

(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 2018/091855 A1

(43) Date de la publication internationale
24 mai 2018 (24.05.2018)

(51) Classification internationale des brevets :

B22F 1/00 (2006.01) *H01F 1/03* (2006.01)
B22F 3/105 (2006.01) *H01F 1/06* (2006.01)
H01F 1/057 (2006.01) *H01F 1/08* (2006.01)
C04B 35/26 (2006.01)

européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2017/053176

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17(ii))

(22) Date de dépôt international :

20 novembre 2017 (20.11.2017)

Publiée:

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

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

16.61250 18 novembre 2016 (18.11.2016) FR

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

(72) Inventeurs : **LEMAITRE, Arnaud** ; 5, Quartier de l'Eglise, 27450 SAINT MARTIN - SAINT FIRMIN (FR).
TANGUY, François ; 27 rue Maurice Braunstein, 78200 MANTES-LA-JOLIE (FR).

(74) Mandataire : **HERARD, Elise** ; 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),

(54) Title: MAGNETIC SINTERABLE POWDER COMPOSITION AND THREE-DIMENSIONAL OBJECTS MANUFACTURED BY SINTERING SUCH A COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION DE POUDRE FRITTABLE MAGNETIQUE ET OBJETS TRIDIMENSIONNELS FABRIQUES PAR FRITTAGE D'UNE TELLE COMPOSITION

(57) Abstract: The present invention relates to a sinterable magnetic powder composition comprising 50 wt% to 95 wt% of at least one powder magnet and 5 wt% to 50 wt% of at least one thermoplastic polymer, out of the total weight of the composition, said powder composition having a D50 in the range of 0.1 µm to 100 µm. The present invention relates, in particular, to the use of said composition in processes for agglomerating powder, layer by layer, by fusion or sintering, in order to manufacture magnetic three-dimensional objects.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de poudre magnétique frittible comprenant: -de 50 à 95% d'au moins un aimant pulvérulent; -de 5 à 50% en poids d'au moins un polymère thermoplastique, sur le poids total de la composition, ladite composition de poudre ayant un D50 compris dans la gamme de 0,1 à 100 µm. La présente invention concerne notamment l'utilisation de ladite composition dans les procédés d'agglomération de poudre, couche par couche, par fusion ou frittage pour fabriquer des objets tridimensionnels magnétiques.



WO 2018/091855 A1

COMPOSITION DE POUDRE FRITTABLE MAGNETIQUE ET OBJETS TRIDIMENSIONNELS FABRIQUES PAR FRITTAGE D'UNE TELLE COMPOSITION

5 Description

La présente invention concerne une composition de poudre magnétique, et son utilisation dans les procédés d'agglomération de poudre, couche par couche, par fusion ou frittage pour fabriquer des objets tridimensionnels magnétiques.

10 Par « objets magnétiques » au sens de l'invention, on entend les objets qui présentent Coercivité intrinsèque $H_{ci} = 1$ à 15 kOe ; et/ou une Remanence $B_r = 0.3$ à 1.8 T

L'agglomération de poudres par fusion (qu'on appelle 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
15 source de rayonnement électromagnétique permettant de faire fondre la poudre couche par couche pour fabriquer des objets. La technologie de fabrication d'objets couche par couche est décrite notamment dans la demande de brevet WO2009138692 (pages 1 à 3). Cette technologie est
20 généralement utilisée pour produire des prototypes, des modèles de pièces (« rapid prototyping ») ou pour produire des pièces finies 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
25 boîtiers pour l'électronique, la téléphonie, la domotique, l'informatique, l'éclairage.

La présente invention s'intéresse plus particulièrement au marché automobile, électrique, électroménager, informatique, électronique, microélectronique, et autres technologies de pointe.

Pour ces marchés, les aimants permanents à base de terres rares sont considérés comme des matériaux stratégiques. Les terres rares forment un groupe de métaux aux propriétés voisines comprenant le scandium, l'yttrium et 15 lanthanides comme le néodyme et le samarium. Le néodyme, par exemple, est utilisé pour réaliser les puissants aimants de moteurs électriques de toute taille : ceux mettant en mouvement les têtes de lecture et d'écriture des disques durs, ceux des voitures hybrides ou encore des générateurs des éoliennes. Parmi les aimants permanents performants, on peut citer ceux à base de néodyme qui sont connus sous les noms d'aimants NdFeB, aimant NIB et aimant Neo. Ils sont composés d'un alliage de néodyme (Nd), de fer (Fe) et de bore (par exemple Nd₂Fe₁₄B).

Aujourd'hui, il existe deux voies pour obtenir des aimants permanents :

- Par frittage laser du métal pur : ce procédé, qui utilise de très hautes températures, est donc très coûteux. Les pièces obtenues ont des propriétés mécaniques limitées, ainsi qu'une résistance à l'oxydation limitée.
- Par compound avec un thermoplastique ou éventuellement un thermoset puis injection ou compression pour obtenir la pièce finie. Les propriétés magnétiques sont abaissées, mais les propriétés mécaniques obtenues (résistance à l'impact, flexion etc.) permettent de nouvelles applications.

