication. Dans le cas particulier des poudres de polyamide, certains grades sont particulièrement longs à nettoyer. De plus,
- 25 certaines géométries ne sont pas accessibles au nettoyage alors que la fabrication de pièces de géométries complexes et fines est justement l'avantage qu'apporte la construction 3D.

Résumé de l'invention

- 30 La présente invention découle de la mise en évidence inattendue, par les inventeurs, que des particules de poudre de polyamideensemencées, de type cœur/écorce, formées d'une écorce en polyamide de haute masse molaire et de haute température de fusion autour d'un cœur en polyamide facilitent et/ou

diminuent le temps de nettoyage des objets obtenus par fabrication additive (aussi connu sous le terme impression 3D) à partir de ces poudres. Avantageusement, les inventeurs ont également mis en évidence que ces poudres de polyamide sont facilement recyclables.

5 La présente invention a donc pour objet une particule de poudre de polyamide (PA)ensemencée constituée par :

- un cœur en polyamide, de diamètre médian en volume D50 compris dans la gamme de 15 à 60 μm , et
- une écorce en polyamide,

10 caractérisée en ce que l'écorce présente une viscosité inhérente en solution et une température de fusion supérieures ou égales respectivement à celles du cœur.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication de particule de poudre de polyamide telle que définie ci-dessus, par polymérisation anionique en solution dans un solvant, comprenant la polymérisation de l'écorce
15 à partir de 2-pyrrolidone (lactame 4), de caprolactame (lactame 6), de 2-azacyclononane (lactame 8), de lauryllactame (lactame 12) ou de leur mélange en présence d'un catalyseur, d'un activateur et d'au moins un amide choisi parmi les N, N'-alkylène bis amides autour d'une semence sélectionnée
20 dans le groupe constitué du PA4, PA6, PA8, PA11, PA12, PA6/12, PA6.12, PA6.13, PA6.10, PA6.6 et PA10.10 qui constituera le cœur de la particule.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication de particule de poudre selon l'invention par dissolution du polyamide de l'écorce dans un solvant à base d'alcool puis précipitation du polyamide de l'écorce
25 autour du cœur de la particule.

La présente invention concerne également l'utilisation de poudre de polyamide telle que définie ci-dessus dans des composites, des revêtements de substrat, des papiers transfert ou pour fabriquer des compositions cosmétiques.

La présente invention concerne également l'utilisation de poudre de polyamide
30 telle que définie ci-dessus pour fabriquer des objets par agglomération de ladite poudre par fusion provoquée par un rayonnement choisi parmi un faisceau laser, un rayonnement infrarouge ou un rayonnement UV.

La présente invention concerne également l'utilisation de poudre de polyamide telle que définie ci-dessus dans un procédé de fabrication additive pour diminuer le phénomène d'agglomération de poudre à la surface de l'objet.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'objet
5 par agglomération de poudre de polyamide telle que définie ci-dessus au cours duquel :

- a. une fine couche de poudre (couche 1) est déposée sur une plaque horizontale maintenue dans une enceinte chauffée à une température située entre la température de cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f) de ladite
10 poudre,
- b. un laser ou un apport d'énergie électromagnétique permet l'agglomération des particules par fusion en différents points de la couche de poudre (couche 1) selon une géométrie correspondant à l'objet à fabriquer,
- c. la plaque horizontale est ensuite abaissée d'une valeur correspondant à
15 l'épaisseur d'une couche de poudre puis une nouvelle couche de poudre est déposée (couche 2),
- d. le laser ou un apport d'énergie électromagnétique permet l'agglomération des particules par fusion de la couche de poudre (couche 2) selon une géométrie correspondant à cette nouvelle tranche de l'objet à fabriquer,
- 20 e. les étapes précédentes sont répétées jusqu'à ce que l'objet soit construit ;
- f. on obtient à l'intérieur de l'enceinte un objet entouré de poudre ;
- g. après complet refroidissement, l'objet est séparé de la poudre qui peut être réutilisée pour une autre opération.

25 Description détaillée de l'invention

Définitions

Par « impression 3D » ou « fabrication additive » au sens de l'invention, on entend tout procédé de fabrication de pièces en volume par ajout ou agglomération de
30 poudre, couche par couche. Par « impression 3D » ou « fabrication additive » au sens de l'invention, on entend également les technologies de frittage sélectif utilisant un absorbeur, notamment les technologies connues sous les noms « *High Speed Sintering* » (HSS) et « *Multi-Jet Fusion* » (MJF).

Le terme « frittage » dans la présente description inclut tous ces procédés, quel que soit le type de rayonnement. Même si, dans le texte qui suit, on fait référence le plus souvent au procédé de frittage sélectif par laser, « *selective laser sintering* », ce qui est écrit pour ce procédé est bien entendu valable pour les autres procédés de fabrication.

