

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/188220 A1

(43) Date de la publication internationale
24 septembre 2020 (24.09.2020)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :

B29C 64/153 (2017.01) C08K 5/357 (2006.01)
B29C 64/314 (2017.01) C08K 5/00 (2006.01)
B33Y 70/00 (2020.01)

(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))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2020/050581

(22) Date de dépôt international :

17 mars 2020 (17.03.2020)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1902769 18 mars 2019 (18.03.2019) FR

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

(72) Inventeurs : **FLAT, Jean-Jacques** ; CERDATO (ARKEMA), Route du Rilsan, BP 19, 27470 SERQUIGNY (FR). **BRULE, Benoît** ; CERDATO (ARKEMA), Route du Rilsan, BP 19, 27470 SERQUIGNY (FR). **ZOVI, Ornella** ; CERDATO (ARKEMA), Route du Rilsan, BP 19, 27470 SERQUIGNY (FR). **DURAND, Jean-Charles** ; CERDATO (ARKEMA), Route du Rilsan, BP 19, 27470 SERQUIGNY (FR).

(74) Mandataire : **KLING, Simone** ; ARKEMA FRANCE, 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), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: FLAME RETARDANT POLYAMIDES AND COPOLYAMIDES FOR 3D PRINTING

(54) Titre : POLYAMIDES ET COPOLYAMIDES IGNIFUGES POUR IMPRESSION 3D

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing flame retardant parts by means of powder bed fusion, wherein the powder comprises at least one polyamide and at least one flame retardant agent in the form of a cyclic phosphonate ester.

(57) Abrégé : Procédé de préparation de pièces ignifugées par fusion sur lit de poudre, dans lequel la poudre comprend au moins un polyamide et au moins un agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique.



WO 2020/188220 A1

DESCRIPTION

TITRE DE L'INVENTION : POLYAMIDES ET COPOLYAMIDES IGNIFUGES POUR IMPRESSION

3D

5 Objet de l'invention

La présente invention concerne un procédé de préparation de pièces ignifugées par fusion sur lit de poudre, dans lequel la poudre comprend au moins un polyamide et/ou copolyamide et au moins un agent retardateur de flamme, ainsi que la poudre correspondante.

10

Arrière-plan technique

Les principaux défis industriels pour l'élaboration de poudres de polyamides ou de copolyamides ignifugées et pouvant être mises en œuvre par toute technologie de fusion sur lit de poudre, notamment couche par couche pour une fabrication

15

additive, peuvent se résumer en quatre points, à savoir :

- (i) atteindre le niveau de résistance au feu requis à moindre coût ;
- (ii) se placer dans le cadre d'un développement durable, notamment avec des additifs retardateur de flamme respectueux de l'environnement ;
- (iii) conserver, au maximum, les propriétés mécaniques du polyamide ; et
- (iv) obtenir une bonne mise en œuvre de ces matériaux dans les machines 3D.

20

L'ignifugation des polymères est classiquement apportée par la dispersion de charges minérales ou des additifs retardateurs de flamme, notamment à base de composés halogénés.

25

Toutefois, la plupart de ces composés utilisés, pourtant très efficaces, est soumise à diverses réglementations, limitant voire interdisant à terme leur utilisation du fait d'impacts environnementaux néfastes ou de leur toxicité.

Dans ce contexte, de nouveaux systèmes non-halogénés ont été développés tels les composés à base de phosphore, d'azote ou de composés inorganiques.

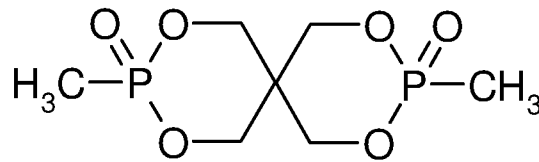
30

Ainsi, la demande de brevet US 2010/0324190 décrit elle une poudre comprenant du polyamide 12 et un additif retardateur de flamme de type polyphosphate d'ammonium ainsi que son utilisation en impression 3D. Toutefois, le polyphosphate d'ammonium est responsable d'une reprise en eau importante des pièces qui le contiennent ce qui nuit à leur stabilité dimensionnelle en cas de variation du taux d'humidité.

Afin de satisfaire les besoins en poudres de polyamides ignifugées, il reste donc nécessaire de trouver d'autres alternatives à ces additifs retardateurs de flamme.

Résumé de l'invention

- 5 La présente invention découle de la mise en évidence inattendue, par les inventeurs, que l'ajout à une poudre pour impression 3D d'un agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique de formule (III) suivante :



(III)

- 10 permettait l'obtention de pièces de bonne qualité en impression 3D tout en leur conférant une ignifugation équivalente ou supérieure à celle obtenue selon l'état de la technique.

Il a été observé que le mélange d'une poudre pour impression 3D et l'agent retardateur de flamme de l'invention permet d'obtenir de pièces ignifugées bien
15 frittées qui ne présentent pas de problème de coalescence, et ainsi garantissant de bonnes propriétés mécaniques.

- La présente invention concerne un procédé de préparation de pièces ignifugées par fusion sur lit de poudre, dans lequel la poudre comprend au moins un polyamide et/ou copolyamide et au moins un agent retardateur de flamme de type ester de
20 phosphonate cyclique.