Dans ces marchés, les polymères thermoplastiques (ci-après TP) sont donc généralement choisis pour leurs propriétés mécaniques, notamment de résistance à l'impact, de flexibilité, et pour leur résistance physico-chimique. Ces polymères thermoplastiques sont faciles à mettre en œuvre par les procédés conventionnels d'injection, extrusion, moulage et/ou assemblage.

Il existe donc une réelle demande en matériaux magnétiques combinant les propriétés mécaniques des TP et les propriétés magnétiques des aimants, tout en ayant une géométrie complexe, et nécessitant un temps de développement le plus faible possible. Les procédés de frittage couche par

couche offrent un moyen de répondre à cette demande mais ils requièrent une transformation spécifique préalable de ces TP et de ces aimants sous la forme de poudres.

- 5 La présente invention a donc pour but de fournir des poudres magnétiques adaptées pour être mises en œuvres dans les dispositifs de frittage et permettre la fabrication de pièces, même de géométrie complexe, aux propriétés satisfaisantes, notamment en terme de densité, de propriétés mécaniques et magnétiques.
- 10 La présente invention a également pour but de fournir un procédé de fabrication d'objets magnétiques, denses, de bonne résolution, et propriétés mécaniques, directement par frittage.

La présente invention a donc pour objet une composition de poudre
15 magnétique frittible comprenant :

- de 50 à 95% d'au moins un aimant pulvérulent;
- de 5 à 50% en poids d'au moins un polymère thermoplastique,

sur le poids total de la composition,

ladite composition de poudre ayant un D50 inférieur à 100 μm .

- 20 Lorsque la teneur en particules magnétiques est inférieure à 50% en poids, il peut être difficile d'atteindre les propriétés magnétiques visées. Lorsque la teneur en particules magnétiques est supérieure à 95% en poids, les objets frittés obtenus à partir de la composition de poudre magnétique frittible de l'invention ont tendance à présenter une résistance mécanique inférieure, et
25 le recyclage de la poudre magnétique frittible a tendance à être plus difficile voire impossible.

Avantageusement, la composition selon l'invention comporte de 0,1 à 5% en poids d'un agent d'écoulement pulvérulent de D50 inférieur à 20 μm , sur le poids total de la composition.

5 La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une composition de poudre selon l'invention, comprenant les étapes suivantes :

a) mélange par compoundage dudit au moins un polymère avec ledit au moins un aimant ;

10 b) broyage, notamment cryobroyage, du mélange obtenu en a) pour obtenir une poudre de D50 inférieur à 100 μm avec un rendement supérieur à 50% ;

c) ajout éventuel d'additifs, tel qu'un agent d'écoulement, à la poudre obtenue en b).

15 Dans le procédé selon l'invention, le rendement supérieur à 50% de l'étape b) est un rendement en poids sur le poids total de poudre initiale avant broyage, et il signifie que pour 100 kg de poudre soumise au broyage, plus de 50 kg de poudre obtenue après broyage présente un D50 inférieur à 100 μm .

20 La présente invention a encore pour objet l'utilisation d'une composition de poudre selon l'invention, de D50 inférieur à 100 μm , pour fabriquer par frittage un objet magnétique.

Avantageusement, l'objet fabriqué par frittage présente les propriétés suivantes :

25

Le D50 correspond à la valeur de la taille de particule qui divise la population de particules examinée exactement en deux. Autrement dit, dans la composition selon l'invention, 50% des particules ont une taille inférieure à 100 μm . Le D50 inférieur à 100 μm de la composition selon l'invention est

essentiel pour obtenir un objet de définition précise, d'aspect de surface lisse et régulier. Le D50 est mesuré selon la norme ISO 9276 - parties 1 à 6 : « Représentation de données obtenues par analyse granulométrique ». Dans la présente description, on utilise un granulomètre laser (Sympatec Helos) et un logiciel (Fraunhofer) pour obtenir la distribution granulométrique de la poudre et en déduire le D50.

I- POLYMERES

A titre d'exemples de polymères appropriés pour la composition de l'invention, on peut citer les polyamides (homopolyamides et copolyamides), les polyoléfines, les époxy et polyesters, les hybrides epoxy/polyether, les polyuréthanes, les copolymères à blocs, et les Les poly-arylène-éther-cétones

Par polyamide (homopolyamide ou copolyamide abrégé CoPA), on entend les produits de polymérisation ou condensation d'un même monomère (cas des homopolyamides) ou de plusieurs monomères différents (cas des CoPA) choisis parmi :

- les monomères de type aminoacides ou acides aminocarboxyliques, et de préférence les acides alpha,oméga-aminocarboxyliques;
- les monomères de type lactames ayant entre 3 à 18 atomes de carbone sur le cycle principal et pouvant être substitués ;
- les monomères de type « diamine.diacide » issus de la réaction entre une diamine aliphatique ayant entre 4 et 18 atomes de carbone et un diacide carboxylique ayant entre 4 et 18 atomes de carbone; et
- leurs mélanges, avec des monomères à nombres de carbones différents dans le cas de copolyamides formés par mélange entre un monomère de type aminoacide et un monomère de type lactame.