Dans la présente description de l'invention, y compris dans les exemples ci-après, le D50 d'une poudre, aussi appelé « diamètre médian en volume », correspond à la valeur de la taille de particule qui divise la population examinée exactement en deux. Le D50 peut être mesuré selon la norme ISO 9276 – parties 1 à 6 :
10 « Représentation de données obtenues par analyse granulométrique » ou selon la norme ISO 13319. De préférence, selon la norme ISO 13319 :2007. Dans la présente description, on utilise un granulomètre de type Multisizer 3 Coulter Counter de la société Beckman Coulter pour obtenir la distribution granulométrique de la poudre et en déduire le D50.

15 La viscosité inhérente en solution (notamment du polyamide, des poudres ou des pièces fabriquées par frittage) est mesurée selon la norme ISO 307 : 2007 à une concentration de 0,5% en poids en solution dans du m-crésol sur le poids total de la solution, à une température de 20°C, au moyen d'un viscosimètre Ubbelohde. L'analyse des caractéristiques thermiques du polyamide est faite par DSC selon la
20 norme ISO 11357-3 « *Plastics – Differential Scanning Calorimetry (DSC) Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization* ». Les températures qui intéressent ici plus particulièrement l'invention sont la température de fusion et l'enthalpie de fusion lors de la première chauffe (T_f1 , ΔH_f1), ainsi que la température de cristallisation (T_c). De préférence, une
25 enthalpie de fusion élevée permet d'obtenir une meilleure définition géométrique des pièces fabriquées par procédé de fabrication additive.

On entend par « *Caking* » le phénomène d'agglomération des poudres qui se manifeste par la présence d'agglomérats de poudre non désirés en certains endroits de la surface de l'objet, au lieu d'avoir une bonne définition de l'objet
30 final. Ce phénomène est observé lorsque la température de transformation dans la machine s'approche trop de la température de fusion (T_f) de la poudre.

Particules de poudre polyamide

L'invention a pour objet une poudre de polyamide (PA)ensemencée constituée par une écorce en polyamide et un cœur en polyamide, le cœur et l'écorce étant soit de nature de polyamide identique mais de masses molaires en poids (Mw) différentes soit de natures de polyamide différentes.

- 5 Selon un mode de réalisation, le polyamide (PA) est un polyamide aliphatique ou un copolyamide aliphatique.

De préférence, l'écorce et le cœur sont en polyamide sélectionné dans le groupe constitué du PA4, PA6, PA8, PA11, PA12, PA6/12, PA6.12, PA6.13, PA6.10, PA6.6 et PA10.10.

- 10 De préférence, l'écorce et le cœur de la particule selon l'invention sont comme suit :

- écorce et cœur en PA6, ou
- écorce et cœur en PA12, ou
- écorce et cœur en PA6/12.

- 15 De préférence également, l'écorce et le cœur sont de natures de polyamide différentes. De préférence, l'écorce et le cœur de la particule selon l'invention sont comme suit :

- écorce en PA6 et un cœur choisi parmi le PA8, PA11, PA12, PA6/12, PA6.12, PA6.10, PA10.10 ; ou

- 20 - écorce en PA12 et un cœur choisi parmi le PA6/12, PA6.12 ; ou
- écorce en PA6/12 et un cœur choisi parmi le PA11, PA12, PA6.12, PA10.10, PA6.10.

De préférence, le cœur à un diamètre médian en volume (x) compris entre 15 et 60 μm ,

- 25 Selon des modes de réalisations, le cœur à un diamètre médian en volume (x) compris entre 15 et 20 μm , ou entre 20 et 25 μm , ou entre 25 et 30 μm , ou entre 30 μm , ou entre 30 et 35 μm , ou entre 35 et 40 μm , ou entre 40 et 45 μm , ou entre 45 et 50 μm , ou entre 50 et 55 μm , ou entre 55 et 60 μm .

De préférence, l'écorce à une épaisseur (y) comprise entre 1 et 15 μm .

- 30 De préférence, la particule de poudre selon l'invention a un diamètre médian en volume ($x + 2*y$) compris entre 17 et 90 μm , plus préférablement entre 35 et 55 μm . De préférence, l'écorce a une température de fusion supérieure à 180°C, de préférence comprise dans la gamme de 183°C à 185°C.

De préférence, l'écorce a une viscosité inhérente comprise entre 1,20 et 1,50, de préférence entre 1,35 et 1,45.

De préférence, le cœur a une température de fusion supérieure à 140°C, de préférence comprise entre 175 et 180°C.

5 De préférence, le cœur a une viscosité inhérente comprise entre 0,30 et 1,30, de préférence entre 0,75 et 1,05.

De préférence, les particules de poudre selon l'invention ont une température de fusion supérieure à 180°C.

De préférence, les particules de poudre selon l'invention ont une viscosité
10 inhérente comprise entre 1,20 et 1,35.

Avantageusement, les poudres de polyamide selon l'invention facilitent et diminuent le temps de nettoyage des objets construits par un procédé de fabrication additive. De manière avantageuse également, les poudres de polyamide selon l'invention diminuent le risque de casse lors du nettoyage
15 d'objets présentant des géométries très fines.