La présente invention concerne également une poudre destinée à la préparation de pièces ignifugées par fusion sur lit de poudre, comprenant au moins un polyamide et/ou copolyamide et au moins un agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique.

- 25 La présente invention concerne également l'utilisation d'une poudre comprenant au moins un polyamide et/ou copolyamide et au moins un agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique dans un procédé de fusion sur lit de poudre, en particulier un procédé d'impression 3D, plus particulièrement par frittage laser ou infra-rouge, pour produire une pièce ignifugée.

- 30 La présente invention concerne également un procédé de préparation d'une poudre telle que définie ci-dessus, comprenant le mélange d'au moins un polyamide et/ou

copolyamide et d'au moins un agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique.

Description détaillée de l'invention

5

Fusion sur lit de poudre

Comme on l'entend ici un procédé par fusion sur lit de poudre est un procédé de fabrication additive dans lequel un objet ou une pièce est obtenu par la fusion sélective de certaines zones d'un lit de poudre selon l'invention.

10 De préférence, le procédé selon l'invention est un procédé d'impression 3D et la poudre est une poudre pour impression 3D. Plus préférablement le procédé selon l'invention est un procédé d'impression 3D par frittage laser ou infra-rouge de la poudre.

Par « impression 3D » ou « fabrication additive » au sens de l'invention, on entend tout
15 procédé de fabrication de pièces en volume par ajout ou agglomération de poudre, couche par couche. L'agglomération de poudres par fusion (ci-après « frittage ») est provoquée par un rayonnement, tel que par exemple un faisceau laser (*laser sintering*), un rayonnement infra-rouge, un rayonnement UV, ou toute source de rayonnement électromagnétique permettant de faire fondre la poudre couche par
20 couche pour fabriquer des objets tridimensionnels. La technologie de fabrication d'objets couche par couche est décrite notamment dans la demande de brevet WO2009138692 (pages 1 à 3).

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

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

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
10 souvent au procédé *laser sintering*, ce qui est écrit pour le *laser sintering* est bien entendu valable pour les autres procédés de frittage.

Dans les procédés de frittage, il est recommandé d'utiliser un polyamide dont l'écart entre la température de fusion de première chauffe T_{f1} et la température de cristallisation T_c est le plus grand possible pour éviter les phénomènes de déformation,
15 et dont l'enthalpie de fusion ΔH_f est la plus élevée possible pour obtenir une bonne définition géométrique des pièces fabriquées. Cela permet d'accroître la fenêtre de travail avec la poudre polyamide et de rendre sa mise en œuvre dans un procédé de frittage beaucoup plus aisée. Des procédés d'obtention de telles poudres sont notamment décrits dans les documents FR2867190, FR2873380, et FR2930555. De
20 préférence, l'écart $T_{f1}-T_c$ des poudres PA utilisées en frittage est compris dans la gamme de 30°C à 50°C.

Pour les procédés de frittage, tels que *laser sintering*, on privilégie également l'utilisation de poudre de polyamide avec les propriétés suivantes :

La masse moléculaire de la poudre à l'état solide est de préférence suffisamment
25 faible, c'est-à-dire de viscosité inhérente en solution inférieure à 3, à la fois pour que la fusion des grains ne nécessite pas trop d'énergie et pour que la coalescence inter-grains soit suffisante lors du passage du rayonnement de façon à obtenir un objet le moins poreux possible, avec de bonnes propriétés mécaniques. La viscosité inhérente est mesurée en adaptant la norme ISO 307 :2007 (température de mesure à 20°C au
30 lieu de 25°C) à l'aide d'un tube Ubbelohde ; la mesure est réalisée à 20°C sur un échantillon de 75 mg à la concentration de 0,5 % (m/m) dans du m-crésol. La viscosité inhérente est exprimée en $(g/100 g)^{-1}$ et est calculée selon la formule suivante :

Viscosité inhérente = $\ln(t_s/t_0) \times 1/C$, avec $C = m/p \times 100$,

dans laquelle t_s est le temps d'écoulement de la solution, t_0 est le temps d'écoulement du solvant, m est la masse de l'échantillon dont la viscosité est déterminée et p est la masse du solvant.

5

Polyamide et copolyamide

On entend par « polyamide » au sens de l'invention les produits de condensation :

- d'un ou plusieurs aminoacides, tels les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque d'un ou plusieurs lactames tels que caprolactame, oenantholactame et lauryllactame ;

10

- d'un ou plusieurs sels ou mélanges de diamines telles l'hexaméthylènediamine, la décanediamine, la dodécaméthylènediamine, la métaxylylènediamine, le bis-p aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine avec des diacides tels que les acides isophtalique, téréphtalique, adipique, azélaïque, subérique, sébacique et dodécanedicarboxylique. A titre d'exemple de polyamide on peut citer

15

le PA 6, le PA 66, le PA 610, le PA 612, le PA 1010, le PA 1012, le PA 11 et le PA 12.

