



CONFÉDÉRATION SUISSE  
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **717 783 B1**

(51) Int. Cl.: **B29C** **64/12** (2017.01)  
**H04R** **25/00** (2006.01)  
**C08K** **5/00** (2006.01)

**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 000089/2022

(22) Date de dépôt: 15.07.2020

(43) Demande publiée: 21.01.2021

(30) Priorité: 15.07.2019 GB 1910106.2

(24) Brevet délivré: 29.09.2023

(45) Fascicule du brevet publié: 29.09.2023

(73) Titulaire(s):  
JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY,  
5th Floor 25 Farringdon Street  
London EC4A 4AB (GB)

(72) Inventeur(s):  
Gina Mercier, Wicklow, A63 VR94 (IE)  
Jonathan Edgar, Cleveland TS23 1LB, GB (GB)  
Michele Marigo, Cleveland TS23 1LB, GB (GB)

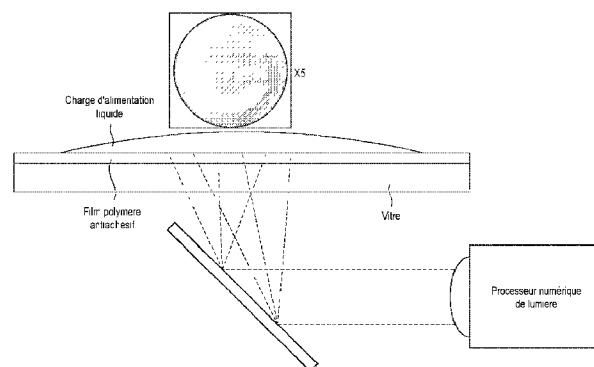
(74) Mandataire:  
BOVARD AG Patent- und Markenanwälte,  
Optingenstrasse 16  
3013 Bern (CH)

(86) Demande internationale:  
PCT/GB 2020/051698

(87) Publication internationale:  
WO 2021/009508

(54) **Procédé de fabrication additive d'un objet comprenant un agent amérissant.**

(57) La présente invention concerne des procédés de fabrication additive pour produire un objet polymérisé tridimensionnel durci, notamment une coque pour une prothèse auditive intra-auriculaire, ou un objet modifié à l'aide d'un polymère durci sur l'objet, ou une partie de celui-ci. Un agent amérissant est réparti au sein du polymère durci.



## Description

**[0001]** La présente invention concerne la fabrication d'objets tridimensionnels par des techniques de fabrication additive par polymérisation, et les objets tridimensionnels produits selon les techniques d'ALM par polymérisation.

**[0002]** La fabrication additive (ALM) est une technique selon laquelle des couches bidimensionnelles de matériaux en poudre ou liquides sont disposées successivement et fusionnées ou liées ensemble pour former des objets solides tridimensionnels. La technique a été développée pour la fabrication de composants métalliques, céramiques et polymères pour une utilisation dans des applications aérospatiales et médicales.

**[0003]** La fabrication additive par photopolymérisation en cuve (VP-ALM) utilise une charge d'alimentation liquide photo-durcissable pour former des objets solides tridimensionnels. La charge d'alimentation est exposée à une source de lumière de manière contrôlée pour construire l'objet solidifié en coupes bidimensionnelles. La source de lumière peut être un laser qui balaye la couche d'exposition ou une image projetée qui éclaire la totalité de la couche en une seule exposition. La transition entre les couches peut être discrète ou continue selon l'architecture de la machine VP-ALM.

**[0004]** Le benzoate de dénatonium est considéré comme étant la substance la plus amère connue et son goût est extraordinairement amer pour les personnes même à des niveaux de l'ordre de la partie par million (ppm). Des agents amérisants, y compris le benzoate de dénatonium, sont couramment utilisés pour empêcher l'ingestion de substances nocives par des êtres vulnérables, c'est-à-dire qui ne sont pas au fait des risques. En outre, les agents amérisants peuvent être appliqués pour prévenir les dommages causés à des équipements/infrastructures critiques par des nuisibles.

**[0005]** L'incorporation d'agents amérisants, tels que le benzoate de dénatonium, dans des liquides (par exemple, le lave-glace automobile, l'antigel et les détergents) est connue, de même que le revêtement d'agents amérisants sur l'extérieur d'objets solides (par exemple le gainage de câbles en plastique).

**[0006]** Le brevet US6468554 (Ted Ichino) décrit la dissolution de benzoate de dénatonium dans du polychlorure de vinyle souple fondu. Le matériau plastique fondu est extrudé coaxialement pour former une gaine cylindrique. Le document US6468554 ne divulgue pas un procédé de formation d'objets tridimensionnels avec des géométries complexes ni de procédés de fabrication additive.

**[0007]** Un objet de l'invention vise à fournir un objet tridimensionnel non comestible en utilisation normale, et qui présente un degré de sécurité élevé pour les personnes vulnérables. Dans certains modes de réalisation, l'objet tridimensionnel est répulsif pour les animaux.

**[0008]** Ainsi, l'invention concerne un procédé de fabrication additive pour produire un objet tridimensionnel, le procédé comprenant les étapes consistant à :

- (i) former une charge d'alimentation comprenant une résine liquide polymérisable et un agent amérisant ;
- (ii) exposer la charge d'alimentation à un faisceau de durcissement selon un motif prédéterminé pour former une couche de polymère durci ; et
- (iii) répéter l'étape (ii) couche après couche pour former un objet polymérisé tridimensionnel durci.

**[0009]** La majorité des pièces en polymère sont thermoformées c'est-à-dire en fondant le polymère et en le forçant/coulant dans un moule. Cette approche limite le potentiel d'ajout de l'agent amérisant, tel que le benzoate de dénatonium, qui commence à se décomposer à environ 160-180 °C. De nombreux polymères présentent des points de fusion proches ou supérieurs à cette température et donc au moins une partie de l'agent amérisant, tel que le benzoate de dénatonium, se décompose lors d'une exposition à la chaleur. Il en résulte que l'efficacité des propriétés amérisantes ou répulsives dans le produit sera limitée.

**[0010]** Le procédé ALM ne nécessitant pas de chauffage pour former des pièces solides en polymère, l'agent amérisant peut être mélangé dans la charge d'alimentation liquide pour toute résine appliquée à cette technologie. Dans un mode de réalisation, le procédé ALM est un durcissement par faisceau d'électrons. Dans un autre mode de réalisation, l'ALM est une ALM par photopolymérisation en cuve (VP-ALM).

**[0011]** Le „durcissement“ est le processus chimique de conversion d'un prépolymère ou d'un polymère en un polymère de masse molaire supérieure puis en un réseau. Le durcissement est obtenu par l'induction de réactions chimiques qui peuvent ou non nécessiter un mélange avec un agent durcisseur chimique (IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2e éd. (le „Gold Book“). Compilé par A. D. McNaught et A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Version XML corrigée en ligne : <http://goldbook.iupac.org> (2006-) créée par M. Nic, J. Jirat, B. Kosata ; mises à jour compilées par A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.)

**[0012]** Le faisceau de durcissement est un faisceau de particules et peut comprendre un rayonnement électromagnétique (lorsque le procédé ALM est la photopolymérisation) ou des faisceaux d'électrons (lorsque le procédé ALM est un durcissement par faisceau d'électrons).

**[0013]** Un durcissement par faisceau d'électrons fait intervenir la projection de faisceaux électroniques sur une résine liquide polymérisable. Contrairement à la photopolymérisation, le durcissement par faisceau d'électrons ne nécessite pas de photo-initiateur. Les faisceaux d'électrons peuvent être des faisceaux d'énergie élevée ou basse. Les faisceaux d'énergie élevée peuvent être divisés en plusieurs faisceaux d'énergie basse, généralement de la même énergie ou sensiblement la même énergie.

**[0014]** Des descriptions de processus de photopolymérisation et d'équipement peuvent être trouvées dans „Additive Manufacturing Technologies - Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing“ par Ian Gibson, David W. Rosen et Brent Stucker, 15 Spring (2010). La photopolymérisation fait intervenir le durcissement d'une résine liquide photodurcissable pour former des polymères réticulés chimiquement. La résine liquide polymérisable peut comprendre un mélange de monomères et d'oligomères multifonctionnels. Les oligomères sont typiquement des époxydes, des uréthanes, des polyéthers ou des polyesters, qui fournissent chacun des propriétés spécifiques au matériau obtenu. Chacun de ces oligomères est généralement fonctionnalisé par un acrylate. Le durcissement forme ce que l'on appelle un polymère réticulé. Souvent, la résine liquide photodurcissable contient un photo-initiateur. Les photo-initiateurs sont des composés qui, sous l'effet d'un rayonnement lumineux, se décomposent en espèces réactives qui activent la polymérisation de groupes fonctionnels spécifiques sur les oligomères. Il existe deux voies générales pour la photoinitiation : un radical libre et un radical ionique, l'un ou l'autre pouvant être utilisés.