Procédé de fabrication de particule de poudre polyamide

Dans un mode de réalisation de l'invention les particules de poudre selon l'invention sont préparées par dissolution du polyamide de l'écorce dans un
20 solvant à base d'alcool puis précipitation du polyamide de l'écorce autour du cœur de la particule. De préférence, la dissolution est réalisée sous pression et/ou chauffage. De préférence également, la dissolution est réalisée en présence du cœur de la particule en suspension dans ledit solvant. De préférence, la précipitation est réalisée par réduction de température et/ou extraction de
25 solvant.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication de poudre par polymérisation anionique en solution dans un solvant.

A. Les ingrédients de la polymérisation

30 - Les monomères

De préférence, la polymérisation est réalisée en présence de monomère de lauryllactame (lactame 12), de caprolactame (lactame 6), de 2-pyrrolidone (lactame 4), de 2-azacyclononanone (lactame 8), ou de leur mélange, en

solution dans un solvant du lactame ou du mélange en présence de semences (ou charge organique) qui sont des particules de poudre de PA4, PA6, PA8, PA11, PA12, PA6/12, PA6.12, PA6.13, PA6.10, PA6.6 et PA10.10 et d'un catalyseur, d'un activateur, et d'au moins un amide choisi parmi les N, N'-alkylène bis amide.

5 - Le solvant

Le solvant utilisé dissout le monomère mais pas les particules de polymère qui se forment pendant la polymérisation. Avantagusement, le solvant est une coupe d'hydrocarbures paraffiniques dont la plage d'ébullition est comprise entre 120 et 170°C, de préférence entre 140 et 170°C.

10 Le solvant peut être sursaturé en monomère à la température de polymérisation. Différents moyens permettent de sursaturer le solvant en monomère. Un de ces moyens peut consister à saturer le solvant en monomère à une température supérieure à celle d'initiation, puis à abaisser la température jusqu'à la température d'initiation. Un autre moyen peut consister à sensiblement saturer le
15 solvant en monomère à la température d'initiation, puis à ajouter, toujours à cette température, un amide primaire contenant de préférence de 12 à 22 atomes de carbone, comme par exemple l'oléamide, le N-stéaramide, l'érucamide, l'isostéaramide ou bien un N,N'-alkylène bis amide dont des exemples sont donnés plus loin.

20 Il est également possible de mettre en œuvre la polymérisation dans un solvant non sursaturé en monomère. Dans ce cas, le milieu réactionnel contient le monomère dissous dans le solvant à une concentration éloignée de la sursaturation à la température d'initiation.

- Le catalyseur

25 De préférence, un catalyseur choisi parmi les catalyseurs usuels de la polymérisation anionique des lactames est utilisé. Il s'agit d'une base suffisamment forte pour conduire à un lactamate après réaction avec le lactame. Une combinaison de plusieurs catalyseurs est envisageable. A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer l'hydrure de sodium, l'hydrure de potassium, le sodium,
30 le méthylate et/ou l'éthylate de sodium. La quantité de catalyseur(s) introduite peut en général varier entre 0,5 et 3 moles pour 100 moles de monomère.

- L'activateur

De préférence, on ajoute également un activateur dont le rôle est de provoquer et/ou accélérer la polymérisation. L'activateur est choisi parmi les lactames-N-carboxyanilides, les (mono)isocyanates, les polyisocyanates, les carbodiimides, les cyanamides, les acyllactames et acylcarbmates, les triazines, les urées, les imides N-substituées, les esters et le trichlorure de phosphore. Il peut éventuellement aussi s'agir d'un mélange de plusieurs activateurs. L'activateur peut aussi éventuellement être formé *in situ*, par exemple, par réaction d'un isocyanate d'alkyle avec le lactame pour donner un acyl-lactame.

De préférence, le rapport molaire catalyseur/activateur est compris entre 0,2 et 2, de préférence entre 0,8 et 1,2.

- L'amide

De préférence, on ajoute également au moins un amide dont un est toujours un N,N'-alkylène bis amide. La quantité de N,N'-alkylène bis amide introduite est en général de l'ordre de 0,001 à 4 moles, de préférence de 0,075 à 2 moles pour 100 moles de monomère. Parmi les N,N'-alkylène bis amides particulièrement recommandées, on peut citer les N,N'-alkylène bis amides d'acides gras et mieux encore :

- N,N'-Ethylène bis-stéaramide de formule $C_{17}H_{35}-C(=O)-NH-CH_2CH_2-NH-C(=O)-C_{17}H_{35}$ abrégé EBS ; et
- N,N'-Ethylène bis-oléamide de formule $C_{17}H_{33}-C(=O)-NH-CH_2CH_2-NH-C(=O)-C_{17}H_{33}$ abrégé EBO.
- N,N'-alkylène bispalmitamide, gadoléamide, cétooléamide, érucamide.

De préférence, on utilise EBS et/ou EBO.

On peut également ajouter un amide primaire contenant de préférence de 12 à 22 atomes de carbone. De préférence, cet amide est choisi parmi : l'oléamide, le N-stéaramide, l'isostéramide, l'érucamide.