A titre de copolyamide selon l'invention, on peut citer les copolyamides résultant de la condensation d'au moins deux monomères différents, par exemple d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques différents ou de deux lactames différents ou d'un lactame et d'un acide alpha oméga aminocarboxylique de

20 nombre de carbone différents. On peut encore citer les copolyamides résultant de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un acide dicarboxylique. On peut encore citer les copolyamides résultant de la condensation d'une diamine aliphatique avec un diacide carboxylique aliphatique et au moins un autre monomère choisi

25 parmi les diamines aliphatiques différentes de la précédente et les diacides aliphatiques différents du précédent. A titre d'exemples de copolyamides, on peut citer des copolymères de caprolactame et de lauryllactame (PA 6/12), des copolymères de caprolactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/66), des copolymères de caprolactame, de lauryl lactame, d'acide adipique et

30 d'hexaméthylène diamine (PA 6/12/66), des copolymères de caprolactame, de lauryllactame, d'acide amino 11 undécanoïque, d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine (PA 6/69/11/12), des copolymères de caprolactame, de lauryllactame, d'acide amino 11 undécanoïque, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/66/11/12), des copolymères de lauryllactame,

d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine (PA 69/12), des copolymères d'acide amino 11 undécanoïque, d'acide téréphtalique et de décaméthylène diamine (PA 11/10T).

La norme NF EN ISO 1874-1 : 2011 définit une nomenclature des polyamides. Le terme « monomère » dans la présente description des poudres à base de polyamides doit être pris au sens d' « unité répétitive ». Le cas où une unité répétitive du polyamide est constituée de l'association d'un diacide avec une diamine est particulier. On considère que c'est l'association d'une diamine et d'un diacide, c'est-à-dire le couple « diaminediacide », dit aussi « XY », en quantité équimolaire qui correspond au monomère. Ceci s'explique par le fait qu'individuellement, le diacide ou la diamine n'est qu'une unité structurale, qui ne suffit pas à elle seule à former un polymère.

A titre d'exemple de diamine X, on peut citer les diamines aliphatiques ayant de 6 à 18 atomes, la diamine X pouvant être aussi aryle et/ou cyclique saturée. A titre d'exemples on peut citer l'hexaméthylènediamine, la pipérazine, la tetraméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la décaméthylène diamine, la dodécaméthylène diamine, le 1,5 diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, les polyols diamine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyl pentaméthylènediamine (MPDM), la bis(aminocyclohexyl) méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM), la méthaxylènediamine, le bis-p aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine.

A titre d'exemple de diacide (ou acide dicarboxylique) Y, on peut citer les acides ayant entre 4 et 36 atomes de carbone. On peut citer par exemple, l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide isophtalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphtalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide sulfo-isophtalique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés) et l'acide dodécanedioïque $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$.

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

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

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

De préférence, la poudre comprenant un polyamide et/ou copolyamide de l'invention comprend au moins un polyamide et/ou copolyamide choisi parmi les polyamides et copolyamides comprenant au moins un des monomères XY ou Z suivants : 46, 4T, 56, 59, 510, 512, 513, 514, 516, 518, 536, 6, 69, 610, 612, 613, 614, 616, 618, 636, 6T, 9, 109, 1010, 1012, 1013, 1014, 1016, 1018, 1036, 10T, 11, 12, 129, 1210, 1212, 1213, 1214, 1216, 1218, 1236, 12T, MXD6, MXD10, MXD12, MXD14, et leurs mélanges ; en particulier choisi parmi le PA 11, le PA 12, le PA 1010, le PA 6, le PA 6/10, le PA 6/12, le PA 10/12, le PA 11/1010, et leurs mélanges.

Le polyamide et/ou copolyamide selon l'invention peut être un mélange de polyamides et/ou copolyamides. A titre de mélange on peut citer des mélanges de polyamides/copolyamides aliphatiques et de polyamides/copolyamides semi-aromatiques et des mélanges de polyamides aliphatiques et de polyamides cycloaliphatiques.

Le polyamide et/ou copolyamide selon l'invention peut être un copolymère à blocs polyamide, notamment un copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther.

Les copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres:

- 1) Séquences polyamides à bouts de chaînes diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.
- 2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylènes alpha-oméga dihydroxylées aliphatiques appelées polyétherdiols.
- 3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides. On utilise avantageusement ces copolymères.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques, de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

Le polyéther peut être par exemple un polytétraméthylène glycol (PTMG). Ce dernier est aussi appelé polytétrahydrofurane (PTHF).

La masse molaire en nombre des séquences polyamides est comprise entre 300 et 15000 et de préférence entre 600 et 5 000 g/mol. La masse molaire des séquences polyéther est comprise entre 100 et 6 000 et de préférence entre 200 et 3 000 g/mol.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs repartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamides.

Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, un lactame (ou un alpha-omega amino acide) et un diacide limiteur de chaîne en présence d'eau. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont repartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

Les blocs polyétherdiol sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. Ils peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique.

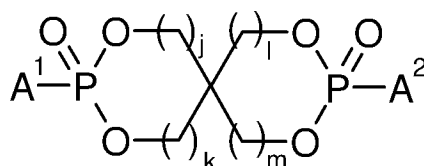
Le rapport de la quantité de copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther sur la quantité de polyamide est avantageusement compris entre 1/99 et 15/85 en poids.

De préférence, le polyamide et/ou copolyamide selon l'invention est sélectionné dans le groupe constitué du polyamide 6 (PA6), du polyamide 66 (PA66), du polyamide 610 (PA 610), du polyamide 612 (PA 612), du polyamide 11 (PA11) et du polyamide 12 (PA12).

Plus préférablement, le polyamide et/ou copolyamide selon l'invention est le PA11.