Le terme « monomère » dans la présente description des copolyamides doit être pris au sens d' «unité répétitive». En effet, le cas où une unité répétitive du PA 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 diamine.diacide (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 polymériser.

Monomères de type aminoacides :

A titre d'exemples d'alpha,oméga-aminoacides, on peut citer ceux ayant de 4 à 18 atomes de carbone, tels que les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque, n-heptyl-11-aminoundécanoïque et amino-12-dodécanoïque.

Monomères de type lactames :

A titre d'exemples de lactames, on peut citer ceux ayant de 3 à 18 atomes de carbone sur le cycle principal et pouvant être substitués. On peut citer par exemple le b,b-diméthylpropiolactame, le a,a-diméthylpropiolactame, l'amylo lactame, le caprolactame aussi appelé lactame 6, le capryllactame aussi appelé lactame 8, l'oenantholactame, le 2-pyrrolidone et le lauryllactame aussi appelé lactame 12.

Monomères de type « diamine.diacide » :

A titre d'exemples d'acide dicarboxylique, on peut citer les acides ayant entre 4 et 18 atomes de carbone 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 sulphisophtalique, 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 HOOC-(CH₂)₁₀-COOH.

A titre d'exemple de diamine, on peut citer les diamines aliphatiques ayant de 4 à 18 atomes, pouvant être aryliques et/ou cycliques saturées. 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 méthaxylyènediamine, le bis-p aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine.

A titre d'exemples de monomères de type « diamine.diacide », on peut citer ceux résultant de la condensation de l'hexaméthylène diamine avec un diacide C6 à C36, notamment les monomères : 6.6, 6.10, 6.11, 6.12, 6.14, 6.18. On peut citer les monomères résultant de la condensation de la décanediamine avec un diacide C6 à C36, notamment les monomères : 10.10, 10.12, 10.14, 10.18 ; ou résultant de la condensation de la décanediamine avec un acide téréphtalique, c'est-à-dire le monomère 10.T.

A titre d'exemples de copolyamides formés à partir des différents types de monomères décrits ci-dessus, on peut citer les copolyamides résultant de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques ou de deux lactames ou d'un lactame et d'un acide alpha,oméga-aminocarboxylique. 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 d'au moins un autre monomère choisi 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'hexaméthylène diamine et d'acide adipique (PA 6/6.6), des copolymères de caprolactame, de lauryllactame, d'hexaméthylène diamine et
5 d'acide adipique (PA 6/12/6.6), des copolymères de caprolactame, d'hexaméthylène diamine et d'acide azélaïque, d'acide amino 11 undécanoïque, et de lauryllactame, (PA 6/6.9/11/12), des copolymères de caprolactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine, d'acide amino-11-undécanoïque, de lauryllactame (PA 6/6.6/11/12), des copolymères
10 d'hexaméthylène diamine, d'acide azélaïque, et de lauryllactame (PA 6.9/12), des copolymères de 2-pyrrolidone et de caprolactame (PA 4/6), des copolymères de 2-pyrrolidone et de lauryllactame (PA 4/12), des copolymères de caprolactame et d'acide amino 11 undécanoïque (PA 6/11), des copolymères de lauryllactame et de capryllactame (PA 12/8), des
15 copolymères d'acide amino 11 undécanoïque et de 2-pyrrolidone (PA11/4), des copolymères de capryllactame et de caprolactame (PA 8/6), des copolymères de capryllactame et de 2-pyrrolidone (PA 8/4), des copolymères de lauryllactame et de capryllactame (PA 12/8), des copolymères de Lauryllactame et d'acide amino-11-undécanoïque (PA
20 12/11).

Des substances particulièrement préférées sont le polyamide 11 et le polyamide 12, ainsi que les polyamides et copolyamides utilisant notamment des monomères 6.10, 6.12, 6.14, 6.18, 10.10 et 10.12.

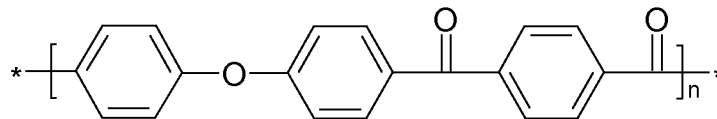
Les diamètres de particules préférés sont sensiblement proches de
25 100 μ m (diamètre médian d50).

On entend par polyoléfines des polymères comprenant des motifs oléfines tels que par exemple des motifs éthylène, propylène, butène-1, etc...