**[0015]** Des résines liquides photodurcissables appropriées peuvent inclure des oligomères d'acrylate, qui peuvent être utilisés en combinaison avec un grand choix de monomères réactifs ou d'autres oligomères et photo-initiateurs. La résine liquide photodurcissable doit permettre une réticulation suffisante et doit idéalement être conçue pour avoir un rétrécissement volumique minimal lors de la polymérisation afin d'éviter une distorsion de l'objet 3D durci. Les monomères courants utilisés pour l'imagerie incluent des acrylates et méthacrylates multifonctionnels, souvent combinés avec un composant non polymère afin de réduire le rétrécissement volumique. Un mélange composite compétitif de résines époxydes avec photo-initiateurs cationiques est de plus en plus utilisé car son rétrécissement volumique lors de la polymérisation par ouverture de cycles est considérablement inférieur à celui des acrylates et méthacrylates. On peut également utiliser des polymérisations de radicaux libres et cationiques constituées à la fois de monomères époxyde et acrylate, assurant la grande vitesse de polymérisation à partir du monomère acrylique, et de meilleures propriétés mécaniques à partir de la matrice époxy. Des résines liquides photodurcissables appropriées sont disponibles dans le commerce. Dans un mode de réalisation, la résine liquide photodurcissable peut être choisie dans le groupe constitué par CPS2030, Genesis et ENG1.

**[0016]** Lorsqu'un photo-initiateur est utilisé, il est réglé à une longueur d'onde qui ne facilite pas la dégradation de l'agent amérissant. Dans un mode de réalisation, la longueur d'onde d'absorption du photo-initiateur peut être  $\geq 200$  nm environ à  $\leq 700$  nm environ. Dans un mode de réalisation, la longueur d'onde d'absorption du photo-initiateur peut être  $\geq 250$  nm environ. Dans un autre mode de réalisation, la longueur d'onde d'absorption du photo-initiateur peut être  $\geq 300$  nm environ. Dans un autre mode de réalisation, la longueur d'onde d'absorption du photo-initiateur peut être  $\geq 350$  nm environ. Dans un autre mode de réalisation, la longueur d'onde d'absorption du photo-initiateur peut être  $\geq 400$  nm environ. Dans un autre mode de réalisation, la longueur d'onde d'absorption du photo-initiateur peut être  $\leq 650$  nm environ. Dans un autre mode de réalisation, la longueur d'onde d'absorption du photo-initiateur peut être  $\leq 600$  nm environ. Dans un autre mode de réalisation, la longueur d'onde d'absorption du photo-initiateur peut être  $\leq 550$  nm environ. Dans un autre mode de réalisation, la longueur d'onde d'absorption du photo-initiateur peut être  $\leq 500$  nm environ. Dans un autre mode de réalisation, la longueur d'onde d'absorption du photo-initiateur peut être  $\leq 475$  nm environ. Dans un mode de réalisation, la longueur d'onde d'absorption du photo-initiateur peut être  $\geq 365$  nm environ à  $\leq 460$  nm environ.

**[0017]** Dans un mode de réalisation, la longueur d'onde d'absorption du photo-initiateur peut être d'environ 365 nm. Dans un autre mode de réalisation, la longueur d'onde d'absorption du photo-initiateur peut être d'environ 460 nm. Dans un autre mode de réalisation, la longueur d'onde d'absorption du photo-initiateur peut être d'environ 405 nm.

**[0018]** La résine liquide photodurcissable peut également comprendre des composants supplémentaires, tels que des pigments ou des agents bloquant la lumière.

**[0019]** En incorporant l'agent amérissant dans la résine pour la technologie de formage (par exemple, VP-ALM), n'importe quelle forme souhaitée susceptible d'être réalisée avec cette technologie peut être obtenue. Un exemple particulier qui profite considérablement de cette propriété est la fabrication de coques de prothèses auditives intra-auriculaires. Ces dispositifs sont actuellement réalisés (presque majoritairement) par VP-ALM et ils bénéficieraient de l'incorporation de l'agent amérissant pour éviter l'ingestion par des enfants, des personnes vulnérables ou des animaux domestiques.

**[0020]** Un autre avantage d'avoir l'agent amérissant dispersé dans l'ensemble du corps est que, en cas de fracture/rupture du produit, les surfaces ou morceaux intérieurs possèdent également des propriétés amères. Ceci est à l'opposé des objets revêtus sur l'extérieur d'une formulation d'agent amérissant qui ne possèdent pas de propriétés amères dans l'ensemble du produit.

**[0021]** L'agent amérissant peut être choisi dans le groupe constitué par le benzoate de dénatonium, le saccharide de dénatonium, le chlorhydrate de quinine, la naringine, l'octaacétate de saccharose et leurs mélanges. Dans un mode de réalisation, l'agent amérissant est le benzoate de dénatonium.

**[0022]** Le benzoate de dénatonium peut être incorporé dans la résine liquide polymérisable sous forme de solide, par exemple de cristaux anhydres. Dans ce cas, le benzoate de dénatonium peut être broyé par tout moyen approprié en une poudre fine (par exemple à l'aide d'un pilon et mortier) avant incorporation dans la résine.

**[0023]** En variante, le benzoate de dénatonium peut être incorporé dans la résine sous la forme d'une solution dans un solvant. Des exemples incluent, mais sans s'y limiter, le benzoate de dénatonium dans un glycol, tel que le monoéthylène glycol ou le propylène glycol.

**[0024]** Toute quantité appropriée d'agent amérissant peut être ajoutée à la résine liquide polymérisable à condition que la quantité soit suffisante pour que le produit formé conserve ses propriétés amères après fabrication. On prévoit que la quantité maximale d'agent amérissant dans la résine liquide polymérisable atteigne les limites imposées par la solubilité et/ou la dispersion de l'agent amérissant dans la résine liquide polymérisable. Dans un mode de réalisation, la concentration d'agent amérissant dans la charge d'alimentation est d'environ 100 ppm à environ 10 000 ppm, par exemple d'environ 100 ppm à environ 5 000 ppm. Dans un mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge est  $\geq 150$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge est  $\geq 200$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge est  $\geq 250$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge est  $\geq 300$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge est  $\geq 350$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge est  $\geq 400$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge est  $\geq 450$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge est  $\leq 9\,000$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge est  $\leq 8\,000$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge est  $\leq 7\,000$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge est  $\leq 6\,000$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge est  $\leq 5\,000$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge est  $\leq 4\,500$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge est  $\leq 4\,000$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge est  $\leq 3\,500$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge d'alimentation est  $\leq 3\,000$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge est  $\leq 2\,500$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge est  $\leq 2\,000$  ppm environ. Dans un autre mode de réalisation, la concentration en agent amérissant dans la charge d'alimentation est  $\leq 1\,500$  ppm environ. Dans un mode de réalisation, la concentration d'agent amérissant dans la charge d'alimentation va de  $\geq 500$  ppm environ à  $\leq 1\,100$  ppm.

**[0025]** Dans l'étape (ii), la charge d'alimentation est exposée au faisceau de durcissement selon un motif prédéterminé pour former une couche de polymère durci.

**[0026]** Les procédés de durcissement par VP-ALM et par faisceau d'électrons sont activés par des logiciels de conception 3D classiques qui permettent de concevoir l'unité formée en tant que simple représentation maillée de la forme 3D, par exemple un „fichier STL“. La représentation maillée est coupée transversalement à l'aide du logiciel de conception en plusieurs couches bidimensionnelles, qui sont la base du processus de fabrication. L'équipement de fabrication, lisant le motif bidimensionnel, expose successivement couche après couche la charge d'alimentation au faisceau de durcissement correspondant aux coupes 2D. Pour que l'unité formée ait une intégrité structurelle, la charge d'alimentation est liée ou fusionnée à mesure que les couches sont déposées. Le procédé de dépôt de couches et de liaison ou de fusion est répété jusqu'à ce qu'une unité de forme robuste soit générée. La charge d'alimentation liquide non durcie est aisément séparée de l'unité formée, par exemple par la décantation dans un autre récipient.

**[0027]** Le rayonnement électromagnétique peut avoir une longueur d'onde  $\geq 200$  nm environ à  $\leq 700$  nm environ. Dans un mode de réalisation, le rayonnement électromagnétique peut avoir une longueur d'onde  $\geq 250$  nm environ. Dans un autre mode de réalisation, le rayonnement électromagnétique peut avoir une longueur d'onde  $\geq 300$  nm environ. Dans un autre mode de réalisation, le rayonnement électromagnétique peut avoir une longueur d'onde  $\geq 350$  nm environ. Dans un autre mode de réalisation, le rayonnement électromagnétique peut avoir une longueur d'onde  $\geq 400$  nm environ. Dans un autre mode de réalisation, le rayonnement électromagnétique peut avoir une longueur d'onde  $\leq 650$  nm environ. Dans un autre mode de réalisation, le rayonnement électromagnétique peut avoir une longueur d'onde  $\leq 600$  nm environ. Dans un autre mode de réalisation, le rayonnement électromagnétique peut avoir une longueur d'onde  $\leq 550$  nm environ. Dans un autre mode de réalisation, le rayonnement électromagnétique peut avoir une longueur d'onde  $\leq 500$  nm environ. Dans un autre mode de réalisation, le rayonnement électromagnétique peut avoir une longueur d'onde  $\leq 475$  nm environ. Dans un mode de réalisation, le rayonnement électromagnétique peut avoir une longueur d'onde  $\geq 365$  nm environ à  $\leq 460$  nm environ.