- La charge organique

Concernant la charge organique, il s'agit, de préférence, de poudres de polyamides homo ou copolyamide, de préférence de PA4, PA6, PA8, PA11, PA12, PA6/12, PA 6.12, PA6.13, PA6.10, PA 6.6 et PA10.10. A titre d'exemple, il est possible de citer les poudres d'Orgasol® d'Arkema, les poudres fines Rilsan® d'Arkema, les poudres Vestosint® d'Evonik, les poudres MICROPAN® de Chemopharma, etc.

De préférence les poudres de polyamide sont finement divisées.

La quantité de charge organique et le diamètre desdites charges permettent d'orienter dans le sens souhaité (petites particules ou grosses particules) la taille des particules finales obtenues au terme de la polymérisation.

5 - Les autres charges ou additifs

On peut également ajouter dans le milieu réactionnel tout type de charges bien connus de l'homme du métier (pigments, colorants, noir de carbone, nanotubes de carbone...) ou additifs (antioxydants, anti-UV, plastifiants, etc.) à condition que tous ces composés soient bien secs et inertes vis-à-vis du milieu réactionnel.

10

B. La polymérisation

La polymérisation anionique par ouverture de cycle lactame est conduite en continu ou bien de préférence, en discontinu (batch). En discontinu, on introduit le solvant, puis simultanément ou successivement le ou les monomère(s),
15 éventuellement une N,N'-alkylène bis amide, la charge, le catalyseur et l'activateur. Il est recommandé d'introduire d'abord le solvant et le ou les monomère(s) puis d'éliminer toute trace d'eau, par exemple à l'aide d'une distillation azeotropique, puis d'ajouter le catalyseur une fois le milieu anhydre. La charge peut être introduite par exemple après l'introduction du ou des
20 monomère(s). Il peut être avantageux pour éviter la prise en masse ou la perte de contrôle de la polymérisation d'introduire l'activateur non pas en une seule fois mais par incréments ou bien à une vitesse d'introduction donnée.

On opère à la pression atmosphérique ou bien sous une pression légèrement supérieure (pression partielle du solvant chaud) et à une température comprise
25 entre 20°C et la température d'ébullition du solvant. La température d'initiation et de polymérisation des lactames est en général comprise entre 70 et 150°C, de préférence entre 80 et 130°C. Avantagusement la température de polymérisation des lactames est inférieure à 120°C et supérieure à 70°C.

Le rapport pondéral [charge organique/le ou les monomère(s) introduit(s) dans
30 le milieu réactionnel] exprimé en % est compris entre 0,001 et 65%, de préférence entre 0,005 et 45%, encore plus préférentiellement entre 0,01 et 30%, et avantagusement entre 0,05 et 20%.

De préférence, la poudreensemencée, obtenue à l'issu de la polymérisation, est insoluble dans le solvant du monomère introduit préalablement dans le milieu réactionnel.

5 *Utilisation des particules de poudre polyamide*

De préférence, la poudre de polyamide selon l'invention est utilisée dans un procédé de fabrication d'objets par agglomération de la poudre par fusion en utilisant un rayonnement ou procédé de frittage. Le rayonnement peut être choisi parmi n'importe quel rayonnement bien connu de l'homme du métier. A titre
10 d'exemple de rayonnement, il est possible de citer un faisceau laser (*laser sintering*), un rayonnement infra-rouge, un rayonnement UV, ou toute source de rayonnement électromagnétique permettant de faire fondre la poudre couche par couche pour fabriquer des objets tridimensionnels.

Le dispositif utilisé peut-être n'importe quel dispositif de frittage bien connu de
15 l'homme du métier. A titre d'exemple, il est possible de citer les dispositifs de frittages commercialisés par EOS, 3D Systems, Aspect, Trump Precision Machinery, Hewlett Packard, Sinterit, Sintratec, Sharebot, FormLabs, Sonda Sys, Farsoon, Prodways, Ricoh, Wematter3D, VoxelJet, Xaar, etc. A titre d'exemple de dispositifs de frittage, il est possible de citer EOSINT P396 et Formiga P100 d'EOS GmbH.

20 De préférence, l'objet fabriqué par agglomération de la poudre selon l'invention est un objet 3D. De préférence, cet objet est choisi parmi un prototypes, un modèle de pièce (« *rapid prototyping* »), une pièce finie en petite série (« *rapid manufacturing* ») pour les domaines automobile, nautique, aéronautique, aérospatial, médical (prothèses, systèmes auditifs, ...), le textile, l'habillement, la
25 mode, la décoration, le domaine des boîtiers pour l'électronique, la téléphonie, la domotique, l'informatique, l'éclairage, le sport, et l'outillage industriel.

Avantageusement, l'utilisation de la poudre de polyamide selon l'invention dans le procédé d'impression 3D permet de diminuer le phénomène d'agglomération de poudre à la surface de l'objet 3D. L'utilisation de la poudre selon l'invention
30 en fabrication additive est particulièrement avantageuse car elle permet de faciliter et/ou diminuer le temps de nettoyage des objets obtenus par cette technologie.