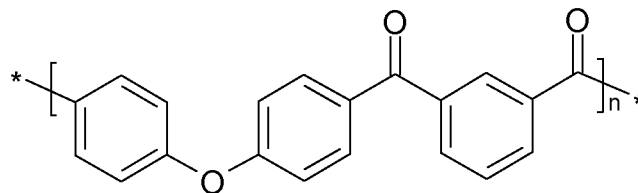
A titre d'exemples, on peut citer :

- Le polyéthylène, le propylène, les copolymères de l'éthylène avec des alphaoléfinés. Ces produits pouvant être greffés par des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés tels que l'anhydride maléique ou des époxydes insaturés tels que le méthacrylate de glycidyle.
- 5 - Les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi (i) les acides carboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters, (ii) les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés, (iii) les acides dicarboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters, leurs hémiesters, leurs anhydrides, (iv) les époxydes insaturés. Ces copolymères de l'éthylène pouvant être greffés par
 10 des anhydrides d'acides dicarboxyliques insaturés ou des époxydes.

Les poly-arylène-éther-cétones utilisables dans l'invention comprennent des motifs de formules IA, de formule IB et leur mélange :



15 Formule IA



Formule IB

- 20 On ne saurait exclure dans un cadre plus général, les poly-arylène-éther-cétones répondant aux noms génériques PEK, PEEKEK, PEEK, PEKEKK (ou E désigne une fonction éther et K une fonction cétone) en particulier lorsque leur utilisation se fait de façon combinée à celle du PEKK dans des proportions massiques ou le PEKK représente plus de 50 % en

proportion massique et de préférence plus de 80 % en proportion massique, bornes comprises.

- De préférence les poly-arylène-éther-cétones sont des Poly-éther-cétones-cétones comprenant un mélange des motifs IA et IB de telle sorte que
- 5 le pourcentage massique en motif téréphtalique par rapport à la somme des motifs téréphtalique et isophtalique soit compris entre 55% et 85% et de préférence entre 55% et 70%, idéalement 60%. Par motif téréphtalique et isophtalique, on entend la formule des acides téréphtalique et isophtalique respectivement.
- 10 Ces poly-arylène-éther-cétones se présentent sous forme de poudres pouvant avoir été préparées par broyage ou précipitation.

Par copolymère à blocs selon l'invention, on entend les polymères thermoplastiques élastomères (TPE), qui comprennent, en alternance, des blocs ou segments dits durs ou rigides (au comportement plutôt thermoplastique) et des blocs ou segments dits souples ou flexibles (au

15 comportement plutôt élastomère). Un bloc est dit « souple » s'il présente une faible température de transition vitreuse (Tg). Par faible température de transition vitreuse, on entend une température de transition vitreuse Tg inférieure à 15 °C, de préférence inférieure à 0°C, avantageusement inférieure

20 à -15°C, encore plus avantageusement à -30°C, éventuellement inférieure à -50°C.

Par blocs souples ou mous envisageables dans le copolymère selon l'invention, on entend notamment ceux choisis parmi les blocs polyéther, les blocs polyester, les blocs polysiloxane, tels que les blocs

25 polydiméthylsiloxane ou PDMS, les blocs polyoléfine, les blocs polycarbonate, et leurs mélanges. Les blocs souples envisageables sont décrits par exemple dans la demande de brevet français n° : 0950637 page 32 ligne 3 à page 38 ligne 23. A titre d'exemple, les blocs polyéthers sont choisis parmi le poly(éthylène glycol) (PEG), le poly(1,2-propylène glycol) (PPG), le

poly(1,3-propylène glycol) (PO3G), le poly(tétraméthylène glycol) (PTMG), et leurs copolymères ou mélanges. De préférence, la masse molaire en nombre Mn des blocs souples selon l'invention est comprise dans la gamme allant de 250 à 5000 g/mol, de préférence de 250 à 3000 g/mol, et de préférence encore
5 de 500 et 2000 g/mol.

Les blocs rigides peuvent être à base de polyamide, de polyuréthane, de polyester ou d'un mélange de ces polymères. Ces blocs sont notamment décrits dans la demande de brevet français n° : 0856752. Les blocs rigides sont de préférence à base de polyamide.

10 Les blocs polyamide (abrégé PA) peuvent comporter des homopolyamides ou des copolyamides. Les blocs polyamide envisageables dans la composition de l'invention sont notamment ceux définis dans la demande FR0950637 de la page 27 ligne 18 à la page 31 ligne 14. De préférence, la masse molaire en nombre Mn des blocs polyamide est comprise dans la
15 gamme allant de 400 à 20000 g/mol, de préférence de 500 à 10000 g/mol, et de préférence encore de 600 et 3000 g/mol. A titre d'exemples de blocs polyamides, on peut citer ceux comprenant au moins une des molécules suivantes: PA12, PA11, PA10.10, PA6.10, PA6, PA6/12, un copolyamide comprenant au moins un des monomères suivants : 11, 5.4, 5.9, 5.10, 5.12,
20 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6.4, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 10.4, 10.9, 10.10, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 10.T, 12.4, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 12.T et leurs mélanges ou copolymères.

Avantageusement, ledit au moins un copolymère à blocs comprend au moins un bloc choisi parmi : les blocs polyéther, les blocs polyester, les blocs
25 polyamide, les blocs polyuréthane, et leurs mélanges. A titre d'exemple de copolymère à blocs durs et à blocs souples, on peut citer respectivement (a) les copolymères à blocs polyester et blocs polyéther (appelés aussi COPE ou copolyétheresters), (b) les copolymères à blocs polyuréthane et blocs polyéther (appelés aussi TPU abréviation de polyuréthanes

thermoplastiques) et (c) les copolymères à blocs polyamide et blocs polyéther (appelés aussi PEBA selon l'IUPAC, ou encore polyéther-bloc-amide).

De préférence, ledit au moins un copolymère comprend un copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther (PEBA). Avantageusement, ledit PEBA
5 comprend du PA12-PEG, PA6-PEG, PA6/12-PEG, PA11-PEG, PA12-PTMG, PA6-PTMG, PA6/12-PTMG, PA11-PTMG, PA12-PEG/PPG, PA6-PEG/PPG, PA6/12-PEG/PPG, PA11-PEG/PPG, PA11/PO3G, PA6.10/PO3G et/ou PA10.10/PO3G.

Dans la présente description, et par convention dans domaine de la
10 fabrication d'objets tridimensionnels par agglomération de poudre par fusion, la température de fusion (Tf) de la poudre polymère correspond à la température de fusion en première chauffe (Tf1) de la poudre. Elle est mesurée selon la norme ISO 11357-3 Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) Part 3. Le copolymère à blocs a une température de fusion
15 Tf (de première chauffe : Tf1) inférieure à 180°C. L'utilisation de tels copolymères de Tf < 180°C dans la composition de l'invention permet d'obtenir, notamment par frittage, des objets tridimensionnels de flexibilité améliorée (module inférieur à 1000 MPa) par rapport aux pièces obtenues par frittage de poudres de polyamide 12 ou 11 par exemple.

20 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ratio en poids des blocs rigides sur les blocs souples du copolymère selon l'invention est inférieur à 0,7. Ceci permet l'obtention d'objets tridimensionnels de flexibilité encore meilleure, par exemple de module d'élasticité inférieur à 100 MPa et d'allongement à la rupture supérieur à 100%, mesuré selon la norme ISO 527-
25 2 : 93-1BA.

Par particule magnétique au sens de l'invention, on entend au sens de l'invention les particules magnétiques à base de terres rares et/ou à base

d'alnico (Aluminium, Nickel, Cobalt) et/ou à base de ferrite, et de D50 compris dans la gamme de 0,1 à 100 μm .

Comme particules de ferrite, on peut utiliser des particules de ferrite de type magnétoplombite. Des exemples spécifiques des particules de ferrite de type magnétoplombite peuvent comprendre des particules de ferrite de baryum, des particules de ferrite de strontium et des particules de ferrite de baryum-strontium, qui sont représentées par la formule: AOnFe_2O_3 (où A est Ba, Sr ou Ba-Sr; $n = 5,0$ à $6,5$), ainsi que des particules obtenues par incorporation dans ces particules de ferrite, d'au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Ti, Mn, Al, La, Zn, Bi et Co en une quantité de préférence de 0,1 à 7,0 moles%.

Les particules de ferrite ont un diamètre de particule moyen de préférence de 1,0 à 5,0 μm , plus préférablement de 1,0 à 2,0 μm ; Une valeur de surface spécifique BET de préférence 1 à 10 m^2/g , plus préférablement 1 à 5 m^2/g ; Une force coercitive IHc de préférence de 119 à 557 kA / m (1 500 à 7 000 Oe), mieux encore 119 à 398 kA / m (1 500 à 5 000 Oe); Et une valeur d'aimantation résiduelle de préférence de 100 à 300 mT (1 000 à 3 000 G), mieux encore de 100 à 200 mT (1 000 à 2 000 G).

Les particules magnétiques de terres rares sont des particules de composés métalliques composées d'au moins un élément de terre rare et d'au moins un métal de transition. Des exemples de particules magnétiques de terres rares peuvent comprendre des particules magnétiques telles que des particules à base de cobalt de terres rares, des particules à base de terres rares-fer-bore et des particules à base de terres rares-fer-azote. Parmi ces particules magnétiques de terres rares, on préfère en particulier les particules à base de terres rares-fer-bore et les particules à base d'azote de fer rare-fer à cause de la production d'aimants liés ayant d'excellentes propriétés magnétiques.

Les particules magnétiques de terres rares ont un D50 de préférence de 1 à 100 μm , plus préférentiellement de 1 à 80 μm . Une valeur de surface spécifique BET de préférence de 0,5 à 5 m^2 / g , plus préférentiellement de 0,5 à 3 m^2 / g ; Une force coercitive I_{Hc} de préférence de 239 à 1 591 kA / m (3,0 à 20 kOe), mieux encore 318 à 1 114 kA / m (4,0 à 15 kOe); Et une valeur d'aimantation résiduelle de préférence de 0,3 à 1,8 mT (3,0 à 18 kG), plus préférentiellement de 0,5 à 1,3 mT (5,0 à 13 kG).