Agent retardateur de flamme

De préférence l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique est de formule générale (I) :



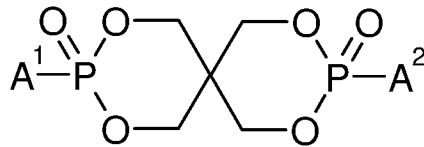
(I)

dans laquelle :

j, k, l et m, identiques ou différents, représentent un entier de 1 à 3 ;

A¹ et A², identiques ou différents, représentent un groupement alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupement aryle de 5 à 7 atomes de carbone.

- 5 Plus préférablement, l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique est de formule générale (II) :

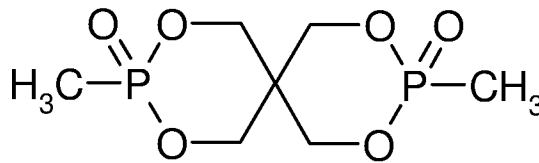


(II)

dans laquelle A¹ et A², identiques ou différents, représentent un groupement alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupement aryle de 5 à 7 atomes de carbone.

10

Encore plus préférablement, l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique est de formule (III) suivante :



(III)

15

Généralement, l'agent retardateur de flamme est une poudre, qui a typiquement un diamètre médian en volume D50 compris dans la gamme de 1 à 40 µm, de préférence de 5 à 30 µm.

Poudre

- 20 La poudre selon l'invention a typiquement un diamètre médian en volume D50 compris dans la gamme de 5 à 200 µm.

Selon un mode de réalisation, la poudre a un diamètre médian en volume D50 compris dans la gamme de 10 à 150 µm, de préférence de 20 à 100 µm, de 25 à 80 µm.

- 25 Le diamètre médian en volume (D50) des particules de poudre est mesuré selon la norme ISO 9276 -parties 1 à 6 : « Représentation de données obtenues par analyse granulométrique ».

La poudre peut notamment être obtenue en mélangeant l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique l'au moins un polyamide et/ou copolyamide. Toute méthode connue de l'homme du métier peut être utilisée.

5 A titre d'exemple, on peut citer : l'ajout l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique lors de la synthèse du polyamide et/ou copolyamide, notamment en début ou en fin de synthèse ; le mélange par compoundage ; l'ajout de l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique lors d'une quelconque étape d'un procédé de fabrication de poudre à partir dudit polyamide, notamment par dissolution-précipitation de polyamide dans un solvant contenant
10 l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique, par exemple dispersé ou dissous dans le solvant ; ou par mélange à sec (*dry blend*) avec la poudre. De préférence, le procédé de préparation de la poudre selon l'invention est réalisé par un mélange à sec de l'agent retardateur de flamme et l'au moins un polyamide et/ou copolyamide.

15 Pour réaliser le mélange à sec, on peut utiliser un mélangeur connu de l'homme du métier, par exemple un mélangeur Henschel, MAGIMIX, ou LOEDIGE. Le mélange est avantageusement réalisé à température ambiante. La vitesse de rotation peut être aisément ajustée.

Les poudres peuvent être éventuellement tamisées après le mélange.

20 Ceci constitue un aspect intéressant de l'invention, à savoir, l'agent retardateur de flamme sous forme de poudre est très facile à disperser dans une poudre de polyamide à l'aide d'un simple mélangeur du type précité.

De préférence, la poudre comprend de 5 à 40% en masse, de préférence de 5 à 35% en masse, plus préférablement de 5 à 30% en masse, de préférence de 5 à 25% en
25 masse, par rapport à la masse totale de la poudre, de l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique.

De préférence, la poudre comprend au moins 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% ou 95% en masse de polyamide et/ou copolyamide par rapport à la masse totale de la poudre. De préférence également, la poudre comprend au plus 95%, 90%, 80%, 70%,
30 60%, 50% en masse de polyamide et/ou copolyamide par rapport à la masse totale de la poudre.

La poudre peut également comprendre au moins un autre polymère. A titre d'exemple de cet autre polymère on peut citer les polyoléfines, les polyesters, le polycarbonate, le PPO (abréviation de polyphénylène oxide), le PPS (abréviation de

polyphénylène sulfide), les élastomères. Dans un mode de réalisation particulier de l'invention la poudre selon l'invention ne comprend pas d'autre polymère que le polyamide et/ou copolyamide selon l'invention.

De préférence, la poudre selon l'invention comprend au moins un autre additif, notamment sélectionné dans le groupe constitué d'un synergisant de l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique, d'un pigment, d'un colorant, d'un plastifiant, d'un antioxydant, d'un agent de coulabilité, et d'un agent d'absorption des UV.

De préférence, le synergisant de l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique est sélectionné dans le groupe constitué du diéthylphosphinate d'aluminium (DEPAL), du cyanurate de mélamine, du pyrophosphate, du phosphore rouge, des phosphates, du polyphosphate de mélamine, et du polyphosphate d'ammonium.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la poudre selon l'invention ne comprend pas de synergisant de l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique.

Il a été observé que la poudre de la présente invention présente une bonne recyclabilité, notamment lorsqu'elle est préparée par un procédé de mélange à sec. Ainsi, l'invention permet de recycler la poudre non transformée en pièce suite à une impression 3D, à savoir, réutiliser la poudre non transformée dans un procédé d'impression 3D ultérieur pour obtenir des objets ignifugés aux propriétés mécaniques et propriétés ignifugeantes reproductibles.

