

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 105 246

②1 N° d'enregistrement national : **19 15170**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 89/02** (2019.12), **C 08 K 5/053**, **B 29 C 64/118**

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 Utilisation de PROTEINES en impression 3D.

②2 Date de dépôt : 20.12.19.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 25.06.21 Bulletin 21/25.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 14.01.22 Bulletin 22/02.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE SA —FR et
ARKEMA FRANCE SA — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *DUBOIS Jean-Luc, BROCAS Anne-
Laure et CAZAUMAYOU Sylvie.*

⑦3 Titulaire(s) : *ARKEMA FRANCE SA, ARKEMA
FRANCE SA.*

⑦4 Mandataire(s) : *ARKEMA FRANCE.*

FR 3 105 246 - B1



Description

Titre de l'invention : Utilisation de PROTEINES en impression 3D

DOMAINE DE L'INVENTION

- [0001] La présente invention se rapporte à l'utilisation de polymères naturels de la famille des protéines ne présentant pas d'activité enzymatique en tant que matériaux sacrificiel du modelage en 3D par dépôt de filaments en fusion.
- [0002] De tels matériaux présentent une solubilisation ou une dispersibilité rapide dans l'eau tout en combinant les propriétés thermomécaniques idéales pour en faire des fils ou jones utilisables en impression 3D (modelage par dépôt de filaments en fusion).
- [0003] Ces matériaux sont par ailleurs issus d'une ressource naturelle et sont biodégradables.
- [0004] Concernant plus particulièrement le domaine de l'impression tridimensionnelle (ou impression 3D), cette technologie permet de fabriquer de manière additive (en anglais : « additive manufacturing » ou AM) un objet réel à partir d'un objet virtuel. Elle est basée sur la découpe de l'objet virtuel 3D en lamelles 2D de très fine épaisseur. Ces fines lamelles sont déposées une à une en les fixant sur les précédentes, ce qui reconstitue l'objet réel. Parmi les matériaux constitutifs de l'objet, on trouve les matériaux plastiques (notamment l'acrylonitrile butadiène styrène (ou ABS) et l'acide polylactique (ou PLA)), la cire, le métal ou les céramiques. Des exemples de techniques additives sont le dépôt de filaments en fusion (« Fuse filament fabrication » (FFF)) et le frittage par laser (en anglais « laser sintering »).
- [0005] Le modelage par dépôt de filaments en fusion est une technique mécanique qui consiste à faire fondre un filament de matière synthétique (généralement du plastique type ABS ou PLA) à travers une buse d'extrusion chauffée à une température variant entre 160 et 270 °C. De cette buse en sort un filament en fusion, d'un diamètre de l'ordre du dixième de millimètre. Ce fil est déposé en ligne et vient se coller par refusion sur ce qui a été déposé au préalable. Cette technique permet de créer des pièces en bonne matière, disposant de caractéristiques mécaniques, thermiques et d'une stabilité identiques aux pièces thermoplastiques injectées. Cette technique a également un avantage important concernant la structure de support nécessaire à la production des pièces, puisque ce support de construction est dans la plupart des cas constitué dans une autre matière que celle constitutive de l'objet créé, matière qui est éliminée dudit objet, lorsque le processus de construction de ce dernier est fini.
- [0006] Le support de construction est généralement une composition polymérique hydrosoluble ou hydrodispersible répondant à un cahier des charges bien précis. Parmi les propriétés recherchées, outre la résistance mécanique, la température de transition vitreuse du copolymère qui doit être proche du matériau à imprimer, sa stabilité

thermique ou sa facilité de mise en œuvre, la cinétique de solubilisation ou de dispersibilité dans l'eau est de première importance.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

[0007] Cette technique d'impression 3D, nécessite des matériaux supports permettant la construction de pièces complexes, ceci est par exemple décrit dans WO2010/045147.

Parmi les autres matériaux supports, on retrouve :

- [0008] – Le polyvinyl alcool (soluble dans l'eau avec des temps très longs)
- Le Polystyrene choc, soluble dans le limonène.
- Le BVOH copolymère butanediol/alcool vinylique, soluble dans l'eau.
- Les copolymères (méth)acryliques.
- Les Supports détachables.