Les particules magnétiques à base de Nb-Fe-B peuvent être mélangées directement avec la résine polymère. Cependant, dans le cas où les particules magnétiques à base de Nb-Fe-B sont sous la forme de fines particules en forme de flocons, les particules sont de préférence préalablement pulvérisées en particules ayant un diamètre moyen de particule inférieur ou égal à 100 μm avant mélange en utilisant par exemple un broyeur à jet, un atomiseur, un broyeur à boulets, etc., afin d'obtenir une plus grande fluidité et des propriétés magnétiques améliorées pour la composition de poudre résultante selon l'invention.

Avantageusement, les particules magnétiques utilisées dans la poudre selon l'invention peuvent de manière optionnelle avoir été soumises à divers traitements de surface avant afin d'éviter une détérioration de leurs propriétés magnétiques due à l'oxydation, mais ce n'est pas obligatoire, car l'utilisation de polymère, notamment polyamide, dans la composition selon l'invention permet déjà de limiter ce problème d'oxydation des particules métalliques.

Comme matériau de revêtement utilisable dans les traitements de surface des particules métalliques magnétiques ou aimants, on peut utiliser des agents de couplage à base de silane, des agents de couplage à base de titane, des agents de couplage à base d'aluminium, des polymères de siloxane, des agents de traitement de surface à base d'acide phosphorique

organique, des agents phosphoriques inorganiques Des agents de traitement de surface à base d'acide ou similaires. Parmi ces matériaux de revêtement, on préfère les agents de couplage à base de silane.

5 La poudre de composition conforme à l'invention peut être réalisée par différents procédés, tels que :

- mélange à sec (« dry-blend ») d'une poudre de polyamide et d'une poudre magnétique, comprenant éventuellement des additifs (modifiants, stabilisants UV, stabilisants thermiques, antioxydants, charges, agents de
10 démoulage, pigments, agents de couplage, matériaux de renfort tels que du talc ou des fibres de verre, lubrifiant...).

- extrusion d'une poudre de polyamide et d'une poudre magnétique, comprenant éventuellement des additifs (modifiants, stabilisants UV, stabilisants thermiques, antioxydants, charges, agents de démoulage,
15 pigments, agents de couplage, matériaux de renfort tels que du talc ou des fibres de verre, lubrifiant...), puis broyage afin d'obtenir une poudre dont la granulométrie (D50) est comprise dans la gamme de 0.1 et 100 µm.

On peut éventuellement ajouter un ou plusieurs additifs à cette poudre broyée, choisis parmi : agents d'écoulement, stabilisants, agents de couplage,
20 etc.

Avantageusement, La composition de l'invention comprend en outre un agent d'écoulement en quantité suffisante (qui représente de 0,1 à 5% en poids de la composition) pour que la composition s'écoule et forme une couche plane, notamment lors d'un procédé de frittage couche par couche.

25 L'agent d'écoulement est choisi parmi ceux couramment utilisés dans le domaine du frittage de poudres polymères. De préférence, cet agent d'écoulement est de forme sensiblement sphérique. Il est par exemple choisi parmi : les silices, les silices précipitées, les silices hydratées, les silices vitreuses, les silices fumées, les silices pyrogénées, les phosphates vitreux, les

borates vitreux, les oxydes vitreux, l'alumine amorphe, le dioxyde de titane, le talc, le mica, le kaolin, l'attapulgite, les silicates de calcium, l'alumine et les silicates de magnésium.

Les compositions selon l'invention peuvent bien entendu comprendre en outre tout type d'additif approprié pour les poudres polymères utilisées en frittage : notamment des additifs qui contribuent à améliorer les propriétés de la poudre pour son utilisation en technologie d'agglomération et/ou des additifs permettant d'améliorer les propriétés mécaniques (contrainte à la rupture et allongement à la rupture) ou esthétiques (couleur) des objets obtenus par fusion. La composition de l'invention peut notamment comprendre des colorants, des pigments pour la coloration, du TiO₂, des pigments pour l'absorption infra rouge, du noir de carbone, des additifs anti-feu, des fibres de verre, des fibres de carbone, etc. Les compositions de l'invention peuvent contenir en outre au moins un additif choisi parmi les stabilisants anti-oxygène, les stabilisants à la lumière, les agents anti-chocs, les agents antistatiques, les agents ignifugeants, et leurs mélanges. Ces additifs sont sous forme de poudre de D50 inférieur à 20 µm. L'introduction de ces additifs au cours du procédé de fabrication de la composition de poudre selon l'invention permet d'améliorer leur dispersion et leur efficacité.