Selon un aspect, l'invention concerne un procédé de préparation de pièces ignifugées par fusion sur lit de poudre, en particulier par impression 3D, plus particulièrement par impression 3D par frittage laser, en utilisant une poudre recyclée telle que définie ci-dessus.

Pièce ignifugée

La pièce ignifugée selon l'invention peut être de tout type susceptible d'être produite par fusion sur lit de poudre, en particulier par impression 3D, plus particulièrement par impression 3D par frittage laser.

Avantageusement, la poudre selon l'invention est telle qu'elle permet l'obtention de pièces classées V-2, plus avantageusement V-1 et encore plus avantageusement V-0 selon les normes UL 94 V et IEC 60695-11-10, notamment décrites dans les exemples.

Description des figures

La Figure 1 est une photographie d'une pièce obtenue par impression 3D à partir d'une poudre selon l'invention.

5

La Figure 2 est une photographie d'une pièce obtenue par impression 3D à partir d'une poudre comparative.

L'invention sera davantage explicitée, de manière non limitative, à l'aide des exemples et figures qui suivent.

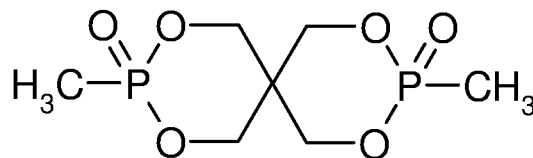
10

Exemple

Exemple 1

Une poudre selon l'invention est réalisée en mélangeant à sec (« dry blend », à l'aide d'un mélangeur Henschel) 83% en masse par rapport à la masse totale de la poudre de polyamide 11 (Rilsan Invent Natural (RIN), Arkema) et 17% en masse par rapport à la masse totale de la poudre d'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique de formule (III) suivante :

20



(III) (Aflammit® PCO 910, Thor)

Une poudre comparative est réalisée qui comprend 80% en masse par rapport à la masse totale de la poudre de polyamide 11 (Rilsan Invent Natural (RIN), Arkema) et 20% en masse par rapport à la masse totale de la poudre d'agent retardateur de flamme de type mélamine polyphosphate (Melapur™ 200, BASF).

25

Les poudres sont utilisées pour alimenter une imprimante 3D Formiga® P 100 (Eos) et pour imprimer une pièce de type barreau ayant les dimensions suivantes : longueur 127 mm, largeur 12,7 mm et épaisseur 2,5 mm.

30

Des photographies des pièces obtenues sont présentées dans la **Figure 1** (poudre selon l'invention) et dans la **Figure 2** (poudre comparative).

On observe qu'alors que la poudre selon l'invention permet d'obtenir une pièce
5 parfaitement lisse, la pièce obtenue avec la poudre comparative présente des problèmes de coalescence. La poudre comparative est donc impropre à une utilisation pour une impression 3D.

Exemple 2

10 Des essais ont été réalisés avec un agent retardateur de flamme commercial Technirez® FR-001, présentant un aspect liquide visqueux, qui a la même molécule que l'agent retardateur de flamme Antiblaze 1045®.

Essai 1 : L'agent retardateur de flamme Technirez® FR-001 a été introduit dans la poudre de polyamide au moyen d'un mélangeur Henschel.

15 On obtient une poudre très floconneuse. Il est impossible de l'utiliser dans la machine d'impression 3D, i.e. le frittage de pièce n'a pu être réalisé.

Essai 2 : On chauffe préalablement l'agent retardateur de flamme Technirez® FR-001 à 70°C avant de l'introduire, dans un mélangeur Henschel avec la poudre de polyamide sous agitation.

20 On obtient une poudre très floconneuse. Il est impossible de l'utiliser dans la machine d'impression 3D, i.e. le frittage de pièce n'a pu être réalisé.

Exemple 3

La pièce obtenue à partir de la poudre selon l'invention telle que définie dans
25 l'exemple 1 a été testée selon la norme UL 94V.

Brièvement, selon cette norme, la longueur de l'échantillon est de 127 mm et sa largeur de 12,7 mm. Son épaisseur ne doit pas excéder 12,7mm. L'échantillon est fixé
30 à 1/4 de son extrémité supérieure en position verticale. Un filet métallique recouvert de coton chirurgical est placé à 305 mm sous l'échantillon. Le brûleur est réglé pour former une flamme bleue de 19 mm qui monte en température de 100 à 700°C en 44 ± 2 secondes. Cette flamme est dirigée de dessous sur le bord inférieur de l'échantillon plastique à une distance de 9,5 mm. Elle est appliquée pendant 10 secondes, puis retirée. Le temps de combustion de l'échantillon est mesuré. Dès que la combustion

s'arrête, on réapplique la flamme pendant 10 secondes. Aussitôt retirée, on mesure de nouveau le temps de combustion et d'incandescence. Le test complet est pratiqué sur cinq échantillons.