L'utilisation de la poudre selon l'invention en fabrication additive est particulièrement avantageuse car elle est recyclable plusieurs fois, seule ou en mélange. En effet, la poudre qui n'a pas été transformée peut être récupérée par tamisage, ainsi le tamis retient les pièces 3D et laisse s'écouler la poudre. De préférence, la poudre selon l'invention est recyclable au moins 3 fois, de

5 préférence au moins 5 fois, plus préférablement au moins 10 fois.

De préférence, dans chaque cycle de construction, ou « run », la teneur de poudre recyclée est d'au moins 50%, de préférence d'au moins 60%, plus préférablement d'au moins 70% en poids, sur le poids total de poudre utilisée en

10 machine à chaque run. Autrement dit, mis à part le premier run qui utilise 100% de poudre fraîche, chaque run suivant réutilise au moins 50%, de préférence au moins 60%, de préférence au moins 70%, en poids de poudre du run précédent qui n'a pas été frittée, sur le poids total de poudre utilisée en machine à chaque run.

15 Avant son utilisation, l'objet peut être facilement nettoyé au moyen de toute technique de nettoyage bien connu de l'homme du métier. A titre, d'exemple, l'objet peut être nettoyé à l'aide d'une sableuse.

Des exemples non limitatifs de l'invention sont donnés ci-après.

Description de la figure

Figure 1

La figure 1 représente 4 pièces construites par un procédé de frittage sélectif par laser (*selective laser sintering, SLS*) possédant chacune 10 trous de tailles différentes. Les propriétés de nettoyage des pièces ont été étudiées à l'aide d'une soufflette à air comprimé sans sablage. Une note sur 10 est attribuée en fonction du nombre de trous débouchés. La première pièce en partant du haut a une note de 0/10. La deuxième pièce en partant du haut a une note de 6/10. La troisième pièce en partant du haut a une note de 8/10. La quatrième pièce en partant du haut a une note de 10/10.

EXEMPLES

Les inventeurs ont étudié le phénomène d'agglomération des poudres (*caking*) qui se manifeste par la présence d'agglomérats de poudre en certains endroits de la surface de l'objet 3D fabriqué par un procédé de fabrication additive.

5

1. Préparation de poudre de polyamide selon l'invention

1.1. Préparation de poudre de PA12 ensemencé PA12

On introduit dans le réacteur maintenu sous azote 2800 ml de solvant, puis successivement 716 g de lactame 12, 8,2 g d'EBS et 203 g d'Orgasol® 2002 ES3
10 Nat 3 (poudre de PA12). Après avoir mis en route l'agitation à 350 t/min, on chauffe progressivement jusqu'à 110°C, puis on distille sous vide 360 ml de solvant afin d'entraîner par azéotropie toute trace d'eau qui pourrait être présente.

Après retour à la pression atmosphérique, on introduit alors rapidement sous azote
15 le catalyseur anionique, 2,9 g d'hydrure de sodium à 60% de pureté dans de l'huile et on augmente l'agitation à 400 t/min, sous azote à 105°C pendant 30 minutes.

Grâce à une petite pompe doseuse, on réalise une injection continue dans le
20 milieu réactionnel de l'activateur choisi, à savoir l'isocyanate de stéaryle (12,2 g rempli à 189,6 g avec du solvant) selon le programme suivant :

- 11 g/h de solution d'isocyanate pendant 180 minutes,
- 45 g/h de solution d'isocyanate pendant 210 minutes.

25 Parallèlement, la température est maintenue à 105°C pendant 360 minutes pendant l'injection, puis est montée à 130°C en 30 minutes et maintenue à cette température pendant 3 heures après la fin d'introduction de l'isocyanate.

En fin de polymérisation, la poudre de polyamide est en dispersion dans le solvant
30 de synthèse. Le milieu réactionnel est refroidi à 80°C afin de pouvoir vidanger le réacteur : après séparation solide/liquide, la poudre de polyamide est placée à l'étuve à 75°C afin de la sécher du solvant.

1.2. Propriétés de la poudre

1.2.1 Méthode de mesure

Le D50 est mesuré selon la norme ISO 13319.

- 5 La viscosité inhérente est mesurée selon la norme ISO 307 : 2007 à une concentration de 0,5% en poids en solution dans du métacrésol sur le poids total de la solution, à une température de 20°C.

10 La température de fusion et l'enthalpie de fusion sont mesurées par DSC selon la norme ISO 11357-3 « *Plastics – Differential Scanning Calorimetry (DSC) Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization* ».

1.2.2. Résultats

15 Les particules de poudre de polyamide de type cœur/écorce obtenues ont un diamètre médian en volume de 43,1 µm, une viscosité inhérente de 1,27, une température de fusion de 184°C et une enthalpie de fusion de 115 J/g.

Le cœur a un diamètre médian en volume D50 de 30 µm, une viscosité inhérente de 1,02 et une température de fusion de 177°C.

20

L'écorce présente une épaisseur de 6,5 µm, et nous avons choisi les paramètres de synthèse en visant une viscosité inhérente de 1,40 et une température de fusion de 184°C.

25 2. Exemple comparatif

2.1. Exemple comparatif 1 : poudre de PA 12 (PA 2200, produit commercialisé par EOS)

30 Les particules de poudre de PA 2200 ont un diamètre médian en volume de 52,7 µm, une viscosité inhérente de 1,00, une température de fusion de 186°C et une enthalpie de fusion de 125 J/g.

2.2. Exemple comparatif 2 : poudre de PA 12ensemencée silice

Les particules de poudre PA12 suivant l'exemple 2 du brevet FR2867190 ont un diamètre moyen en volume de 51 µm sans agglomérat, une viscosité inhérente de 1,12, une température de fusion de 184°C et une enthalpie de fusion de 118 J/g.

5

3. Evaluation de l'agglomération des poudres

3.1. Mode opératoire

Pour évaluer le phénomène d'agglomération des poudres par fusion, des pièces possédants 10 trous de tailles différentes, particulièrement sensibles au caking, ont été construites par un procédé de frittage sélectif par laser (*selective laser sintering, SLS*) en utilisant les particules de poudres selon l'invention et les poudres selon les exemples comparatifs 1 et 2.

Les propriétés de nettoyage des pièces ont été étudiées à l'aide d'une soufflette à air comprimé sans sablage. Plus le nombre de trous débouchés de la pièce est important, plus le nettoyage sera facile. Une note sur 10 est attribuée en fonction du nombre de trous débouchés. La Figure 1 représente des pièces ayant 10 trous de tailles différentes et des exemples de notes pouvant être attribuées en fonction du nombre de trous débouchés. Une note de 10/10 est attribuée aux poudres qui auront le plus de facilité à être nettoyer à l'inverse une note de 0/10 est attribuée aux poudres qui s'agglomèrent fortement et qui seront le plus difficile à nettoyer (induisant un temps plus long de nettoyage et pouvant conduire à la dégradation de certains éléments fins et/ou fragiles des pièces 3D construites).

3.2. Conditions de transformation

Les conditions de laser utilisées pour ce test sont les conditions préconisées pour la poudre de PA 12 (PA2200) :

30

[Tableau 1]

Température de la chambre d'exposition		172°C
Température de la chambre de retrait		140°C
Contour	Puissance laser	16 W
	Vitesse	1500 mm/s
Hachurage	Puissance	18 W
	Vitesse	3000 mm/s
	Déplacement du rayon	0,20 mm
	Energie	0,3 mj/mm ³

5 3.3. Résultats

Dans les mêmes conditions de marche en machine laser sintering (LS) :

- La poudre selon l'invention a obtenu une note de 8/10 car 8 trous sur 10 se débouchent ;
- La poudre PA 2200 (exemple comparatif 1) a obtenu une note de 7/10 car
10 7 trous sur 10 se débouchent ;
- La poudre de PA12 ensemencé silice (exemple comparatif 2) a obtenu une note de 0/10 car les trous de la pièce ne se débouchent pas lors du nettoyage.

15 Par conséquent, la poudre selon la présente l'invention est moins sujette à la formation d'agglomérats de poudres non désirés en comparaison des poudres de polyamide usuelles. Ceci est lié au fait que les poudres selon l'invention forment moins d'agglomérats de poudre à la surface des objets fabriqués. Les objets présentent ainsi une meilleure définition finale et sont plus faciles à nettoyer
20 que les objets objets fabriqués à partir des poudres usuelles.

REVENDICATIONS

1. Particule de poudre de polyamide (PA)ensemencée constituée par :
- un cœur en polyamide, de diamètre médian en volume D50 compris dans la
- 5 gamme de 15 à 60 μm , et
- une écorce en polyamide,
- caractérisée en ce que l'écorce présente une viscosité inhérente en solution et une température de fusion supérieures respectivement à celles du cœur.
- 10 **2.** Particule selon la revendication 1, dans laquelle l'écorce et le cœur de la particule sont en polyamide sélectionné dans le groupe constitué du PA4, PA6, PA8, PA11, PA12, PA6/12, PA6.12, PA6.13, PA6.10, PA6.6 et PA10.10.
- 3.** Particule selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'écorce et le cœur de la
- 15 particule sont de même nature :
- écorce et cœur en PA6, ou
 - écorce et cœur en PA12, ou
 - écorce et cœur en PA6/12.
- 20 **4.** Particule selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'écorce et le cœur de la particule sont de nature différente :
- écorce en PA6 et un cœur choisi parmi le PA8, PA11, PA12, PA6/12, PA6.12, PA6.10, PA10.10 ; ou
 - écorce en PA12 et un cœur choisi parmi le PA6/12, PA6.12 ; ou
- 25 - écorce en PA6/12 et un cœur choisi parmi le PA11, PA12, PA6.12, PA10.10 et PA6.10.
- 5.** Particule selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle l'écorce présente une viscosité inhérente en solution comprise dans la gamme
- 30 de 1,20 à 1,50, de préférence de 1,35 à 1,45.