Un procédé de frittage mettant en œuvre une composition conforme à l'invention permet d'obtenir directement des pièces magnétiques colorées sans opération ultérieure, de revêtement ou peinture.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une composition de poudre thermoplastique telle que définie précédemment, dans un procédé de frittage pour fabriquer un objet magnétique...

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un objet magnétique tridimensionnel, comprenant le frittage couche par couche d'une poudre de composition selon l'invention.

La présente invention a notamment pour objet un procédé de fabrication de pièces tridimensionnelles à partir de poudre selon l'invention par un procédé couche par couche, dans lequel des régions de la couche de poudre respective sont fondues sélectivement via l'introduction d'énergie électromagnétique, où la sélectivité est obtenue par l'application de susceptors, d'inhibiteurs, ou via des masques. On peut citer à titre d'exemple tous les procédés tels que ceux plus connus sous les noms : Selective Laser Sintering, SLS, ou tous les procédés de type frittage à haute vitesse : tels que connus sous les termes : HSS, Multi Jet Fusion MJF de HP, frittage sélectif au moyen d'un masque, frittage SMS, frittage sélectif à chaud SHS, etc. De préférence, ledit procédé utilise le frittage laser (laser sintering).

La présente invention concerne un objet magnétique tridimensionnel susceptible d'être fabriqué selon le procédé décrit précédemment, ledit objet présentant les propriétés suivantes :

- Coercivité intrinsèque $H_{ci} = 1$ à 15 kOe ; et/ou
 - Remanence $B_r = 0.3$ à 1.8 T
- Selon le MMPA STANDARD No. 0100-00 ;
- Résistance au choc IZOD comprise dans la gamme de 10 à 30 kJ/m² selon la norme ISO 180 :2000 à 23°C ; et/ou
 - Module en flexion compris dans la gamme de 50 à 200 MPa selon la norme ISO 178 :2010.

Avantageusement, ledit objet tridimensionnel est un composant d'équipement sportif, de chaussure, de chaussure de sport, de semelle de chaussure, de décoration, de bagage, de lunettes, de mobilier, d'équipement audio-visuel, informatique, d'équipement automobile ou aéronautique et/ou

un composant d'équipement médical., électrique, électroménager, informatique, électronique et/ou microélectronique.

Les objets obtenus par frittage selon l'invention présentent les propriétés
5 avantageuses suivantes :

- Module supérieur à une pièce obtenue par injection ;
- Obtention de pièces au design complexe avec possibilité de faire des pièces articulées ou avec des inclusions d'éléments ;
- Temps de développement accéléré (pas besoin de moule
10 contrairement à l'injection) ;

Et, par rapport à des pièces métalliques purement métalliques obtenues par frittage :

- Meilleures propriétés mécaniques : résistance à l'impact, flexibilité, allongement à la rupture ;
- 15 • Résistance à la corrosion.

20

25

30

35

40

Revendications

1- Composition de poudre magnétique frittible comprenant :

- 5 - de 50 à 95% en poids d'au moins un aimant pulvérulent;
 - de 5 à 50% en poids d'au moins un polymère thermoplastique,
sur le poids total de la composition.

ladite composition de poudre ayant un D50 compris dans la gamme de 0,1 à
100 µm.

10

2- Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit au moins
un copolymère est choisi parmi : les polyamides, les polyoléfines, les époxy
et polyesters, les hybrides epoxy/polyether, les polyuréthanes, les
copolymères à blocs, les poly-arylène-éther-cétones, et leurs mélanges.

15

3- Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle ledit au
moins un aimant pulvérulent est choisi parmi les particules à base de terres
rares et/ou à base d'alnico et/ou à base de ferrite, et de D50 compris dans la
gamme de 0,1 à 100 µm.

20

4-Procédé de fabrication d'une composition de poudre selon l'une
quelconque des revendications 1 à 3, comprenant les étapes suivantes :

a) mélange par compoundage dudit au moins un polymère avec ledit
au moins un aimant ;

25 b) broyage du mélange obtenu en a) pour obtenir une poudre de D50
inférieur à 100 µm avec un rendement supérieur à 50% ;

c) ajout éventuel d'additifs, tel qu'un agent d'écoulement, à la poudre
obtenue en b).

5-Procédé de fabrication d'une composition de poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant le mélange à sec d'une poudre dudit polymère et dudit aimant pulvérulent.

5 6- Utilisation d'une composition de poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, pour fabriquer par frittage un objet magnétique.

7- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant en outre un agent d'écoulement choisi parmi : les silices, les silices hydratées, l'alumine amorphe, les silices vitreuses, les phosphates vitreux, les borates vitreux, les oxydes vitreux, le dioxyde de titane, le talc, le mica, les silices fumées, les silices pyrogénées, le kaolin, l'attapulгите, les silicates de calcium, l'alumine et les silicates de magnésium.

15 8- Procédé de fabrication d'un objet tridimensionnel magnétique, comprenant le frittage couche par couche d'une poudre d'une composition conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 3.