**[0028]** Dans un mode de réalisation, le rayonnement électromagnétique peut avoir une longueur d'onde d'environ 365 nm. Dans un autre mode de réalisation, le rayonnement électromagnétique peut avoir une longueur d'onde d'environ 405 nm. Dans un autre mode de réalisation, le rayonnement électromagnétique peut avoir une longueur d'onde d'environ 460 nm.

**[0029]** La charge d'alimentation est exposée au rayonnement électromagnétique pendant un laps de temps suffisant pour produire une couche de polymère durci convenablement épaisse. Dans un mode de réalisation, la durée d'exposition peut

être d'environ 1 seconde à environ 60 secondes, par exemple, environ 3 secondes à environ 30 secondes, notamment environ 5 secondes à environ 15 secondes.

**[0030]** Dans l'étape (iii), l'étape (ii) est répétée couche après couche pour former un produit formé.

**[0031]** L'objet 3D durci comprend une ou plusieurs couches. Dans la plupart des applications, l'objet 3D durci comprend une pluralité de couches. Le nombre de couches dans l'objet dépend de la résolution du procédé de photopolymérisation et de la taille de l'objet mais peut être dans la plage de 2 à 5 000 ou plus. L'épaisseur des couches dans l'objet 3D durci comprenant une pluralité de couches peut être dans la plage de 10 à 300 µm, par exemple dans la plage de 20 à 100 µm. L'épaisseur d'une couche de base (c'est-à-dire la première couche) est généralement plus épaisse que les couches de construction (ou de fixation) ultérieures. La couche de base est souvent conçue pour faire partie de la géométrie de l'objet 3D durci final qui n'est généralement pas essentielle pour la fonction de l'objet 3D durci.

**[0032]** Le procédé ALM peut être mené dans des conditions qui excluent ou excluent sensiblement des sources de lumière ambiante (à savoir, rayonnement électromagnétique visible ou UV ou une combinaison de ceux-ci). Des procédés pour exclure ou exclure sensiblement des sources de lumière ambiante sont connus de l'homme du métier.

**[0033]** Après que l'objet polymérisé 3D durci a été formé, il peut être souhaitable de le laver une ou plusieurs fois avec un solvant approprié qui est capable de dissoudre des résidus de résine liquide (le cas échéant) mais sans éliminer l'agent amérissant. Des solvants appropriés incluent, mais sans s'y limiter, un alcool (tel que le 1-propanol ou le 2-propanol) et le carbonate de propylène. En variante ou en outre, l'excédent de résine peut être éliminé par de l'air comprimé. Une élimination sans solvant de résine (par exemple en utilisant de l'air comprimé) peut être avantageuse car elle empêche la possibilité d'éliminer par lavage tout ou partie de l'agent amérissant des surfaces de l'objet polymérisé 3D durci qui serait autrement en contact avec le solvant. Après le lavage ou un autre procédé d'élimination de la résine, l'objet polymérisé 3D durci peut être séché. Le séchage peut être effectué en utilisant des procédés connus, par exemple, à des températures dans la plage d'environ 10 °C à environ 60 °C, telles qu'environ 20 °C à environ 40 °C, par exemple, à température ambiante. Le séchage peut être réalisé sous vide (par exemple d'environ 1 mbar à environ 30 mbars) pendant environ 1 heure à environ 24 heures. On préfère que les conditions de séchage soient maintenues sous les valeurs auxquelles l'agent amérissant se dégrade et ainsi, lorsque l'on sait que l'agent amérissant se dégrade au sein des plages de température ou de pression données ci-dessus, les conditions de séchage doivent être maintenues en dessous de la température ou de la pression de dégradation.

**[0034]** L'objet polymérisé 3D durci peut ensuite être soumis à une étape ultérieure de durcissement, par exemple, dans une chambre de durcissement. Cette étape peut être exécutée pour réaliser des réactions supplémentaires de réticulation sous rayonnement, c'est-à-dire pour s'assurer que toute résine non durcie a été sensiblement mise en réaction. Éventuellement, les échantillons peuvent être durcis entre des lamelles de verre afin de réduire au minimum ou d'éliminer une incurvation du produit mis en forme en raison de la rétraction du polymère.

**[0035]** Selon un autre aspect, l'invention propose un procédé de fabrication additive pour modifier un objet à l'aide d'un polymère durci sur, dans et/ou autour de l'objet, ou une partie de celui-ci, le procédé comprenant les étapes consistant à :

- (i) former une charge d'alimentation comprenant une résine liquide polymérisable et un agent amérissant ;
- (ii) immerger un objet, ou une partie de celui-ci, dans la charge d'alimentation ;
- (iii) exposer la charge d'alimentation à un faisceau de durcissement selon un motif prédéterminé pour former une couche de polymère durci sur, dans et/ou autour de l'objet, ou une partie de celui-ci ; et
- (iv) facultativement répéter l'étape (iii) couche après couche afin de former un objet comprenant un polymère durci sur, dans et/ou autour de l'objet, ou une partie de celui-ci.

**[0036]** Le procédé ALM, la charge d'alimentation, la résine liquide polymérisable, l'agent amérissant, le faisceau de durcissement, l'exposition de la charge d'alimentation au faisceau de durcissement, le motif prédéterminé, la formation couche après couche (le cas échéant), et le traitement de l'objet, ou une partie de celui-ci, après durcissement sont tels que décrits ci-dessus.

**[0037]** L'objet ou une partie de celui-ci peut être n'importe quel objet approprié qui est capable de résister à la méthode ALM sans être altéré. Après avoir été soumis à la méthode revendiquée, l'objet, ou une partie de celui-ci, restera adapté à son objectif d'origine mais possédera un haut degré de sécurité pour des personnes vulnérables, et/ou sera répulsif envers les animaux en raison de la présence du polymère durci contenant l'agent amérissant. Par exemple, il est envisagé que des vis puissent être soumises au procédé décrit ci-dessus de sorte que les têtes de vis et/ou les tiges comprennent le polymère durci mais pas les filets.

**[0038]** Selon un autre aspect, l'invention propose un procédé de fabrication additive pour modifier un objet à l'aide d'un polymère durci sur l'objet, ou une partie de celui-ci, le procédé comprenant les étapes consistant à :

- (i) former une charge d'alimentation comprenant une résine liquide polymérisable et un agent amérissant ;
- (ii) déposer la charge d'alimentation sur, dans et/ou autour d'un objet, ou une partie de celui-ci selon un motif prédéterminé ;
- (iii) exposer la charge d'alimentation à un faisceau de durcissement pour former une couche de polymère durci sur, dans et/ou autour de l'objet, ou une partie de celui-ci ; et
- (iv) facultativement répéter l'étape (iii) couche après couche afin de former un objet comprenant un polymère durci sur, dans et/ou autour de l'objet, ou une partie de celui-ci.

**[0039]** La charge d'alimentation, la résine liquide polymérisable, l'agent amérissant, le faisceau de durcissement, l'exposition de la charge d'alimentation au faisceau de durcissement, l'objet (ou une partie de celui-ci) et la formation couche après couche (le cas échéant), et le traitement de l'objet, ou d'une partie de celui-ci, après durcissement sont tels que décrits ci-dessus.

**[0040]** La charge peut être déposée sur, dans et/ou autour d'un objet, ou une partie de celui-ci, par n'importe quel procédé approprié qui forme un film ou un revêtement tel qu'une impression (par exemple à l'aide d'une imprimante de type k-bar ou à jet d'encre), un coulage, une application au rouleau, un brossage, une pulvérisation ou des techniques similaires. Le mode par lequel la charge doit être appliquée peut influencer sur la viscosité souhaitée de la charge. Par exemple, une charge conçue pour la pulvérisation peut avoir besoin d'être moins visqueuse qu'une charge qui est requise pour une application au rouleau.

**[0041]** Les inventeurs pensent que ce procédé peut être utilisé dans des vernis à ongles durcissables aux UV.

**[0042]** Selon un autre aspect, la présente invention concerne un objet polymérisé 3D durci produit selon le procédé ALM décrit, dans lequel l'objet polymérisé 3D durci comprend un agent amérissant réparti au sein du polymère durci.

**[0043]** Dans ce mode de réalisation, l'agent amérissant est réparti de manière sensiblement homogène au sein du polymère durci.

**[0044]** Dans ce mode de réalisation, l'objet polymérisé 3D durci est une coque pour une prothèse auditive intra-auriculaire.

**[0045]** Selon un autre aspect, la présente invention concerne un objet polymérisé 3D durci, l'objet comprenant un polymère durci et un agent amérissant, l'objet comprenant plusieurs couches de polymère durci individuellement, et l'agent amérissant étant réparti au sein des couches de polymère durci individuellement.

**[0046]** Dans ce mode de réalisation, l'agent amérissant est réparti de manière sensiblement homogène au sein des couches de polymère durci individuellement.

**[0047]** Dans ce mode de réalisation, l'objet polymérisé 3D durci est une coque pour une prothèse auditive intra-auriculaire.

**[0048]** Des modes de réalisation et/ou des caractéristiques optionnelles de l'invention ont été décrits ci-dessus. Tout aspect de l'invention peut être combiné avec tout autre aspect de l'invention, sauf si le contexte l'exige autrement. N'importe quel mode de réalisation ou n'importe quelle caractéristique optionnelle de n'importe quel aspect peut être combiné, individuellement ou en combinaison, avec n'importe quel aspect de l'invention, sauf si le contexte l'exige autrement.

**[0049]** L'invention va maintenant être décrite en se référant aux exemples suivants, qui sont destinés à illustrer sans être limitatifs, la portée de l'invention et en se référant aux figures suivantes dans lesquelles :

**[0050]** La Figure 1 montre une configuration de fichier 3D représentative dans le logiciel d'impression „Rayware“™.

**[0051]** La Figure 2 montre une configuration expérimentale représentative pour le durcissement des échantillons.

**[0052]** La Figure 3 montre un objet 3D représentatif comportant des caractéristiques évidées.

**[0053]** La Figure 4 montre l'objet 3D représentatif de la Figure 3 dans lequel les caractéristiques évidées contiennent un polymère durci contenant un agent amérissant. Le polymère durci contenant l'agent amertume est identifiable sous la forme de zones sombres au sein des logos „JM“ et „BITREX“.

**[0054]** La Figure 5 montre une série représentative de photographies pour les étapes de pré-chargement, chargement, saturation, élimination de la formulation excédentaire, et résultat de l'exemple 2, expérience C.

**[0055]** La Figure 6 montre un exemple représentatif dans lequel l'extrémité jointe d'une paire de pinces a été immergée dans une charge d'alimentation contenant un agent amérissant. La couche de charge a ensuite été durcie.

## Exemples

### Exemple 1

#### Généralités

**[0056]** Les matériaux utilisés dans cette expérience sont sensibles à une lumière de 405 nm. Pour s'assurer que les conditions ambiantes n'affectent pas les résultats, les expériences ont été réalisées avec des sources lumineuses limitées ou les récipients de préparation des matériaux ont été blindés de sorte que la lumière ambiante ne puisse pas y entrer. La puissance lumineuse ambiante du laboratoire a été mesurée pour s'assurer que l'effet de celle-ci soit minimal, mais les mesures supplémentaires sont utilisées pour réduire cette possibilité.

**[0057]** Trois résines représentatives ont été choisies pour des échantillons initiaux. Les résines sélectionnées ont été choisies car elles possèdent des propriétés distinctes les unes des autres. Toutes les résines incluent des photo-initiateurs réglés à 405 nm (la longueur d'onde de travail de la source de lumière sur l'imprimante 3D Moonray S) et des précurseurs polymères, c'est-à-dire des monomères/oligomères possédant des groupes fonctionnels acryliques. Les résines sont désignées comme suit :

- CPS2030 - Le CPS2030 est un produit formulé disponible dans le commerce qui contient un photo-initiateur et des précurseurs de polymères. Cette résine est disponible chez Colorado Photopolymer Solutions.
- Genesis - Résine à viscosité modérée comportant un photo-initiateur, un agent de dispersion et des monomères/oligomères/agents de réticulation. Fournie par Tethon 3D.
- ENG1 - Résine à viscosité modérée comportant un photo-initiateur FT1 (2 % en poids), un agent bloquant la lumière LB1 (0,2 %), un pigment noir (0,02 %), une base de résine (97,78 %-consistant en oligomères et pigment bleu). Fournie par Resyner Technologies Ltd.

**[0058]** CPS2030 et Genesis sont des résines qui sont des formulations incomplètes, c'est-à-dire qu'il faut leur ajouter d'autres matériaux pour les compléter. Ceux-ci ont été sélectionnés pour déterminer la faisabilité de l'incorporation du benzoate de dénatonium dans le composant le plus basique de ces formulations. ENG1 peut être considérée comme une formulation complète qui représente un matériau de charge à partir duquel un produit potentiel peut être construit.

**[0059]** Le benzoate de dénatonium a été fourni sous le nom de Bitrex™ par Johnson Matthey PLC.

**[0060]** Trois formes de benzoate de dénatonium ont été fournies :

- Un solide - des cristaux anhydres de benzoate de dénatonium pur qui ont été broyés en une poudre fine pour incorporation dans les résines ;
- Une solution à 25 % de benzoate de dénatonium dans du monoéthylène glycol utilisée telle qu'elle a été reçue ;
- Une solution à 25 % de benzoate de dénatonium dans du propylène glycol utilisée telle qu'elle a été reçue.

#### Équipement

**[0061]** Machine de fabrication additive par photopolymérisation en cuve Moonray™ S (VP-ALM). \*Imprimante 3D. - Cette imprimante réalise des pièces 3D par photodurcissement d'une résine liquide couche après couche. La pièce est introduite dans la machine par un fichier 3D découpé par le logiciel Rayware™ pour correspondre à une épaisseur de couche définie (pour cette machine 20 µm, 50 µm ou 100 µm). D'autres paramètres pour le processus de construction sont la durée d'exposition pour les couches de „fixation“ ou de „base“, le nombre de couches de „fixation“, et la durée normale d'exposition des couches. Les couches de base nécessitent généralement une durée d'exposition plus longue pour assurer l'adhérence de la pièce à la plateforme de construction (si elle est utilisée). Il est important de limiter le nombre de couches de base à la partie de la géométrie en cours d'impression qui n'est pas critique, c'est-à-dire la structure de support, car ces réglages ne sont habituellement pas optimisés pour une précision géométrique. L'imprimante a une puissance lumineuse de 2,8 mW cm<sup>-2</sup>.

**[0062]** La durée d'exposition/flux d'énergie nécessaire au durcissement de tout matériau donné peut être déterminée en exposant la résine à plusieurs énergies/durées et en mesurant l'épaisseur du film.

**[0063]** Chambre de durcissement UV XYZ - Enceinte interverrouillée pour le durcissement post-impression de pièces produites par imprimante 3D par exposition à un faisceau lumineux à DEL de 16 W et 405 nm. Le processus de durcissement post-impression est important car la résine n'est pas durcie à 100 % pendant le processus d'impression car le film durci peut coller à la fenêtre, ou la pièce peut se voiler en raison de la rétraction et affecter les couches suivantes.

**[0064]** Speedmixer™ est un système de mélange de laboratoire pour le mélange, la dispersion ou la pulvérisation rapides de différentes substances et/ou différents produits chimiques, dans des délais particulièrement courts et avec des résultats reproductibles.

**Préparation de l'échantillon :**

**[0065]** Des formulations dans lesquelles la masse totale était d'environ 20 g ont été préparées. Elle s'élevait à environ 19,99 g de chaque résine et 0,01 g de benzoate de dénatonium correspondant à 500 ppm et environ 19,98 g de chaque résine et 0,02 g de benzoate de dénatonium pour 1 000 ppm à partir de la source solide. Avant d'être pesé, le benzoate de dénatonium solide a été broyé en une poudre fine à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Les cristaux étaient mous et ne nécessitaient pas d'énergie ou de durée significatives pour le broyage. Pour les solutions, la quantité ajoutée a été ajustée pour garantir la même concentration finale de benzoate de dénatonium dans la formulation soit 19,96 g, 19,92 g de résine (500 ppm, 1 000 ppm respectivement) et 0,04 g, 0,08 g (500 ppm, 1 000 ppm respectivement) de solution de benzoate de dénatonium. Les échantillons préparés avec des proportions finales énumérées déterminées par la masse réelle ajoutée à chacun d'eux sont présentés dans le tableau ci-dessous :

| Résine  | Forme de benzoate de dénatonium | Masse de résine (%) | Masse de benzoate de dénatonium (%) | Éthylène glycol (%) | Propylène glycol (%) | Concentration en benzoate de dénatonium (ppm) |
|---------|---------------------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------|----------------------|-----------------------------------------------|
| Genesis | -                               | 100,000             | 0,000                               | -                   | -                    | 0                                             |
| CPS2030 | -                               | 100,000             | 0,000                               | -                   | -                    | 0                                             |
| ENG1    | -                               | 100,000             | 0,000                               | -                   | -                    | 0                                             |
| Genesis | Solide                          | 99,946              | 0,054                               | -                   | -                    | 539                                           |
| CPS2030 | Solide                          | 99,951              | 0,049                               | -                   | -                    | 490                                           |
| ENG1    | Solide                          | 99,951              | 0,049                               | -                   | -                    | 493                                           |
| Genesis | Solution d'éthylène glycol      | 99,788              | 0,053                               | 0,159               | -                    | 530                                           |
| CPS2030 | Solution d'éthylène glycol      | 99,800              | 0,050                               | 0,150               | -                    | 500                                           |
| ENG1    | Solution d'éthylène glycol      | 99,799              | 0,050                               | 0,151               | -                    | 503                                           |
| Genesis | Solution de propylène glycol    | 99,805              | 0,049                               | -                   | 0,146                | 487                                           |
| CPS2030 | Solution de propylène glycol    | 99,801              | 0,050                               | -                   | 0,149                | 498                                           |
| ENG1    | Solution de propylène glycol    | 99,802              | 0,049                               | -                   | 0,148                | 494                                           |
| Genesis | Solide                          | 99,900              | 0,100                               | -                   | -                    | 1 004                                         |
| CPS2030 | Solide                          | 99,900              | 0,100                               | -                   | -                    | 998                                           |
| ENG1    | Solide                          | 99,900              | 0,100                               | -                   | -                    | 1 004                                         |
| Genesis | Solution d'éthylène glycol      | 99,605              | 0,099                               | 0,296               | -                    | 987                                           |
| CPS2030 | Solution d'éthylène glycol      | 99,580              | 0,105                               | 0,315               | -                    | 1 050                                         |
| ENG1    | Solution d'éthylène glycol      | 99,604              | 0,099                               | 0,297               | -                    | 991                                           |

| Résine  | Forme de benzoate de dé-natonium | Masse de résine (%) | Masse de benzoate de dé-natonium (%) | Éthylène glycol (%) | Propylène glycol (%) | Concentration en benzoate de dé-natonium (ppm) |
|---------|----------------------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------------|----------------------|------------------------------------------------|
| Genesis | Solution de propylène glycol     | 99,598              | 0,100                                | -                   | 0,301                | 1 005                                          |
| CPS2030 | Solution de propylène glycol     | 99,584              | 0,104                                | -                   | 0,312                | 1 039                                          |
| ENG1    | Solution de propylène glycol     | 99,599              | 0,100                                | -                   | 0,300                | 1 001                                          |

### Mélange de l'échantillon

[0066] Après pesée, les composants ont été mélangés dans un petit pot Speedmixer™. Chaque pot/formulation a été mélangé dans le Speedmixer™ pendant 60 secondes à 2 000 tr/min. Le Speedmixer™ a une capacité > 110 à < 150 g. Avec l'échantillon, cela inclut la masse du pot, du couvercle et du support (environ 110 g).

[0067] Après mélange dans ces conditions, il n'existait pas de signes évidents que les matériaux n'étaient pas intimement mélangés, c'est-à-dire qu'on n'a pas observé de trouble dans les résines transparentes ou de sédimentation du benzoate de dé-natonium solide.

### Durcissement de l'échantillon

[0068] Pour cette expérience, la source lumineuse de l'imprimante 3D Moonray™ a été utilisée pour exposer les résines à une lumière de 405 nm sans la plateforme de construction de l'imprimante en place. La raison en est que le volume des formulations n'était pas suffisant pour imprimer en 3D des pièces entières à partir des formulations.

[0069] Pour lancer l'exécution de l'impression sur l'imprimante, un fichier 3D a été chargé dans le logiciel. Le logiciel a découpé le fichier 3D en coupes qui correspondent à l'épaisseur de couche qui a été définie dans la configuration de l'impression. Dans cette expérience, le fichier 3D a été préparé de sorte qu'il corresponde à une seule épaisseur de couche, c'est-à-dire une seule exposition de la durée appropriée déterminée pour chaque résine.

[0070] Le fichier 3D et une duplication du fichier ont été configurés dans le logiciel d'impression comme on le voit sur la Figure 1.

[0071] Comme mentionné précédemment, le volume de chaque formulation n'était pas suffisant pour faire fonctionner l'imprimante en mode totalement automatique pour réaliser des pièces en 3D. Pour cette expérience, le réservoir du bac de résine a été retiré de la plaque de base (qui est constituée d'une vitre) et une feuille de polymère d'éthylène fluoré (FEP) a été placée dessus. La feuille de polymère fait partie de la construction du bac de résine pour éviter l'adhérence de la résine durcie sur la surface de la fenêtre.

[0072] La résine liquide a été versée au-dessus du FEP/de la vitre pour recouvrir la surface d'exposition comme illustré en Figure 2.

[0073] Les résines non modifiées ont été utilisées pour déterminer une durée d'exposition appropriée pour chaque résine, la durée d'exposition ayant été contrôlée par l'intermédiaire du logiciel Rayware™. La durée d'exposition pour produire une couche suffisamment épaisse de chaque résine était :

CPS2030 = 7 secondes

Genesis = 10 secondes

ENG1 = 10 secondes.

[0074] Après durcissement, l'excédent de résine a été récupéré en le reversant dans le pot Speedmixer™.

[0075] Les échantillons durcis étaient suffisamment solides pour être confortablement manipulés sans risque d'être endommagés. Les échantillons ont été nettoyés avec de l'alcool isopropylique (2-propanol) et séchés avec du papier absorbant.

[0076] Après nettoyage, les échantillons ont été placés entre 2 lamelles de verre et placés dans la chambre de durcissement. Les lamelles de verre ont été utilisées car les échantillons pouvaient se recourber du fait de la rétraction du polymère à mesure qu'il passe par des phases de réticulation supplémentaires sous le rayonnement.

[0077] Les échantillons ont tous été durcis pendant 60 secondes supplémentaires à l'intérieur de l'enceinte de durcissement. Les échantillons ont ensuite été placés dans des sacs à échantillons zip-lock™ étiquetés pour le stockage.

**[0078]** Avant l'envoi, les échantillons ont été retirés de leurs sacs zip-lock™ et placés sur une feuille d'aluminium propre et vierge (pour éviter la contamination) et soumis à un cycle de durcissement de 60 secondes. Ceci a été fait pour s'assurer que toute la résine non durcie avait sensiblement réagi.

### Test de goût

**[0079]** Le goût des échantillons a été testé par quatre personnes et il a été confirmé que les échantillons contenant le benzoate de dénatonium avaient un goût amer.

### Exemple 2

#### Généralités

**[0080]** Les matériaux utilisés dans cette expérience sont sensibles à une lumière de 405 nm. Pour s'assurer que les conditions ambiantes n'affectent pas les résultats, les expériences ont été réalisées avec des sources lumineuses limitées ou les récipients de préparation des matériaux ont été blindés de sorte que la lumière ambiante ne puisse pas y entrer. La puissance lumineuse ambiante du laboratoire a été mesurée pour s'assurer que l'effet de celle-ci soit minimal, mais les mesures supplémentaires sont utilisées pour réduire cette possibilité.

**[0081]** Trois résines représentatives ont été sélectionnées pour des échantillons supplémentaires. Les résines sélectionnées ont été choisies car elles possèdent des propriétés distinctes les unes des autres. Toutes les résines incluent des photo-initiateurs réglés à 405 nm (la longueur d'onde de travail de la source de lumière sur l'imprimante 3D Figure 4 Standalone de 3D Systems) et des précurseurs polymères, c'est-à-dire des monomères/oligomères possédant des groupes fonctionnels acryliques. Les résines sont désignées comme suit :

- MED-WHT10 - Le MED-WHT10 est un produit formulé disponible dans le commerce qui contient un photo-initiateur et des précurseurs de polymères. Cette résine est disponible auprès de 3D Systems Europe Ltd.
- F blue - Résine de viscosité modérée avec un photo-initiateur FT1 (2,48 % en poids), une base de résine (97,52 % consistant en oligomères et pigment bleu). Fournie par Resyner Technologies Ltd.
- HDT1 - Résine de viscosité modérée avec un photo-initiateur FT1 (2,5 % en poids), un agent bloquant la lumière LB1 (1,75 %), une base de résine (96,5 % consistant en oligomères). Fournie par Resyner Technologies Ltd.

**[0082]** MED-WHT10 est une résine disponible dans le commerce qui est entièrement formulée pour fonctionner à des conditions prédéfinies sur la ligne d'équipement de fabrication additive par photopolymérisation en cuve (VP-ALM) Figure 4 de 3D Systems. 3Dresyn. F blue est fournie en tant que composants (par exemple, une base de résine, un FT1, un LB1 - agent bloquant la lumière) afin d'ajouter des composants tels que le FT1 dans des proportions adaptées à l'équipement de fabrication additive par photopolymérisation en cuve à utiliser. La formulation préparée ici ne comprenait pas le LB1 comme avec des mélanges précédents, car il était appliqué en une seule couche dans des expériences de démonstration de faisabilité. HDT1 a été formulée en tant que formulation complète de VP-ALM sans agent amérissant pour produire des substrats 3D à superposer à une résine chargée d'un agent amérissant.

**[0083]** Le benzoate de dénatonium a été fourni sous le nom de Bitrex™ par Johnson Matthey PLC.

**[0084]** Deux formes de benzoate de dénatonium ont été utilisées :

- Un solide - des cristaux anhydres de benzoate de dénatonium pur qui ont été broyés en une poudre fine pour incorporation dans les résines ;
- Une solution à 25 % de benzoate de dénatonium dans du monoéthylène glycol utilisée telle qu'elle a été reçue ;

### Équipement

**[0085]** Machine de fabrication additive par photopolymérisation en cuve (VP-ALM) Figure 4™ Standalone. \*Imprimante 3D. - Cette imprimante réalise des pièces 3D par photodurcissement d'une résine liquide couche après couche. La pièce est introduite dans la machine par un fichier 3D qui a été découpé par le logiciel 3DSprint™ pour correspondre à une épaisseur de couche définie (pour cette machine 10 µm, 20 µm, 30 µm, 40 µm, 50 µm ou 100 µm). D'autres paramètres pour le processus de construction sont la durée d'exposition des couches de „base“ ou de „fixation“, le nombre de couches de „base“ et la durée d'exposition normale de la couche. Les couches de base nécessitent généralement une durée d'exposition plus longue pour assurer l'adhérence de la pièce à la plateforme de construction (si elle est utilisée). Il est souvent important de limiter le nombre de couches de base à la partie de géométrie en cours d'impression qui n'est pas critique, c'est-à-dire la structure de support, car ces réglages ne sont habituellement pas optimisés pour la précision géométrique.