6. Particule selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle l'écorce présente une température de fusion (Tf1) supérieure à 180°C, de préférence comprise dans la gamme de 183°C à 185°C.
- 5 7. Particule selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'écorce est obtenue par polymérisation anionique.
8. Particule selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'écorce est obtenue par dissolution et précipitation de polyamide autour du
10 cœur de la particule.
9. Particule selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle présente un diamètre médian en volume D50 compris dans la gamme de
15 17 à 90 µm.
10. Procédé de fabrication de particule de poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 par polymérisation anionique en solution dans un solvant, comprenant la polymérisation de l'écorce à partir de 2-pyrrolidone, de caprolactame, de lauryllactame, de 2-azacyclononane ou de leur mélange
20 en présence d'un catalyseur, d'un activateur, d'au moins un amide choisi parmi les N, N'-alkylène bis amide et d'une charge organique pour le cœur de la particule sélectionné dans le groupe constitué du PA4, PA6, PA8, PA11, PA12, PA6/12, PA6.12, PA6.13, PA6.10, PA6.6 et PA10.10.
- 25 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le N, N'-alkylène bis amide est choisi parmi l'EBS et l'EBO.
12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce qu'on a, en plus du N, N'-alkylène bis amide, un autre amide choisi parmi l'oléamide, le N-stéaramide, l'isostéaramide et l'érucamide.
30
13. Procédé de fabrication de particule de poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, 8 et 9 par dissolution du polyamide de l'écorce dans un

solvant à base d'alcool puis précipitation du polyamide de l'écorce autour du cœur de la particule.

5 **14.** Procédé selon la revendication 13, dans lequel la dissolution est réalisée sous pression et/ou chauffage.

15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, dans lequel la dissolution est réalisée en présence du cœur de la particule en suspension dans ledit solvant.

10 **16.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, dans lequel la précipitation est réalisée par réduction de température et/ou extraction de solvant.

15 **17.** Utilisation de poudre selon l'une des revendications 1 à 9, dans des composites, des revêtements de substrat, des papiers transfert ou pour fabriquer des compositions cosmétiques.

20 **18.** Utilisation de poudre selon l'une des revendications 1 à 9, pour fabriquer des objets par agglomération de ladite poudre par fusion provoquée par un rayonnement choisi parmi un faisceau laser, un rayonnement infrarouge ou un rayonnement UV.

25 **19.** Utilisation de poudre selon l'une des revendications 1 à 9, dans un procédé d'impression 3D pour diminuer le phénomène de mottes de poudre agglomérées à la surface de l'objet 3D.

20. Procédé de fabrication d'objet par agglomération de la poudre selon l'une des revendications 1 à 9 au cours duquel :
a. une fine couche de poudre (couche 1) est déposée sur une plaque horizontale
30 maintenue dans une enceinte chauffée à une température située entre la température de cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f) de ladite poudre,

- b. un laser ou un apport d'énergie électromagnétique permet l'agglomération des particules par fusion en différents points de la couche de poudre (couche 1) selon une géométrie correspondant à l'objet à fabriquer,
- c. la plaque horizontale est ensuite abaissée d'une valeur correspondant à
5 l'épaisseur d'une couche de poudre puis une nouvelle couche de poudre est déposée (couche 2),
- d. le laser ou un apport d'énergie électromagnétique permet l'agglomération des particules par fusion de la couche de poudre (couche 2) selon une géométrie correspondant à cette nouvelle tranche de l'objet à fabriquer,
- 10 e. les étapes précédentes sont répétées jusqu'à ce que l'objet soit construit ;
- f. on obtient à l'intérieur de l'enceinte un objet entouré de poudre ;
- g. après complet refroidissement, l'objet est séparé de la poudre qui peut être réutilisée pour une autre opération.

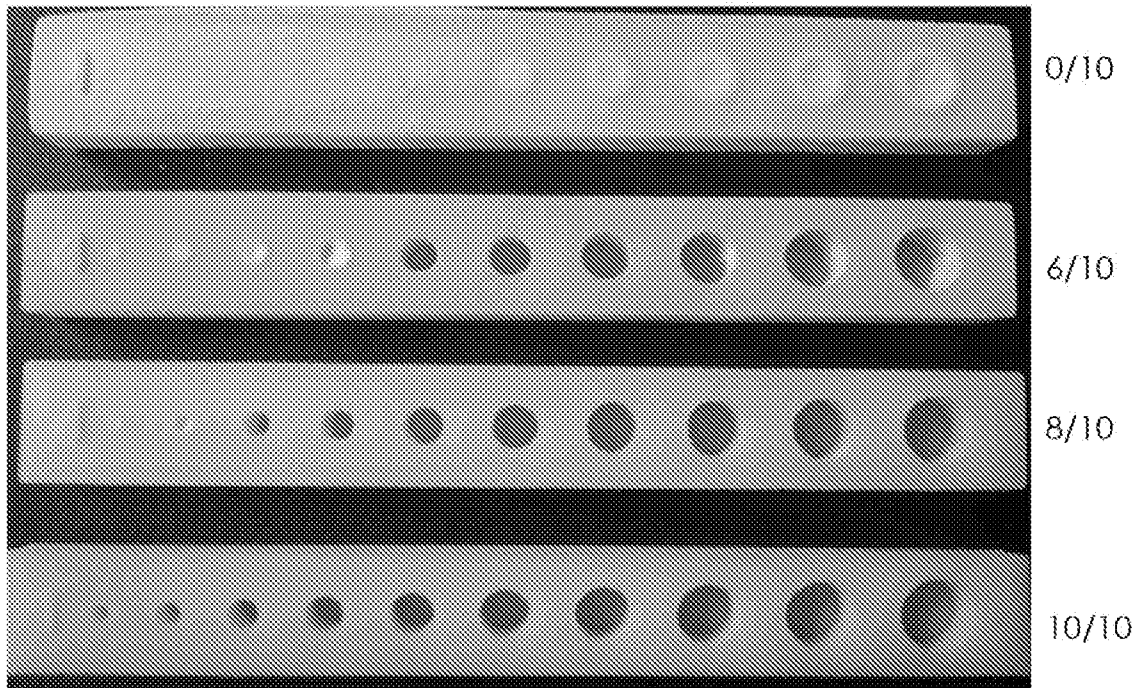


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2020/000130

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08J 3/12</i> (2006.01)i; <i>B29C 64/153</i> (2017.01)i; <i>C08G 69/18</i> (2006.01)j 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) C08J; C09J; B29C; C08G 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 9382420 B2 (DIEKMANN WOLFGANG [DE]; BAUMANN FRANZ-ERICH [DE] ET AL.) 05 July 2016 (2016-07-05) column 7, lines 44-48; claims; examples 1,2 column 10, line 58 - column 11, line 3 column 11, line 41 - column 12, line 62	1-20
X	Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 1997, No. 45, 1997, AN 1997-486876, Retrieved from: DATABASE WPI [online] XP002796349	
A	& JP H09228150 A (KANEBO LTD) 02 September 1997 (1997-09-02) abstract	1-17 18-20
A	FR 2910907 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 04 July 2008 (2008-07-04) claims; examples	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 11 August 2020		Date of mailing of the international search report 20 August 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Frison, Céline Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2020/000130

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	9382420	B2	05 July 2016	CN	102863639	A	09 January 2013
				DE	102011078721	A1	10 January 2013
				EP	2543696	A1	09 January 2013
				PL	2543696	T3	28 February 2019
				US	2013183529	A1	18 July 2013

JP	H09228150	A	02 September 1997	JP	3355082	B2	09 December 2002
				JP	H09228150	A	02 September 1997

FR	2910907	A1	04 July 2008	CN	101573395	A	04 November 2009
				CN	104558592	A	29 April 2015
				EP	2125933	A2	02 December 2009
				FR	2910907	A1	04 July 2008
				JP	5378232	B2	25 December 2013
				JP	2010514877	A	06 May 2010
				KR	20090103893	A	01 October 2009
				RU	2009128972	A	10 February 2011
				US	2010098880	A1	22 April 2010
				WO	2008087358	A2	24 July 2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2020/000130

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08J3/12 B29C64/153 C08G69/18 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) C08J C09J B29C C08G		
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 9 382 420 B2 (DIEKMANN WOLFGANG [DE]; BAUMANN FRANZ-ERICH [DE] ET AL.) 5 juillet 2016 (2016-07-05) colonne 7, lignes 44-48; revendications; exemples 1,2 colonne 10, ligne 58 - colonne 11, ligne 3 colonne 11, ligne 41 - colonne 12, ligne 62	1-20
X	----- DATABASE WPI Week 199745 1997 Thomson Scientific, London, GB; AN 1997-486876 XP002796349, & JP H09 228150 A (KANEBO LTD) 2 septembre 1997 (1997-09-02)	1-17
A	----- abrégé	18-20
	-/--	
<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 11 août 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20/08/2020
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Frison, Céline

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	FR 2 910 907 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 4 juillet 2008 (2008-07-04) revendications; exemples -----	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2020/000130

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 9382420	B2	05-07-2016	CN 102863639 A	09-01-2013
			DE 102011078721 A1	10-01-2013
			EP 2543696 A1	09-01-2013
			PL 2543696 T3	28-02-2019
			US 2013183529 A1	18-07-2013

JP H09228150	A	02-09-1997	JP 3355082 B2	09-12-2002
			JP H09228150 A	02-09-1997

FR 2910907	A1	04-07-2008	CN 101573395 A	04-11-2009
			CN 104558592 A	29-04-2015
			EP 2125933 A2	02-12-2009
			FR 2910907 A1	04-07-2008
			JP 5378232 B2	25-12-2013
			JP 2010514877 A	06-05-2010
			KR 20090103893 A	01-10-2009
			RU 2009128972 A	10-02-2011
			US 2010098880 A1	22-04-2010
			WO 2008087358 A2	24-07-2008