9- Objet tridimensionnel magnétique susceptible d'être fabriqué selon le procédé de la revendication 8, ledit objet présentant au moins une des propriétés suivantes :

- Coercivité intrinsèque $H_{ci} = 1$ à 15 kOe ; et/ou
- Remanence $B_r = 0.3$ à 1.8 T

Selon le MMPA STANDARD No. 0100-00 ;

- 25
- Résistance au choc IZOD comprise dans la gamme de 10 à 30 kJ/m² selon la norme ISO 180 :2000 à 23°C ; et/ou
 - Module en flexion compris dans la gamme de 50 à 200 MPa selon la norme ISO 178 :2010.

10- Objet selon la revendication 9, ledit objet étant un composant d'équipement sportif, de chaussure, de chaussure de sport, de semelle de chaussure, de décoration, de bagage, de lunettes, de mobilier, d'équipement audio-visuel, informatique, d'équipement automobile ou aéronautique et/ou
5 un composant d'équipement médical, électrique, électroménager, informatique, électronique et/ou microélectronique.

* * *

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/053176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B22F1/00 B22F3/105 H01F1/057 C04B35/26 H01F1/03
 H01F1/06 H01F1/08
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B22F H01F C04B
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 685 475 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]) 15 January 2014 (2014-01-15)	1-7
Y	column 3, paragraph [0011] column 9, paragraph [0045] columns 10-11, paragraph [0051] column 11, paragraph [0054] column 16, paragraph [0072]	8-10
Y	----- WO 2015/006697 A1 (HEIKKILA KURT E [US]) 15 January 2015 (2015-01-15)	8-10
A	page 1, lines 11-16, 24-27 page 3, lines 5-10 page 8, lines 14-24 page 13, line 19 - page 14, line 4 page 17, line 25 - page 18, line 7 page 32, lines 16-18 ----- -/--	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24 January 2018	Date of mailing of the international search report 01/02/2018
---	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/053176

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/185967 A1 (SIEMENS AG [DE]) 19 December 2013 (2013-12-19) the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/053176

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2685475	A1	15-01-2014	CN 103081037 A	01-05-2013
			EP 2685475 A1	15-01-2014
			JP 5103553 B1	19-12-2012
			JP 2013030741 A	07-02-2013
			KR 20140036996 A	26-03-2014
			TW 201301311 A	01-01-2013
			US 2013135070 A1	30-05-2013
			WO 2012176513 A1	27-12-2012

WO 2015006697	A1	15-01-2015	CA 2915662 A1	15-01-2015
			EP 3019648 A1	18-05-2016
			US 2015080495 A1	19-03-2015
			US 2016256925 A1	08-09-2016
			US 2017028475 A1	02-02-2017
			US 2017120326 A1	04-05-2017
			WO 2015006697 A1	15-01-2015

WO 2013185967	A1	19-12-2013	DE 102012210081 A1	19-12-2013
			WO 2013185967 A1	19-12-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2017/053176

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B22F1/00 B22F3/105 H01F1/057 C04B35/26 H01F1/03 H01F1/06 H01F1/08				
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) B22F H01F C04B				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	EP 2 685 475 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]) 15 janvier 2014 (2014-01-15)	1-7		
Y	colonne 3, alinéa [0011] colonne 9, alinéa [0045] colonnes 10-11, alinéa [0051] colonne 11, alinéa [0054] colonne 16, alinéa [0072] -----	8-10		
Y	WO 2015/006697 A1 (HEIKKILA KURT E [US]) 15 janvier 2015 (2015-01-15)	8-10		
A	page 1, lignes 11-16, 24-27 page 3, lignes 5-10 page 8, lignes 14-24 page 13, ligne 19 - page 14, ligne 4 page 17, ligne 25 - page 18, ligne 7 page 32, lignes 16-18 ----- -/--	1-7		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	"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			
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"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			
"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)	"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			
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée				
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale			
24 janvier 2018	01/02/2018			
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé			
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Helgadóttir, Inga			

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2013/185967 A1 (SIEMENS AG [DE]) 19 décembre 2013 (2013-12-19) le document en entier -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/053176

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2685475	A1	15-01-2014	CN 103081037 A	01-05-2013
			EP 2685475 A1	15-01-2014
			JP 5103553 B1	19-12-2012
			JP 2013030741 A	07-02-2013
			KR 20140036996 A	26-03-2014
			TW 201301311 A	01-01-2013
			US 2013135070 A1	30-05-2013
			WO 2012176513 A1	27-12-2012

WO 2015006697	A1	15-01-2015	CA 2915662 A1	15-01-2015
			EP 3019648 A1	18-05-2016
			US 2015080495 A1	19-03-2015
			US 2016256925 A1	08-09-2016
			US 2017028475 A1	02-02-2017
			US 2017120326 A1	04-05-2017
			WO 2015006697 A1	15-01-2015

WO 2013185967	A1	19-12-2013	DE 102012210081 A1	19-12-2013
			WO 2013185967 A1	19-12-2013