- 5 Le matériau testé est classé UL 94 V-O si:
- A) Aucun des cinq échantillons ne brûle plus de 10 secondes après que la flamme du brûleur ait été retirée.
 - B) Le temps de combustion totale sur les 10 tests ne dépasse pas 50 secondes.
 - C) Aucun des échantillons testés ne brûle, soit avec une flamme, soit par
- 10 incandescence, jusqu'à la mâchoire de maintien.
- D) Aucune goutte incandescente, pouvant enflammer le coton placé au-dessous, ne tombe d'aucun échantillon.
 - E) Aucun échantillon ne présente un temps d'incandescence dépassant 30 secondes.
- 15 Le matériau testé est classé UL 94 V-1 si:
- A) Aucun des cinq échantillons ne brûle plus de 30 secondes après que la flamme du brûleur ait été retirée.
 - B) Le temps de combustion totale sur les 10 tests ne dépasse pas 250 secondes.
 - C) Aucun des échantillons testés ne brûle, soit avec une flamme, soit par
- 20 incandescence, jusqu'à la mâchoire de maintien.
- D) Aucune goutte incandescente, pouvant enflammer le coton placé au-dessous, ne tombe d'aucun échantillon.
 - E) Aucun échantillon ne présente un temps d'incandescence dépassant 60 secondes.
- 25 Le matériau testé est classé UL 94 V-2 si:
- A) Aucun des cinq échantillons ne brûle plus de 30 secondes après que la flamme du brûleur ait été retirée.
 - B) Le temps de combustion totale sur les 10 tests ne dépasse pas 250 secondes.
 - C) Aucun des échantillons testés ne brûle, soit avec une flamme, soit par
- 30 incandescence, jusqu'à la mâchoire de maintien.
- D) Quelques fragments peuvent se détacher de l'échantillon testé, brûlant temporairement, et dont certains peuvent enflammer le coton placé au-dessous.
 - E) Aucun échantillon ne présente un temps d'incandescence dépassant 60 secondes.

Résultats de tests selon la norme UL 94V: La pièce selon l'invention est classée V-0 selon la norme UL 94 mesurée avec une épaisseur de 1,3 mm sur les échantillons

5 Par comparaison, une pièce de mêmes dimension obtenue avec la poudre FR-106 (Advanced Laser Materials, ALM) de polyamide ignifugée pour impression 3D à base de PA11 (PA D80-ST, ALM) et comprenant un agent retardateur de flamme de type polyacrylate bromé (FR-1025, ALM) a été testée et est classée V-2 selon la norme UL 94, mesurée avec une épaisseur de 2,5 mm sur les échantillons.

10 Le mélange selon l'invention est adapté à l'obtention de pièces de bonne qualité en impression 3D tout en leur conférant une ignifugation équivalente ou supérieure à celle obtenue selon l'état de la technique.

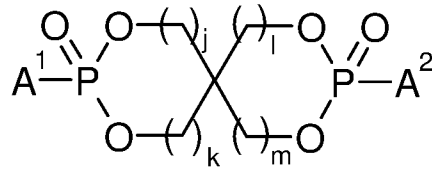
Exemple 4

15 En outre, les propriétés mécaniques de contraintes maximales et d'allongement à la rupture des pièces obtenues à l'aide de la poudre selon l'invention sont équivalentes à celles de pièces obtenues avec la poudre FR-106 comparative comprenant un agent retardateur de flamme halogéné. On note même une amélioration du module de Young mesuré selon la norme ISO 527-2: 2012-1A, avec environ 2000 MPa pour les
20 pièces de l'invention contre 1750 pour les pièces obtenues avec la poudre FR-106 comparative.

La présente invention fournit ainsi une poudre sans additifs halogénés, facile à
25 préparer et à utiliser dans les machines 3D, permettant de fabriquer une pièce ayant une meilleure propriété ignifugeante tout en conservant les propriétés mécaniques.

REVENDICATIONS

[Revendication 1] Procédé de préparation de pièces ignifugées par fusion sur lit de
 5 poudre, dans lequel la poudre comprend au moins un polyamide et/ou copolyamide
 et au moins un agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique,
 dans lequel l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique
 est de formule générale (I) :



10 (I)

dans laquelle :

j, k, l et m, identiques ou différents, représentent un entier de 1 à 3 ;

A¹ et A², identiques ou différents, représentent un groupement alkyle de 1 à 4 atomes
 de carbone ou un groupement aryle de 5 à 7 atomes de carbone.

15

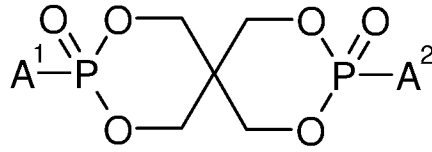
[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le procédé est un
 procédé d'impression 3D et la poudre est une poudre pour impression 3D.

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le procédé est
 20 un procédé d'impression 3D par frittage laser de la poudre.

[Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le
 polyamide est sélectionné dans le groupe constitué du polyamide 6 (PA6), du
 polyamide 66 (PA66), du polyamide 610 (PA 610), du polyamide 612 (PA 612), du
 25 polyamide 11 (PA11) et du polyamide 12 (PA12).

[Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le
 polyamide est le PA11.

[Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique est de formule générale (II) :

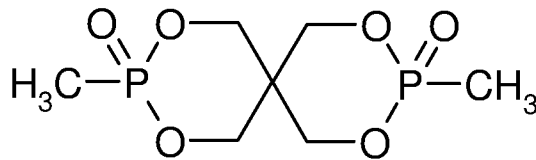


5

(II)

dans laquelle A¹ et A², identiques ou différents, représentent un groupement alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupement aryle de 5 à 7 atomes de carbone.

[Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique est de formule (III) suivante :



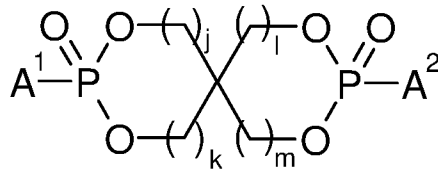
(III)

[Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel la poudre comprend de 5 à 40% en masse, de préférence de 5 à 25% en masse, par rapport à la masse totale de la poudre, de l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique.

[Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel la poudre comprend au moins 50% en masse de polyamide et/ou copolyamide par rapport à la masse totale de la poudre.

[Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel la poudre comprend au moins un autre additif, notamment sélectionné dans le groupe constitué d'un synergisant de l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique, d'un pigment, d'un colorant, d'un plastifiant, d'un antioxydant, d'un agent de coulabilité, et d'un agent d'absorption des UV.

[Revendication 11] Poudre destinée à la préparation de pièces ignifugées par fusion sur lit de poudre, comprenant au moins un polyamide et/ou copolyamide, notamment tel que défini dans la revendication 4 ou 5, et au moins un agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique, dans lequel l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique est de formule générale (I) :



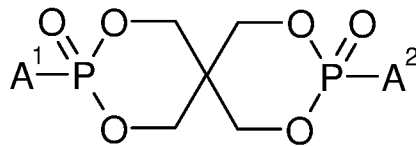
(I)

dans laquelle :

- 10 j, k, l et m, identiques ou différents, représentent un entier de 1 à 3 ;
 A¹ et A², identiques ou différents, représentent un groupement alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupement aryle de 5 à 7 atomes de carbone.

15 [Revendication 12] Poudre selon la revendication 11, destinée à un procédé d'impression 3D, plus particulièrement par frittage laser.

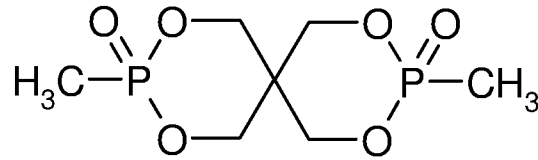
[Revendication 13] Poudre selon la revendication 11 ou 12, dans laquelle l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique est de formule générale (II) :



(II)

20 dans laquelle A¹ et A², identiques ou différents, représentent un groupement alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupement aryle de 5 à 7 atomes de carbone, et de préférence l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique est de formule (III) suivante :

25



(III)

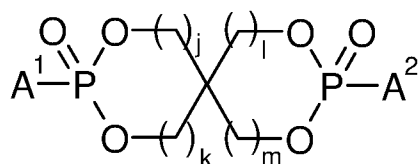
[Revendication 14] Poudre selon l'une des revendications 11 à 13, dans laquelle la
 5 poudre comprend de 5 à 40% en masse, de préférence de 5 à 25% en masse, par rapport à la masse totale de la poudre, de l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique.

[Revendication 15] Poudre selon l'une des revendications 11 à 14, dans laquelle la
 10 poudre comprend au moins 50% en masse de polyamide et/ou copolyamide par rapport à la masse totale de la poudre.

[Revendication 16] Poudre selon l'une des revendications 11 à 15, dans laquelle la
 15 poudre comprend au moins un autre additif, notamment sélectionné dans le groupe constitué d'un synergisant de l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique, d'un pigment, d'un colorant, d'un plastifiant, d'un antioxydant, d'un agent de coulabilité, et d'un agent d'absorption des UV.

[Revendication 17] Utilisation d'une poudre telle que définie dans l'une des
 20 revendications 11 à 16, dans un procédé de fusion sur lit de poudre, en particulier un procédé d'impression 3D, plus particulièrement par frittage laser, pour produire une pièce ignifugée.

[Revendication 18] Procédé de préparation d'une poudre telle que définie dans l'une
 25 des revendications 11 à 16, comprenant le mélange d'au moins un polyamide et/ou copolyamide et d'au moins un agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique, dans lequel l'agent retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique est de formule générale (I) :



(I)

dans laquelle :

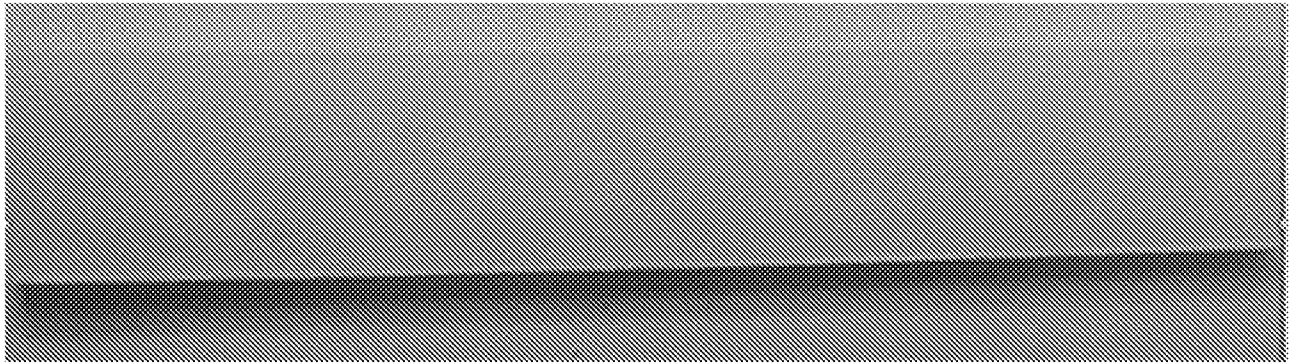
j, k, l et m, identiques ou différents, représentent un entier de 1 à 3 ;

A¹ et A², identiques ou différents, représentent un groupement alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupement aryle de 5 à 7 atomes de carbone.