**[0086]** La durée d'exposition nécessaire au durcissement du matériau obtenu dans le commerce est prédéterminée par 3DSYSTEMS et incluse dans le logiciel 3DSprint en tant que profils de matériaux. La sélection d'un profil et d'une épaisseur de couche permet la production de composants pour ce matériau.

**[0087]** Chambre de durcissement UV XYZ - Enceinte interverrouillée pour le durcissement post-impression de pièces produites par imprimante 3D par exposition à un faisceau lumineux à DEL de 16 W et 405 nm. Le processus de durcissement post-impression peut être important car la résine peut ne pas être durcie à 100 % pendant le processus d'impression car le film durci peut coller à la fenêtre, ou la pièce peut se voiler en raison de la rétraction et affecter les couches suivantes.

**[0088]** Chambre de durcissement UV NextDent LC-3DPrint Box 3D Systems - Enceinte interverrouillée pour durcissement post-impression de pièces produites par VP-ALM par exposition à 12 lampes UVA de 18 W. Le processus de durcissement post-impression peut être important car la résine peut ne pas être durcie à 100 % pendant le processus d'impression car le film durci peut coller à la fenêtre, ou la pièce peut se voiler en raison de la rétraction et affecter les couches suivantes.

**[0089]** Speedmixer™ est un système de mélange de laboratoire pour le mélange, la dispersion ou la pulvérisation rapides de différentes substances et/ou différents produits chimiques, dans des délais particulièrement courts et avec des résultats reproductibles.

#### Préparation de l'échantillon :

**[0090]** Des formulations ont été préparées selon trois approches différentes.

**[0091]** MED-WHT10 a été utilisée telle qu'elle a été reçue et combinée à du benzoate de dénatonium solide dans la procédure suivante. 191,2 g de MED-WHT10 ont été ajoutés à un pot de Speedmixer avec 0,96 g de cristaux de benzoate de dénatonium solides. On a ajouté 499,6 g de billes de broyage en zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) de 1 mm de diamètre dans le pot pour décomposer les cristaux et les disperser dans la résine.

**[0092]** Une solution mère de F blue a été préparée, dans laquelle la masse totale était d'environ 20 g. Il s'agissait de 19,62 g de résine de base, mentionnée ci-dessus, et de 0,40 g de benzoate de dénatonium à 25 % dans une solution de monoéthylène glycol pour 5 000 ppm et environ 20,02 g de mélange total de résine/benzoate de dénatonium.

**[0093]** La formulation de résine VP-ALM HDT1 a été préparée en combinant les ingrédients constitutifs tels qu'ils ont été reçus dans les proportions suivantes. 6,53 g de FT1, 4,53 g de LB1, 250 g de base de résine transparente.

**[0094]** Les échantillons préparés avec des proportions finales énumérées déterminées par la masse réelle ajoutée à chacun d'eux sont présentés dans le tableau ci-dessous :

| Résine    | Forme de benzoate de dénatonium | Masse de résine (%) | Masse de benzoate de dénatonium (%) | Éthylène glycol (%) | Concentration en benzoate de dénatonium (ppm) |
|-----------|---------------------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------|
| HDT1      | -                               | 100,0               | 0,0                                 | -                   | 0                                             |
| MED-WHT10 | Solide                          | 99,5                | 0,5                                 | -                   | 5 000                                         |
| F blue    | Solution de monoéthylène glycol | 98,0                | 0,5                                 | 1,5                 | 5 000                                         |

#### Mélange de l'échantillon

**[0095]** Pour formulations de F blue et HDT1 : Après pesée, les composants ont été mélangés dans un pot Speedmixer™. Chaque pot/formulation a été mélangé dans le Speedmixer™ pendant 60 secondes à 2 000 tr/min et 120 secondes à 1 200 tr/min pour HDT1, respectivement.

**[0096]** Après mélange dans ces conditions, il n'existait pas de signes évidents que les matériaux n'étaient pas intimement mélangés, c'est-à-dire qu'on n'a pas observé de trouble dans les résines transparentes ou de sédimentation du benzoate de dénatonium solide.

**[0097]** Le procédé de mélange rapide pour le mélange MED-WHT10/benzoate de dénatonium a été réalisé progressivement pour garantir l'absence de surchauffe du mélange et l'absence de dommages à la résine comme suit :

| Tr/min | Temps (s) | Répétitions | Actions supplémentaires |
|--------|-----------|-------------|-------------------------|
| 800    | 30        | 1           | S/O                     |
| 800    | 60        | 1           | S/O                     |

| Tr/min | Temps (s) | Répétitions | Actions supplémentaires                                   |
|--------|-----------|-------------|-----------------------------------------------------------|
| 1 200  | 60        | 2           | Placé au réfrigérateur pendant environ 15 min             |
| 1 200  | 60        | 3           | Placé au réfrigérateur pendant environ 120 min            |
| 1 200  | 120       | 1           | Passé au tamis de 0,355 mm pour éliminer les billes d'YSZ |

[0098] La dispersion du benzoate de dénatonium solide a été évaluée par l'utilisation d'une jauge Hegman de 0-50 µm. Aucun signe visible de matières particulaires n'a été observé.

#### Préparation de l'échantillon

[0099] Chacune des formulations susmentionnées a été préparée pour tester différentes applications des résines VP-ALM modifiées par un agent amérissant.

#### Expérience A - Aptitude au traitement de la formulation disponible dans le commerce modifiée

[0100] Pour lancer l'exécution de l'impression sur l'imprimante, un fichier 3D a été chargé dans le logiciel 3D Sprint™. Le logiciel a découpé le fichier 3D en coupes qui correspondent à l'épaisseur de couche qui a été définie dans la configuration de l'impression. Après le procédé VP-ALM, l'excédent de résine a été éliminé avec de l'air comprimé. Après élimination de l'excédent de résine, la pièce en 3D a été placée dans la chambre de durcissement UV NextDent LC-3DPrint Box pendant 2 x 20 min pour assurer l'achèvement de la réaction de photodurcissement. Le résultat réussi est visible sur la Figure 3.

#### Expérience B - Application de la formulation d'agent amérissant photodurcissable à des caractéristiques désignées

[0101] Pour cette expérience, l'imprimante 3D Moonray™ S a été utilisée pour créer une structure 3D à partir de la formulation HDT1 (20 secondes d'exposition pour 20 couches de base (50 micromètres par couche) et 6 secondes d'exposition pour des couches massives (50 micromètres par couche)). Pour lancer l'exécution de l'impression sur l'imprimante, un fichier 3D avec des caractéristiques destinées à faciliter le revêtement contrôlé a été chargé dans le logiciel Rayware™. Le logiciel a découpé le fichier 3D en coupes qui correspondent à l'épaisseur de couche qui a été définie dans la configuration de l'impression.

[0102] Après la reproduction réussie du fichier 3D avec l'imprimante 3D Moonray™ S, la formulation de F blue chargée de 5 000 ppm de benzoate de dénatonium a été appliquée par pipette sur les caractéristiques évidées de la pièce en 3D pour contrôler les surfaces de la pièce qui contenaient la formulation amère photodurcissable. Étant donné que F blue était encore liquide, les caractéristiques évidées ont été maintenues verticalement pendant son placement dans la chambre de durcissement XYZ. La pièce 3D revêtue a été placée dans la chambre de durcissement XYZ pendant 10 minutes à pleine puissance.

[0103] Le résultat réussi est visible sur la Figure 4.

#### Expérience C - Application de la formulation d'agent amérissant photodurcissable à une surface

[0104] Pour cette expérience, la formulation de F blue a été déposée par trempage et/ou goutte à goutte pour démontrer qu'un processus additif n'a pas besoin d'être effectué sur des surfaces plates ou dans un masque/motif gaufré.

[0105] Lors du dépôt de la formulation goutte à goutte, la formulation de F blue a été ajoutée goutte à goutte à une pièce 3D à l'aide d'une seringue jetable. La surface a été saturée avec une formulation de F blue. L'excédent de formulation a été éliminé par une application douce d'air comprimé laissant une couche de formulation liquide à l'intérieur de la pièce. Les étapes de pré-chargement, de chargement, de saturation, de retrait de l'excédent de formulation, et le résultat sont visibles sur la Figure 5.

[0106] Le dépôt de la formulation par trempage a été démontré par un simple trempage d'un article dans la formulation de F blue et le durcissement dans la chambre XYZ pendant 10 minutes à pleine puissance. On peut en voir le résultat sur la Figure 6.

[0107] Après chaque expérience, l'excédent de résine a été récupéré en le versant dans le pot Speedmixer™.

#### Test de goût

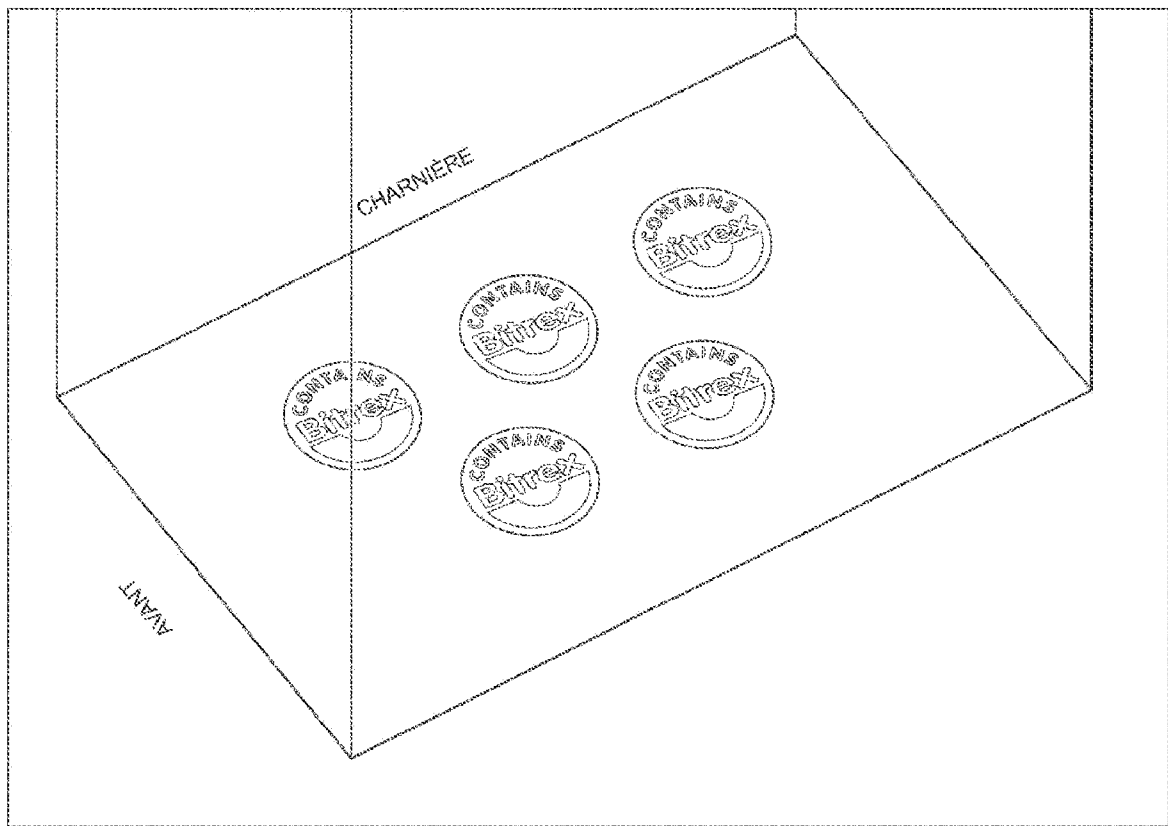
[0108] Le goût des échantillons a été testé par quatre personnes et il a été confirmé que les échantillons contenant le benzoate de dénatonium avaient un goût amer.

#### Revendications

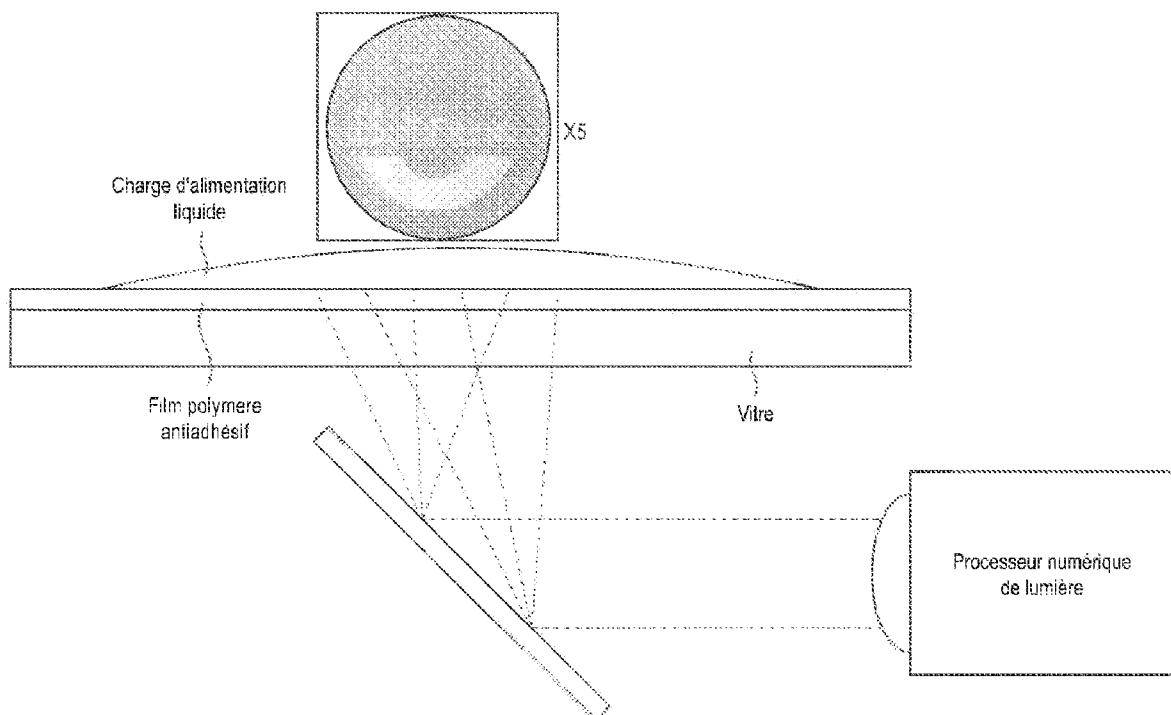
1. Procédé de fabrication additive pour produire un objet tridimensionnel, le procédé comprenant les étapes consistant à :

- i) former une charge d'alimentation comprenant une résine liquide polymérisable et un agent amérissant ;
  - ii) exposer la charge d'alimentation à un faisceau de durcissement selon un motif prédéterminé pour former une couche de polymère durci ; et
  - iii) répéter l'étape ii) couche après couche pour former un objet polymérisé tridimensionnel durci.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le procédé de fabrication additive est une fabrication additive par durcissement par faisceau d'électrons ou par photopolymérisation en cuve.
  3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le procédé de fabrication additive est la fabrication additive par photopolymérisation en cuve et la résine liquide polymérisable est une résine liquide photodurcissable.
  4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel la résine liquide photodurcissable comprend en outre un photo-initiateur.
  5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le photo-initiateur présente une longueur d'onde d'absorption  $\geq 200$  nm à  $\leq 700$  nm.
  6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la résine liquide polymérisable comprend un mélange de monomères et d'oligomères multifonctionnels fonctionnalisés par un acrylate.
  7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent amérissant est choisi dans le groupe constitué par le benzoate de dénatonium, le saccharide de dénatonium, le chlorhydrate de quinine, la naringine, l'octaacétate de saccharose et leurs mélanges.
  8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel l'agent amérissant est le benzoate de dénatonium.
  9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la concentration d'agent amérissant dans la charge d'alimentation va de 100 ppm à 10 000 ppm, notamment de 100 ppm à 5 000 ppm.
  10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel la concentration d'agent amérissant dans la charge d'alimentation va de  $\geq 500$  ppm à  $\leq 1\ 100$  ppm.
  11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le faisceau de durcissement est un rayonnement électromagnétique présentant une longueur d'onde  $\geq 200$  nm à  $\leq 700$  nm.
  12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le rayonnement électromagnétique présente une longueur d'onde de 365 nm, 405 nm, ou 460 nm.
  13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la durée d'exposition pour le faisceau de durcissement est de 1 seconde à 60 secondes.
  14. Procédé de fabrication additive pour modifier un objet à l'aide d'un polymère durci sur l'objet, ou sur une partie de celui-ci, le procédé comprenant les étapes consistant à :
    - i) former une charge d'alimentation comprenant une résine liquide polymérisable et un agent amérissant ;
    - ii) immerger un objet, ou une partie de celui-ci, dans la charge d'alimentation ;
    - iii) exposer la charge d'alimentation à un faisceau de durcissement selon un motif prédéterminé pour former une couche de polymère durci sur l'objet, ou une partie de celui-ci ; et
    - iv) facultativement répéter l'étape iii) couche après couche afin de former un objet modifié comprenant un polymère durci sur l'objet, ou une partie de celui-ci.
  15. Procédé de fabrication additive pour modifier un objet à l'aide d'un polymère durci sur l'objet, ou sur une partie de celui-ci, le procédé comprenant les étapes consistant à :
    - i) former une charge d'alimentation comprenant une résine liquide polymérisable et un agent amérissant ;
    - ii) déposer la charge d'alimentation sur un objet, ou une partie de celui-ci selon un motif prédéterminé ;
    - iii) exposer la charge d'alimentation à un faisceau de durcissement pour former une couche de polymère durci sur l'objet, ou une partie de celui-ci ; et
    - iv) facultativement répéter l'étape iii) couche après couche afin de former un objet modifié comprenant un polymère durci sur l'objet, ou une partie de celui-ci.
  16. Objet polymérisé en 3D durci produit selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel l'objet polymérisé en 3D durci comprend un agent amérissant réparti au sein du polymère durci.
  17. Objet polymérisé en 3D durci selon la revendication 16, l'objet comprenant un polymère durci et un agent amérissant, l'objet comprenant de multiples couches de polymère durci individuellement, et l'agent amérissant étant réparti dans les couches de polymère durci individuellement.
  18. Objet polymérisé en 3D durci selon la revendication 17, dans lequel l'agent amérissant est réparti de manière sensiblement homogène au sein des couches de polymère durci individuellement.
  19. Objet polymérisé en 3D durci selon la revendication 17, l'objet étant une coque pour une prothèse auditive intra-auriculaire.

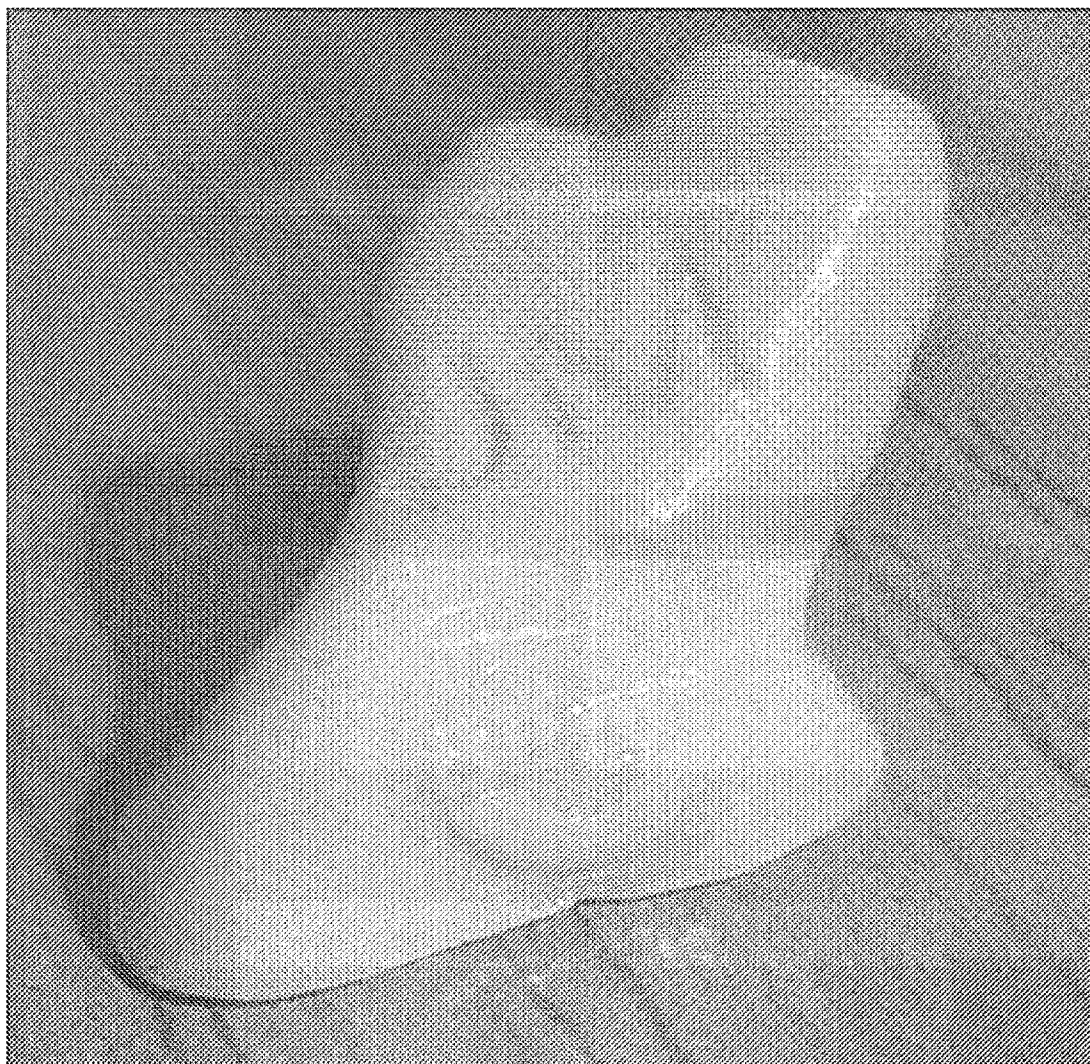
[Fig. 1]



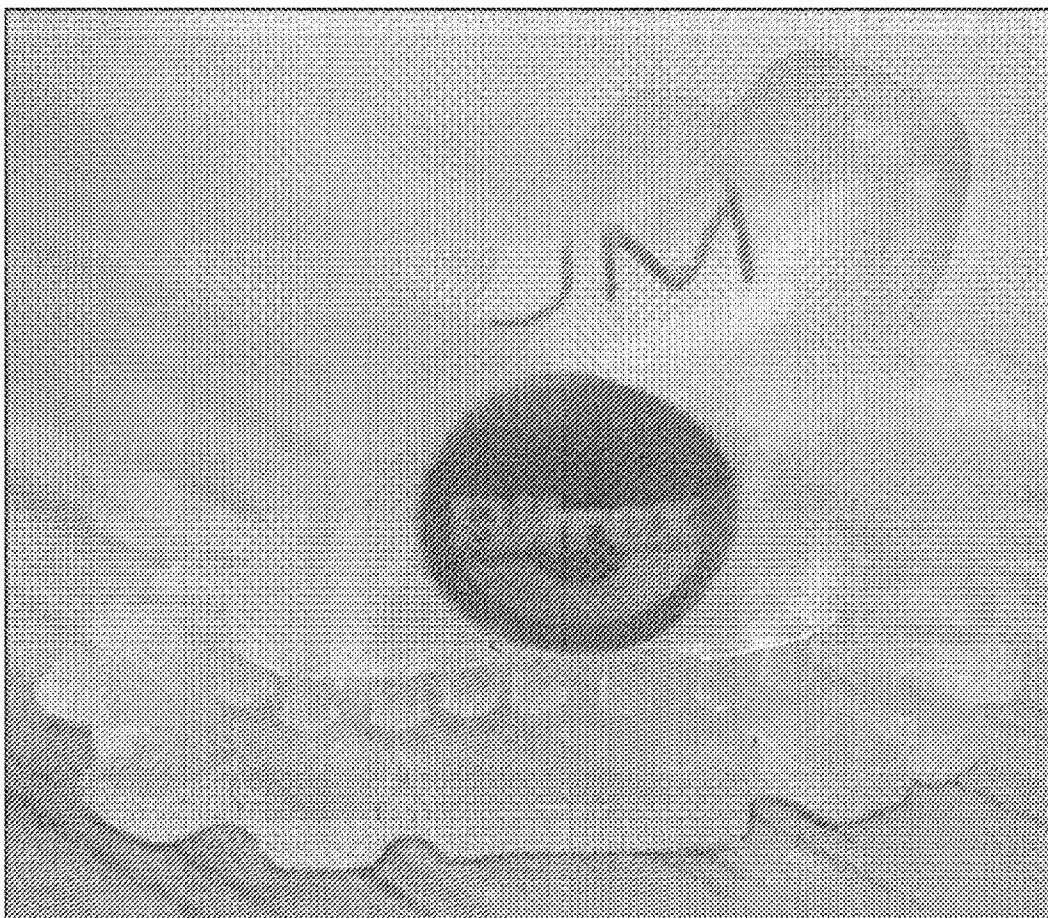
[Fig. 2]



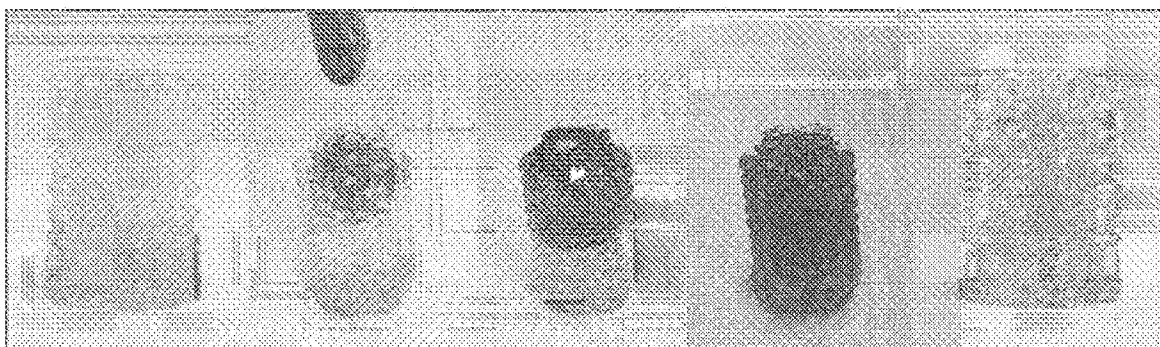
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]