[0009] Les inconvénients majeurs sont : la nature des matériaux support, ainsi que le milieu dans lequel sont solubilisés et/ou dispersés ces derniers. Les matériaux supports sont principalement issus de ressources fossiles. De plus, ils se solubilisent dans des conditions particulières : solvant, pH élevé, température. Ces polymères supports ne peuvent être utilisés que par des professionnels et non par des particuliers. En outre, les produits de dégradation/solubilisé dans l'eau ne sont pas biodégradables dans ce milieu. Il n'est donc pas souhaitable de les utiliser dans un environnement domestique où les eaux usées sont acheminées vers des stations de traitement qui ne peuvent pas gérer ces produits.

[0010] Une nouvelle formulation à base de protéines, d'additifs et le cas échéant d'enzyme a été développée pour être utilisée en tant que matériau support. Cette formulation présente l'avantage de constituer un matériau dédié à l'impression 3D et les enzymes présentes permettent d'améliorer la dispersibilité dans l'eau disponible domestiquement (« eau du robinet »). Cette formulation est facilement et rapidement dissoute voire hydrolysée.

[0011] Les protéines utilisées sont des polymères biodégradables. Parmi les polymères biodégradables, les polyesters peuvent être utilisés comme matériaux imprimables. Cependant, ils ne possèdent pas les propriétés d'être à la fois solubles dans un milieu aqueux et d'avoir des bonnes propriétés mécaniques (similaire aux propriétés du matériau imprimé). Le polyacide lactique est également un polymère biodégradable (compostable en milieu industriel, mais pas dégradé en milieu aqueux) mais qui n'est soluble que dans des solvants de type dichlorométhane, THF, chloroforme. Les protéines utilisées dans cette formulation peuvent être associées à une enzyme pour pouvoir être dispersées dans des conditions douces. Pour une utilisation domestique, le matériau imprimé en 3D avec sa composition sacrificielle peut être placé dans un lave-vaisselle avec une dose de savon du commerce qui donnera le pH approprié pour

faciliter la dissolution et la dispersion ; et dans le cas d'un besoin d'un pH acide pour une formulation avec une enzyme, on pourra ajouter une dose de vinaigre domestique dans le compartiment du lave-vaisselle. Alternativement on pourrait aussi ajouter une dose de levure chimique (bicarbonate de sodium) pour ajuster la basicité.

[0012] La formulation proposée ici est basée sur une formulation contenant une protéine, un/des plastifiant(s), un tensioactif et le cas échéant au moins une enzyme. Cette formulation permet d'avoir un matériau imprimable en 3D et supportant le matériau imprimé. L'ajout d'enzymes rend cette formulation hydrolysable dans des conditions domestiques de manière rapide.

Résumé de l'invention

[0013] L'invention concerne donc l'utilisation d'une composition en tant que matériau sacrificiel du modelage en 3D par dépôt de filaments en fusion, cette composition comprenant :

[0014] -Au moins une protéine ne présentant pas d'activité enzymatique.

[0015] -Au moins un plastifiant

[0016] -De l'eau

Description des modes de réalisation

[0017] Par solubilisation ou dispersibilité dans l'eau, on entend une solubilisation ou une dispersibilité dans une phase aqueuse dont le pH est compris entre 5,5 et 14, bornes comprises et à une température comprise entre 25 et 70°C.

[0018] Un copolymère est dit « dispersible », s'il forme à une concentration de 5% en poids dans un solvant, à 25°C, une suspension stable de fines particules, généralement sphériques. La taille moyenne des particules constituant ladite dispersion est inférieure à 1 µm et, plus généralement, varie entre 5 et 400 nm, de préférence de 10 à 250 nm en poids. Ces tailles de particules sont mesurées par diffusion de lumière.

[0019] Lorsque le solvant est l'eau, on parle de copolymère « hydrodispersible ».

[0020] Les protéines d'origine animales ou végétales utilisables dans le cadre de l'invention peuvent être les suivantes de façon non limitative :

[0021] Les gélatines, les protéines fibrillaires, les lactosérum, l'albumine, la keratine, les protéines de soja, de blé, de maïs ou issues d'autres plantes ou encore les caséines et caséinates. De préférence il s'agit de caséines ou caséinates.

[0022] Les proportions de caséines ou caséinates sont comprises entre 50 et 90 % en masse de la composition utilisée dans l'invention.

[0023] Par caséine on entend tout type de caséines ou caséinates et de préférence les caséinates.

[0024] Les proportions d'eau sont comprises entre 5 et 25 % en masse de la composition utilisée dans l'invention.