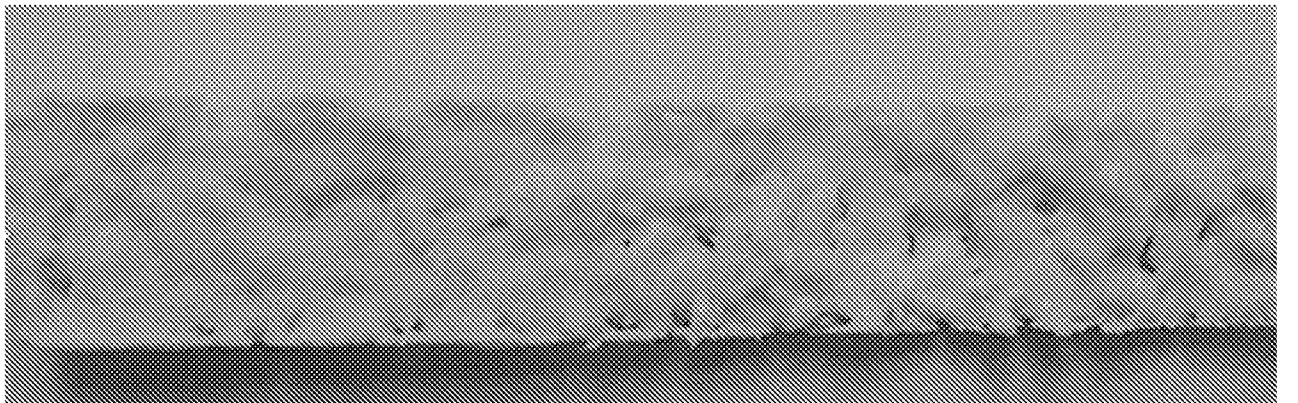
5

[Revendication 19] Procédé selon la revendication 18, dans lequel, le mélange est réalisé par un mélange à sec.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2020/050581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B29C 64/153</i> (2017.01)i; <i>B29C 64/314</i> (2017.01)i; <i>B33Y 70/00</i> (2020.01)i; <i>C08K 5/5357</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/00</i> (2006.01)i		
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) B33Y; B29C; C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2005027047 A1 (MONSHEIMER SYLVIA [DE] ET AL) 03 February 2005 (2005-02-03) claims 1, 3, 8, 12, 16; examples 6,7	1-19
Y	US 2012115996 A1 (BUTZ VOLKER [DE]) 10 May 2012 (2012-05-10) claims 1-4	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 08 July 2020		Date of mailing of the international search report 16 July 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 Lohner, Pierre Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2020/050581

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2005027047	A1	03 February 2005	CA	2475757	A1	29 January 2005
				CN	1590434	A	09 March 2005
				DE	10334497	A1	24 February 2005
				EP	1505111	A1	09 February 2005
				ES	2391270	T3	22 November 2012
				JP	5144874	B2	13 February 2013
				JP	2005048187	A	24 February 2005
				KR	20050013964	A	05 February 2005
				MX	PA04007120	A	03 February 2005
				SG	128458	A1	30 January 2007
				TW	1297703	B	11 June 2008
				US	2005027047	A1	03 February 2005
				US	2012115996	A1	10 May 2012
EP	2443192	A1	25 April 2012				
US	2012115996	A1	10 May 2012				
WO	2010146033	A1	23 December 2010				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2020/050581

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B29C64/153 B29C64/314 B33Y70/00 C08K5/5357 C08K5/00 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) B33Y B29C C08K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, 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
Y	US 2005/027047 A1 (MONSHEIMER SYLVIA [DE] ET AL) 3 février 2005 (2005-02-03) revendications 1, 3, 8, 12, 16; exemples 6,7 -----	1-19
Y	US 2012/115996 A1 (BUTZ VOLKER [DE]) 10 mai 2012 (2012-05-10) revendications 1-4 -----	1-19
<input 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 8 juillet 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 16/07/2020
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 Lohner, Pierre

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2020/050581

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2005027047 A1	03-02-2005	CA 2475757 A1	29-01-2005
		CN 1590434 A	09-03-2005
		DE 10334497 A1	24-02-2005
		EP 1505111 A1	09-02-2005
		ES 2391270 T3	22-11-2012
		JP 5144874 B2	13-02-2013
		JP 2005048187 A	24-02-2005
		KR 20050013964 A	05-02-2005
		MX PA04007120 A	03-02-2005
		SG 128458 A1	30-01-2007
		TW I297703 B	11-06-2008
		US 2005027047 A1	03-02-2005
		US 2012115996 A1	10-05-2012
EP 2443192 A1	25-04-2012		
US 2012115996 A1	10-05-2012		
WO 2010146033 A1	23-12-2010		