- [0025] Parmi les plastifiant présents dans la composition utilisée dans l'invention, il peut s'agir de tout type de plastifiant et en particulier le glycérol dont les proportions peuvent varier de 5 à 25 % en masse.
- [0026] Des enzymes peuvent être rajoutées à la composition. Elles permettent l'hydrolyse de la ou des protéine (s) utilisée (s) dans la composition : elles peuvent aussi être ajoutées ultérieurement, au moment de placer l'objet dans le lave-vaisselle.
- [0027] Les compositions utilisées dans l'invention peuvent être mises en forme sous forme de filament extrudé, ces filaments extrudés étant également objet de l'invention
- [0028] L'invention porte également sur les objets obtenus à l'aide de l'utilisation des compositions de l'invention.

Exemples

- [0029] Le mélange de réactifs pour la formulation de l'invention est le suivant :
- [0030] -70% en masse CASEINE de lait de bovin C7078 (Sigma Aldrich) ; la composition en caséine du lait est en (g/L): α -s1 (12-15); α -s2 (3-4); β (9-11); et κ (2-4).
 -10% en masse EAU
 -20% en masse GLYCEROL
- [0031] La formulation est agitée à température ambiante pendant 10 minutes puis est chauffée à une température de 160°C sous une presse à compression pour former une pastille de 2.5cm de diamètre et 1mm d'épaisseur. La pastille est ensuite placée dans un bécher, sous agitation, dans un milieu alcalin à pH=12 (solution tampon) à une température de 60°C qui sont les conditions types de lavage en lave-vaisselle.
- [0032] La formulation décrite est comparée à des polymères sacrificiels commerciaux : grade commercial 1 (3D Gence ESM 10 de la société 3D Gence) et grade commercial 2 (13 CGPH007 13% elvaloy référence SR 30 de la société Stratasys). Il s'agit de polymères sacrificiels (méth)acrylique solubles à pH 12 et 60°C testés sous forme de pastilles selon le même protocole que pour l'invention.
- [0033] Les échantillons sont sortis périodiquement et pesés pour évaluer la perte de poids en % liée à la dissolution de la formulation. Les tests sont réalisés à un pH de 12 à 60°C (tableau 1).
- [0034]

[Tableaux1]

Temps (mn)	Invention	Grade commercial 1	Grade commercial 2
0	0,00%	0,00%	0,00%
10	45,63%	-2,32%	
			5,69%
20	100,00%	16,09%	
30		46,19%	8,94%
40		60,98%	
			14,63%
50		71,18%	
60			18,70%
65		87,25%	
75		100,00%	23,58%
90			28,46%

[0035] On constate que la formulation de l'invention se dissout plus rapidement que les formulations des grades commerciaux 1 et 2

Revendications

- [Revendication 1] Utilisation d'une composition en tant que matériau sacrificiel du modelage en 3D par dépôt de filaments en fusion, cette composition comprenant :
- Au moins une protéine ne présentant pas d'activité enzymatique.
 - Au moins un plastifiant
 - De l'eau
- [Revendication 2] Utilisation selon la revendication 1 dans laquelle au moins une protéine est issue de la famille des caséines ou caséinates.
- [Revendication 3] Utilisation selon l'une des revendications précédentes dans laquelle la composition comprend en plus une enzyme.
- [Revendication 4] Utilisation selon les revendications 2 ou 3 dans laquelle au moins un plastifiant est le glycérol.
- [Revendication 5] Utilisation selon la revendication 4 dans laquelle la composition comprend les éléments suivants:
- De 50 à 90 % en masse d'un composé de la famille des caséines ou caséinates
 - De 5 à 25 % en masse de glycérol
 - De 5 à 25 % en masse d'eau.
- [Revendication 6] filament extrudé issu d'une composition telle qu'utilisée dans les revendications précédentes.
- [Revendication 7] Objet obtenu selon une des utilisations des revendications précédentes ou d'un filament de la revendication 6.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

LAURENT CHAUNIER ET AL: "Plasticized protein for 3D printing by fused deposition modeling",
AIP CONFERENCE PROCEEDINGS,
vol. 1769, 1 janvier 2016 (2016-01-01),
page 190001, XP055742022,
NEW YORK, US
ISSN: 0094-243X, DOI: 10.1063/1.4963611

US 4 076 846 A (NAKATSUKA RYUZO ET AL)
28 février 1978 (1978-02-28)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT