

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

①1 N° de publication : **3 079 517**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **18 52698**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 F 2/46** (2018.01), B 29 C 64/135, B 33 Y 70/00,
C 08 F 2/38, C 08 F 2/44, C 08 F 20/10

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 PROCÉDE POUR LA REALISATION D'UN OBJET TRIDIMENSIONNEL PAR UN PROCES-
SUS DE PHOTO-POLYMERISATION MULTI-PHOTONIQUE ET DISPOSITIF ASSOCIE.

②2 Date de dépôt : 28.03.18.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 04.10.19 Bulletin 19/40.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 01.01.21 Bulletin 20/53.

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) : *ECOLE CENTRALE DE
MARSEILLE Etablissement public —FR, UNIVERSITE
D'AIX-MARSEILLE Etablissement public FR et
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE Etablissement public — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : GALLAIS-DURING LAURENT et
ANDRE JEAN-CLAUDE.

⑦3 Titulaire(s) : *ECOLE CENTRALE DE MARSEILLE
Etablissement public, UNIVERSITE D'AIX-
MARSEILLE Etablissement public, CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Etablissement public.*

⑦4 Mandataire(s) : INNOVATION COMPETENCE
GROUP.

FR 3 079 517 - B1



Procédé pour la réalisation d'un objet tridimensionnel par un processus de photo-polymérisation multi-photonique et dispositif associé

La présente invention concerne le domaine de l'impression tridimensionnelle. Plus
5 particulièrement, la présente invention concerne un procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel et un dispositif pour la mise en œuvre de ce procédé.

Les technologies d'impression tridimensionnelle ont connu un engouement
considérable depuis leurs premières utilisations au milieu des années 1980. Les techniques
10 d'impression tridimensionnelles généralement utilisées se basent sur un principe de la fabrication additive, c'est-à-dire qu'un objet est obtenu séquentiellement par la superposition de couches ou par apport séquentiel ou continu de matière.

On connaît du document FR 2567668 un dispositif pour la réalisation de modèles de
pièces industrielles. Ce dispositif permet de réaliser des pièces par balayage de plans
15 successifs, par exemple horizontaux, le balayage s'effectuant du bas vers le haut de la cuve contenant un liquide monomère.

Parmi les différents procédés d'impression tridimensionnelle, on distingue plus
particulièrement le FDM (correspondant à l'acronyme anglais Fused Deposition Modeling)
correspondant à un modelage par dépôt de matière en fusion, la stéréo-lithographie
20 également connu sous l'acronyme SLA, et le frittage sélectif par laser dans lequel un laser agglomère une couche de poudre. Ces différentes techniques ont été considérablement améliorées au cours de ces dernières années de sorte qu'elles ne sont plus seulement utilisées pour la réalisation de prototypes, mais de plus en plus souvent pour la réalisation d'objets fonctionnels.

25 Une technique d'impression tridimensionnelle a été développée en 1984. Il s'agit de la stéréo-lithographie par photo-polymérisation d'une résine liquide. Cette technique permet de fabriquer un objet tridimensionnel par une succession de couches de résine photo-polymérisable. L'objet est fabriqué dans un bain de résine liquide. La résine est généralement polymérisée par polymérisation radicalaire à partir d'une composition de
30 monomères acrylates ou par polymérisation cationique à partir d'une composition de monomères époxy et d'un photo-initiateur ou photo-amorceur qui permet la polymérisation sous l'effet d'une radiation lumineuse. Certaines compositions appliquées aux applications de stéréo-lithographie à un photon sont disponibles dans le commerce. Ces

compositions comprennent des monomères, typiquement des acrylates ou des époxy, et l'amorceur photochimique. Selon cette technique, on exploite un processus localisé dans l'espace avec une amplification liée à une réaction en chaîne.

Selon cette technique, une plate-forme mobile est plongée généralement dans une cuve de résine liquide. Cette plate-forme supporte l'objet au cours de sa fabrication. La plate-forme est positionnée à une certaine profondeur en-dessous du niveau de la résine. Un faisceau laser est dirigé sur la surface de la résine liquide pour réaliser un balayage adapté afin de photo-polymériser la résine et de former ainsi une tranche de l'objet tridimensionnel à fabriquer. Après le traitement d'une tranche, la plate-forme descend d'une distance prédéfinie correspondant à l'épaisseur d'une tranche et le processus se renouvelle pour chaque tranche de l'objet permettant ainsi l'obtention de la structure complète en trois dimensions de l'objet. Une fois le processus de stéréolithographie terminé, l'objet tridimensionnel est retiré de la cuve, lavé et des éléments de maintien éventuels sont élimés mécaniquement. La résine liquide non-polymérisée présente dans la cuve peut par la suite être réutilisée. Selon la résine utilisée, une dernière étape de post-traitement de l'objet peut être réalisée afin de la durcir, comme par exemple une étape de cuisson. Selon cette technique, les temps de déposition des différentes couches peuvent être longs si on ne la stimule pas, en particulier dans le cas d'utilisation de résines visqueuses qui présentent un faible retrait volumique lors de la polymérisation. Dans le cas d'utilisation de résines visqueuses avec cette technique, l'utilisation de racleurs est souvent préconisée afin d'obtenir une couche présentant une surface plane et uniforme pour assurer la bonne adhésion des différentes couches entre elles et aussi pour prévenir tout effondrement de l'objet au cours de sa fabrication.

Ces techniques ont pour inconvénient de ne pas permettre la réalisation de couches très fines, typiquement de l'ordre de quelques dizaines de μm , voire, dans certaines conditions délicates, inférieures au μm . En effet, de telles couches présentent le risque de se déplacer ou d'être arrachées lors de la fabrication de l'objet tridimensionnel. Par ailleurs, ces techniques d'impression tridimensionnelle par superposition de couches ne permettant pas la fabrication d'objets complexes ou nécessitant un degré élevé de finition. Ceci est notamment dû à la viscosité de la résine et à sa tension superficielle. En règle générale, une résine de faible viscosité, généralement de l'ordre de quelques dizaines de centi-Poises (cP), est préférée, car elle correspond à un optimum entre la résolution de l'objet et le temps de mise en place et de stabilisation des couches.

A ceci s'ajoute le fait qu'il faut également fabriquer des éléments de maintien, comme un ou plusieurs supports, par exemple des tiges, qui vont être supprimés une fois que l'objet tridimensionnel est retiré de la résine afin de maintenir en bonne place cet objet au cours de sa construction dans la cuve. Ces éléments de maintien s'avèrent nécessaires du fait de la faible viscosité de la résine et de sa nature liquide d'une part, et par la densité du matériau polymérisé qui est généralement légèrement supérieure à la résine qui lui a donné naissance d'autre part. Un objet créé dans une résine de faible viscosité et sans éléments de maintien ou supports aurait tendance à se déplacer, ne serait-ce que lors de l'ajout d'une couche de résine, ce qui rend la fabrication de l'objet difficile, voire impossible. Selon la complexité de l'objet à réaliser, certains de ces supports ne peuvent pas être retirés aisément et, dans certains cas, l'objet ne peut pas être fabriqué par cette technique d'impression tridimensionnelle. La réalisation d'éléments de maintien ou d'appendices de fabrication, dont le seul but est de permettre la fabrication de l'objet, augmente davantage le temps de conception, de numérisation, de fabrication et de finition.

Par ailleurs, avec les procédés d'impression tridimensionnelle utilisant la fusion d'une poudre induite par laser, le milieu pulvérulent dispose d'une cohérence des matériaux lui conférant une structure proche de celle d'un solide. Dans ces conditions, il n'est en principe pas nécessaire d'introduire dans le procédé des supports, même s'il utilise des couches. Cependant, la forte anisotropie liée au procédé de fusion amène certains industriels à recommander l'utilisation de supports qui compensent les tensions mécaniques, en particulier dans le cas d'utilisation de poudres métalliques.

D'autre part, pour des objets nécessitant un aspect de surface fini, il est nécessaire d'utiliser une résolution de fabrication adaptée à l'état de surface souhaité ou de réaliser un traitement complémentaire comme de l'usinage en fin de procédé d'impression.

Afin de s'affranchir de ces limitations, il est possible de recourir à des techniques de photo-polymérisation multi-photonique (SL2P), notamment à deux photons. Des techniques de photo-polymérisation à deux photons ont par exemple été développées par Shoji Maruo, Osamu Nakamura et Satoshi Katawa, « Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization », *Opt. Lett.* 22, pp. 132-134 (1997). Ces techniques consistent à atteindre directement à l'aide d'un flux de photons, avantageusement formé par au moins un faisceau laser focalisé, un endroit désigné dans un volume, par exemple d'une cuve, afin de photo-polymériser la résine uniquement à cet endroit. Un objet peut ainsi être fabriqué en continu en dirigeant le faisceau laser focalisé dans le volume de la

cuve contenant la composition sans qu'il soit nécessaire de fabriquer l'objet par tranches ou par couches successives. La réalisation d'objets tridimensionnels par photo-polymérisation multi-photonique permet ainsi de réaliser des objets tridimensionnels de grande complexité avec un degré élevé de finition, pouvant par exemple être de l'ordre de quelques
5 dizaines de nanomètres. Ces techniques d'impression SL2P nécessitent l'utilisation d'amorceurs capables d'absorber deux photons de façon séquentielle ou simultanée afin de former des espèces réactives permettant d'amorcer la photo-polymérisation. L'absorption à deux photons nécessitant, selon le matériau, une densité lumineuse importante, de l'ordre d'une centaine de mJ/cm^2 au point focal, la photo-polymérisation est limitée au voisinage
10 immédiat du point focal, là où la densité lumineuse est assez importante pour activer l'amorceur. L'un des principaux avantages de la stéréo-lithographie à deux photons (SL2P) est de permettre la fabrication d'objets tridimensionnels sans nécessiter de fabriquer l'objet en tranches ou couches superposées. Dans les processus de photo-polymérisation à un ou deux photons, pour que la polymérisation de la résine ait lieu, il faut franchir un seuil
15 lié à la consommation locale de l'oxygène qui est un inhibiteur de polymérisation. Cela permet de gagner en résolution spatiale relativement à la forme du faisceau lumineux. Cet effet est plus important avec une absorption bi-photonique qu'avec une absorption à un photon.

Cette résolution fixe est reliée à un volume élémentaire, appelé voxel, produit par
20 l'impulsion laser. Le voxel est l'acronyme anglais de « volumetric pixel », c'est-à-dire pixel volumétrique en français. Si l'on souhaite disposer d'une bonne résolution sans traitement complémentaire, lorsque l'objet à fabriquer nécessite une résolution élevée, cela conduit à des temps de fabrication très longs et des coûts d'exploitation possiblement prohibitifs. C'est pourquoi cette technique de SL2P est généralement limitée à des objets de petite
25 taille, souvent dans le domaine millimétrique, voire micro- ou nanométrique, et de forme simple avec raccordement des voxels dans le processus de fabrication. De plus, cette technique nécessite d'utiliser une densité lumineuse importante au niveau du point focal qui est généralement de taille micrométrique et qui n'est donc pas optimisé pour la fabrication d'objets de taille centimétrique, voire décimétrique, c'est-à-dire inscrits dans un
30 volume compris typiquement entre environ 1 et 1000 cm^3 .

Plus récemment, des techniques de SL2P à résolution variable ont été développées. On connaît du document « Stereolithography with variable resolutions using optical filter with high contrast-gratings », Li et al, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 33, No. 6, Nov/Dec 2015,

une méthode d'impression tridimensionnelle par stéréo-lithographie. La variation de la résolution est obtenue par l'utilisation de filtres optiques modifiant la longueur d'onde du faisceau laser, permettant ainsi d'avoir une taille de pixel variable de 37 et 417 μm . Cette méthode a pour inconvénient d'utiliser deux longueurs d'ondes différentes et donc de ne
 5 permettre que deux tailles de pixels en fonction de la longueur d'onde du faisceau laser et du filtre optique. Par ailleurs, cette technique reste seulement adaptée à des objets de taille micrométrique.

Le document « Using variable beam spot scanning to improve the SL process », Yi et al, Rapid Prototyping Journal, Vol. 19, No. 2, 2013, pp. 100-110, décrit une méthode de
 10 stéréo-lithographie à résolution variable. La variation de la résolution est obtenue par un dispositif optique. Cette méthode permet de former des objets tridimensionnels de taille centimétrique. Toutefois, cette méthode présente de nombreux inconvénients et nécessite une optimisation importante du dispositif en fonction des objets à réaliser. Bien qu'il soit possible avec ce procédé de changer la taille du voxel en deux dimensions, cela n'est pas
 15 possible dans la troisième dimension, perpendiculaire aux deux premières dimensions, comme par exemple en profondeur.

Plus récemment, des procédés dit de bio-impression ont été développés pour la fabrication de tissus vivants, voire d'organes. Ces méthodes sont notamment décrites dans les publications suivantes :

- 20 • André J.C., Malaquin L., Guedon E. (2017), « Bio-printing ; où va-t-on ? », Techniques de l'Ingénieur – ref. RE2 68 V1, 23 pp. (2017) ;
- Chua C.K., Yeong N.Y. (2015), « Bio-printing : principes and applications », e-book World Scientific Ed. - Singapour ;
- Morimoto Y., Takeuchi S. (2013), « 3D cell culture based on microfluidic technique to
 25 mimic living tissues », Biomatter. Sci., 1 , 257-264.

Ces procédés de bio-impression sont des procédés de fabrication additive à partir de cellules vivantes associées à des supports fabriqués par exemple en stéréo-lithographie. L'un des inconvénients de ces procédés est qu'ils engendrent des mouvements de cisaillement lors de la mise en place des couches successives. Or, ces mouvements sont
 30 susceptibles d'endommager les cellules vivantes et d'affecter leur survie.

La présente invention a pour objet de proposer un procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel mettant en œuvre une photo-polymérisation multi-photonique,

notamment à deux photons, permettant de pallier au moins partiellement les inconvénients de l'état de la technique précités et qui soit efficace pour la réalisation d'objets de taille nanométrique, voire centimétrique ou décimétrique.

Un autre objectif de la présente invention, différent de l'objectif précédent, est de proposer un procédé de réalisation d'un objet de forme complexe avec des résines fluides, et notamment de proposer un procédé permettant de s'affranchir d'artefacts de fabrication tels que des éléments de maintien par exemple.

Un autre objectif de la présente invention, différent des objectifs précédents, est de proposer un procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel dans lequel le mouvement des voxels au cours de la réalisation de cet objet peut être prévenu et empêché.

Un autre objectif de la présente invention, différent des objectifs précédents, est de proposer un procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel dans lequel les mouvements de cisaillement du matériau constitutif de l'objet pouvant se produire au cours de la réalisation de cet objet sont prévenus.

Afin d'atteindre au moins partiellement au moins un des objectifs précités, la présente invention a pour objet un procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel comprenant les opérations suivantes :

- introduire une composition dans une cuve de polymérisation,
- polymériser par polymérisation multi-photonique à l'aide d'une source lumineuse, à des endroits prédéterminés, la composition pour réaliser l'objet tridimensionnel, la composition comprenant au moins un monomère, au moins une charge et au moins un photo-amorceur;

la composition présentant une transmittance par unité de longueur supérieure à 75 % aux longueurs d'ondes d'émission de la source lumineuse et l'au moins une charge comprenant des nanoparticules.

Après la réalisation de cet objet tridimensionnel, ce dernier peut être retiré de la cuve de photo-polymérisation puis lavé avec une solution permettant d'éliminer de l'objet tridimensionnel la composition non polymérisée. Cette solution de lavage peut par exemple être de l'isopropanol ou de l'acétone.

Grâce à ce procédé, on gagne de manière significative en efficacité pour réaliser des objets tridimensionnels de formes complexes, actuellement inaccessibles avec des résines fluides. En effet, des voxels produits ont normalement besoin d'être supportés. En jouant

sur la viscosité élevée de la composition permise par l'ajout de nanoparticules, on peut s'affranchir d'artefacts de fabrication, comme par exemple la réalisation d'éléments ou d'appendices de maintien ou de support, qui devaient être éliminés une fois l'objet tridimensionnel terminé dans les procédés connus de l'art antérieur. En choisissant des viscosités élevées, la composition se comporte sensiblement comme un solide au cours de la réalisation de l'objet tridimensionnel, ce qui permet de prévenir les éventuels mouvements des voxels.

De plus, l'utilisation de nanoparticules permet de modifier la viscosité de la composition tout en s'affranchissant des problèmes liés à la dispersion de la lumière.

10

Le procédé de réalisation selon la présente invention peut comprendre en outre une ou plusieurs des caractéristiques suivantes prises seules ou en combinaison.

La composition a une viscosité supérieure ou égale à 0,30 Pa.s.

Les nanoparticules ont un diamètre moyen inférieur ou égal à 100 nm.

15

Selon un aspect, la différence d'indices de réfraction des nanoparticules et du monomère est inférieure à 0,4.

La composition peut comprendre de 10 à 70 % en volume de nanoparticules par rapport au volume de ladite composition.

Selon un aspect, les charges comprennent un composant soluble dans le monomère.

20

Les nanoparticules peuvent être réalisées en un matériau choisi parmi : la silice, le verre, notamment du verre borosilicate ou du verre sodo-calcique, un matériau organique insoluble dans une résine constituant l'objet tridimensionnel.

Selon un mode de réalisation particulier, les nanoparticules peuvent être fonctionnalisées.

25

Selon un aspect, le monomère est choisi parmi les composés suivants : les résines acryliques, l'acide L-lactique, l'acide glycolique, les capro-lactones, ces composés pouvant être utilisés seuls ou en combinaison.

Selon cet aspect, la charge peut comprendre en outre un constituant additionnel choisi parmi : des cellules vivantes, un hydrogel choisi parmi le collagène, la fibrine, l'alginate, la chitine, le chitosane, l'acide hyaluronique, le poly-(2-hydroxyéthyl)-méthacrylate, l'alcool polyvinylique et le polyéthylène glycol considérés seuls ou en mélange.

30

Selon un autre aspect, le monomère est un monomère acrylique, en particulier un monomère acrylique multifonctionnel.

Selon cet autre aspect, le monomère acrylique peut être choisi parmi les poly-(éthylène glycol)-diacrylates, les tri-(éthylène glycol)-diméthacrylates, les pentaérythritol-
5 tetracrylates, le 1,6-hexanediol-diacrylate, ou une combinaison de ces composés.

Selon cet autre aspect encore, le ou les photo-amorceurs sont choisis parmi : les cétones aromatiques, les dérivés aromatiques, l'éosine Y, ou d'autres colorant xanthéniques

Selon une variante, la composition peut comprendre au moins un monomère époxy.

Selon cette variante, le photo-amorceur est un sel d'onium.

10 Selon un mode de réalisation particulier, la polymérisation multi-photonique est réalisée à l'aide d'un faisceau laser et la résolution spatiale de polymérisation est adaptée en plaçant un diffuseur optique, notamment entre 1° et 20°, dans le faisceau laser, le diffuseur optique étant configuré pour modifier la profondeur du champ du faisceau laser.

Selon un autre mode de réalisation particulier, l'objet tridimensionnel comprend une
15 surface externe et un volume interne et des endroits localisés dans le volume interne sont polymérisés avec une résolution plus faible que des endroits formant la surface externe de l'objet tridimensionnel.

Selon cet autre mode de réalisation particulier, différentes portions de l'objet tridimensionnel sont successivement polymérisées dans différentes cuves contenant
20 chacune une composition spécifique permettant d'obtenir une taille de voxel, voire des fonctionnalités, prédéterminées.

Selon cet autre mode de réalisation, le volume interne est polymérisé dans une première cuve contenant une première composition comprenant des premières charges sous forme de nanoparticules permettant d'obtenir une première taille de voxel et la partie
25 externe de l'objet tridimensionnel est polymérisée dans une deuxième cuve contenant une deuxième composition comprenant des deuxièmes charges sous forme de nanoparticules ou aucune charge permettant d'obtenir une deuxième taille de voxel, inférieure à la première taille de voxel.

30 La présente invention a également pour objet un dispositif de réalisation d'un objet tridimensionnel par photo-polymérisation multi-photonique, notamment à deux photons, comprenant :

- une source lumineuse émettant un faisceau laser,

- une cuve de polymérisation contenant une composition comprenant :
 - au moins un monomère,
 - au moins une charge comprenant des nanoparticules telles que définies précédemment, et

5 ◦ au moins un photo-amorceur,

ladite composition présentant une transmittance par unité de longueur supérieure à 75 % aux longueurs d'ondes d'émission de la source lumineuse,

- un dispositif de focalisation du faisceau laser et d'adaptation de son ouverture numérique,
- 10 • une unité de déplacement pour permettre le déplacement de la zone de focalisation du faisceau laser à l'intérieur de la cuve aux endroits prédéterminés pour réaliser l'objet tridimensionnel, et
- un adaptateur de résolution de polymérisation comprenant au moins un diffuseur optique monté mobile sur un support pour être placé sur le chemin optique ou en
- 15 dehors du faisceau laser afin d'adapter la résolution de polymérisation.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description suivante, donnée à titre illustratif et non limitatif, et des dessins annexés dans lesquels :

- 20 • la figure 1 est un schéma simplifié d'un montage d'un dispositif de réalisation d'un objet tridimensionnel,
- la figure 2 est un schéma détaillé d'une composition utilisée pour la réalisation d'un objet tridimensionnel,
 - la figure 3 illustre sur un tableau une liste non-exhaustive de monomères pouvant
- 25 être utilisés dans la composition,
- la figure 4 illustre sur un tableau une liste non-exhaustive de photo-amorceurs pouvant être utilisés dans la composition,
 - la figure 5 illustre un mécanisme classique de polymérisation ionique avec des étapes d'amorçage, de propagation et de transfert,
- 30 • la figure 6 est un schéma de monomères multifonctionnels de systèmes réticulés, insolubles dans une résine initiale,
- les figures 7A et 7B sont des photographies représentant respectivement des voxels obtenus dans le cas d'un faisceau gaussien d'une part, et des voxels obtenus en

plaçant un diffuseur en entrée d'un objectif pour contrôler la profondeur de champ du faisceau gaussien d'autre part, les deux figures 7A et 7B étant de même échelle,

- la figure 8 est un schéma permettant d'illustrer le procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel selon un mode de réalisation particulier;
- 5 • la figure 9 est un graphique représentant la mesure du diamètre du faisceau en fonction de la distance par rapport à l'objectif dans le cas de l'objectif seul et dans le cas d'un diffuseur 1° et 10°,
- la figure 10 est une représentation schématique d'un organigramme illustrant un procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel, et
- 10 • la figure 11 est une représentation schématique en perspective d'un objet fabriqué par le procédé de la figure 10.

Sur les différentes figures, les éléments identiques portent les mêmes numéros de référence.

15 Les réalisations suivantes sont des exemples. Bien que la description se réfère à un ou plusieurs modes de réalisation, ceci ne signifie pas nécessairement que chaque référence concerne le même mode de réalisation ou que les caractéristiques s'appliquent seulement à un seul mode de réalisation. De simples caractéristiques de différents modes de réalisation peuvent également être combinées et/ou interchangées pour fournir d'autres réalisations.

20 Dans la description suivante, il est fait référence à une première et une deuxième cuves de photo-polymérisation, à une première et une deuxième compositions, à une première et une deuxième charges, à une première et à une deuxième tailles de voxel. Il s'agit d'un simple indexage pour différencier et dénommer des éléments proches ou de même nature ou structure mais non identiques. Cette indexation n'implique pas une

25 priorité d'un élément par rapport à un autre et on peut aisément interchanger de telles dénominations sans sortir du cadre de la présente description. Cette indexation n'implique pas non plus un ordre dans le temps par exemple pour apprécier le fonctionnement du dispositif de réalisation ou encore le procédé de réalisation de l'objet tridimensionnel.

30 En référence à la figure 1, il est représenté un dispositif de réalisation 1 d'un objet tridimensionnel 3 par photo-polymérisation multi-photonique, notamment à deux photons.

Ce dispositif de réalisation 1 comprend une source lumineuse 5 émettant un faisceau laser 7 et une cuve de polymérisation 9, formant un réacteur de polymérisation, contenant une composition 11.

La source lumineuse 5 peut par exemple être un laser en particulier impulsionnel et notamment femto/picoseconde émettant par exemple à une longueur d'onde de 1030 nm et couplé, le cas échéant, avec des cristaux optiques non linéaires permettant de doubler ou tripler, par un effet non linéaire, la fréquence du faisceau laser 7 afin d'obtenir une longueur d'onde de 515 nm et/ou de 343 nm. La source lumineuse 5 émet donc, selon cet exemple, un faisceau lumineux impulsionnel. Le choix de la source lumineuse 5 peut dépendre de l'absorption de la composition 11, pouvant contenir des additifs colorés par exemple. Ainsi, d'autres types de sources lumineuses 5, notamment impulsionnelles, peuvent être utilisés.

Le choix de la longueur d'onde de photo-polymérisation multi-photonique, notamment à deux photons est déterminé par le choix du photo-amorceur et de sa capacité à amorcer les espèces réactives sous l'effet de l'irradiation laser.

Typiquement, le diamètre de sortie du faisceau laser 7 peut être d'environ 2,5 mm, la divergence de 0,6 mrad et la polarisation linéaire.

L'énergie par impulsion a typiquement une durée de 500 fs et est comprise entre 40 μ J et 2 mJ, et la fréquence de répétition des pulses peut atteindre 300 kHz, mais peut être plutôt située autour de 1 kHz. Une autre source lumineuse 5 peut être utilisée pour autant que la longueur d'onde de son faisceau laser 7 soit adaptée et que la puissance instantanée du laser permette de réaliser la photo-polymérisation multi-photonique, notamment à deux photons, de la composition 11 qui se trouve dans la cuve de polymérisation 9.

Le dispositif de réalisation 1 présente en outre un dispositif de focalisation 13 du faisceau laser 7 et d'adaptation de son ouverture numérique disposé sur le chemin optique du faisceau laser 7. Ce dispositif de focalisation 13 peut être formé par un ou plusieurs composants optiques, notamment un objectif pour focaliser le faisceau laser 7 à l'intérieur de la composition 11 et adapter l'ouverture numérique du faisceau laser 7.

De manière optionnelle, le dispositif de réalisation 1 peut présenter un adaptateur de résolution de polymérisation comprenant au moins un diffuseur optique 14 placé dans le chemin optique du faisceau laser 7 pour pouvoir contrôler la profondeur de champ du faisceau laser 7. A cet effet, le dispositif de réalisation 1 comprend un support 15 rotatif avec un trou traversant 14A pour focaliser le faisceau laser 7 sans modification du faisceau dans la composition 11 et des logements dans lesquels sont montés respectivement

différents diffuseurs 14 permettant d'adapter la profondeur de champ. On peut ainsi, comme cela a été introduit, faire varier la taille des voxels. Le support 15 avec son ou ses diffuseurs 14 et le trou traversant 14A permet d'ajuster les dimensions des voxels et d'obtenir une résolution variable dans le processus de fabrication en ajustant l'optique de focalisation et la puissance instantanée du faisceau laser 7.

La cuve de polymérisation 9 est par exemple placée sur une unité de déplacement 16 déplaçable selon les axes x , y et z (représentés sur la figure 1) pour permettre le déplacement de la zone de focalisation du faisceau laser 7 à l'intérieur de la cuve 9 et donc la polymérisation de la composition 11 aux endroits prédéterminés pour réaliser l'objet tridimensionnel 3. On comprend donc que selon ce mode de réalisation particulier c'est la cuve de polymérisation 9 qui est déplacée afin de permettre de positionner le point focal du laser 5 aux endroits à photo-polymériser et non le point focal du laser 5. Pour ce faire, l'unité de déplacement 16 est motorisée pour permettre son mouvement. Cette unité de déplacement 16 est reliée, tout comme le laser 5, à une unité de contrôle 17 qui commande à la fois le fonctionnement du laser 5 et le positionnement de l'unité de déplacement 16.

Selon une variante non représentée ici, on place des miroirs mobiles sur le chemin optique du faisceau laser 7 pour diriger le faisceau laser 7 aux endroits qui devront être photo-polymérisés et un système de focalisation laser et d'adaptation de son ouverture numérique, permettant de déplacer le point focal sur l'axe de propagation. Dans ce cas, les miroirs mobiles sont reliés à une unité de contrôle pour diriger le faisceau laser 7.

En référence à la figure 2, il est représenté de façon simplifiée et schématique la composition 11 pour la réalisation de l'objet tridimensionnel 3 par un processus de photo-polymérisation multi-photonique. La composition 11 comprend au moins un monomère 12, au moins une charge 20 comprenant des nanoparticules, et au moins un photo-amorceur.

Les monomères 12 sont transparents à la longueur d'onde prédéterminée de la source pulsée qui sert à la photo-polymérisation. Ces monomères 12 présentent un indice de réfraction $n_{\text{monomère}}$ à la longueur d'onde prédéterminée de photo-polymérisation du laser 5. Par un matériau ou milieu transparent, on entend que le faisceau laser 7 peut passer, au moins en partie (c'est-à-dire qu'il peut être faiblement absorbant), au travers de ce milieu par opposition à un matériau ou un milieu opaque.

Par charge 20, on entend une matière ou un matériau au sens large qui est ajouté à la composition 11, mais qui ne participe pas à la réaction de polymérisation. La charge 20

peut être considérée inerte par rapport à la polymérisation. Les charges 20 sont des nanoparticules transparentes ou très faiblement absorbantes à la longueur d'onde prédéterminée de la source pulsée qui sert à la photo-polymérisation. Ces charges 20 ont un indice de réfraction n_{charges} à la longueur d'onde prédéterminée de photo-polymérisation.

5 Ainsi, la composition 11 présente une transmittance par unité de longueur supérieure à 75 % aux longueurs d'ondes d'émission du laser 5. Selon le mode de réalisation particulier représenté ici, l'unité de longueur correspond à une dimension de la cuve de polymérisation 9, et plus précisément à une hauteur de la cuve de polymérisation 9
10 disposée selon l'axe z (comme représenté sur la figure 1). Toutefois, selon d'autres variantes non représentées ici, l'unité de longueur peut par exemple être une unité métrique, comme par exemple 1 décimètre ou 1 mètre.

 Lorsqu'un faisceau lumineux éclaire une dispersion, à savoir ici la composition 11, caractérisée par son indice de réfraction, la lumière subit un processus de diffusion/absorption qui est fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente et des
15 propriétés optiques des phases dispersée et continue. Les phénomènes de diffusion/absorption induisent ainsi une extinction de la lumière incidente dans la direction initiale du faisceau incident. L'intensité de la lumière diffuse dépend de la direction de diffusion par rapport à la direction du faisceau incident, de la polarisation de la lumière incidente et des caractéristiques du milieu diffusif.

20 Pour un faible nombre de diffuseurs, la majeure partie de la lumière incidente traverse le milieu sans subir de diffusion. Pour une forte extinction du faisceau incident (régime de diffusion multiple), la lumière diffusée par une particule, qui correspond à n'importe quelle type de particule insolubilisée présente dans le milieu, constitue une source secondaire pour des particules voisines. Dans le cas d'une particule, les ondes
25 diffusées par les différentes régions du matériau interfèrent les unes avec les autres. L'interaction d'une onde incidente avec une particule sphérique, homogène, isotrope et non-magnétique de diamètre d dans un milieu non-absorbant est décrite par les équations de Maxwell.

 Seule la résolution des équations de Maxwell permet alors de déterminer l'intensité
30 diffusée par la particule sous toutes les directions. Mie est le premier à avoir résolu le problème pour des sphères diélectriques homogènes et obtenu une solution analytique pour une particule sphérique de taille arbitraire. La théorie de Mie apporte une solution rigoureuse aux équations de Maxwell. Aux faibles angles de diffusion, l'intensité de

diffusion est particulièrement importante dans le cas des grosses particules. De plus, la variation angulaire de la lumière diffusée évolue de manière non-monotone pour des particules non-absorbantes et diminue avec l'angle de diffusion en raison des interférences destructives dans la direction arrière. Les phénomènes d'absorption lumineuse tendent à
 5 supprimer les lobes de diffusion et la structure fine du diagramme de rayonnement. La dépendance angulaire de la lumière diffuse moins prononcée pour les petites particules, permet ainsi de tirer des informations sur la taille des particules.

L'intensité de la lumière diffuse dépend également des valeurs des indices de réfraction des particules et du milieu environnant ainsi que de la longueur d'onde de la
 10 lumière incidente. Selon la taille des particules par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente, des approximations permettent cependant de rendre compte de manière satisfaisante des phénomènes de diffusion de la lumière.

La théorie de Rayleigh décrit la diffusion de la lumière par des particules de dimensions très petites devant la longueur d'onde de la lumière incidente (diamètre de la
 15 particule inférieur au dixième de la longueur d'onde du faisceau incident). Dans ce cas, le champ électrique incident illuminant une particule peut être considéré comme uniforme dans le diffuseur et l'intensité de la lumière diffuse est alors proportionnelle au carré du volume de la particule. Pour des particules non-absorbantes, l'intensité diffusée par unité de volume s'exprime de la manière suivante :

20

$$I = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2r^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \left(\frac{d}{2} \right)^6 N$$

Où I_0 désigne l'intensité de la lumière incidente de longueur d'onde λ , θ l'angle de diffusion, $m = n_{\text{particule}}/n_{\text{milieu}}$ le rapport d'indice (choix d'indice) entre la particule et le milieu hôte, ici le
 25 monomère 12, et N le nombre de particules non-absorbantes par unité de volume. Lorsque la taille des particules est très grande devant la longueur d'onde de la lumière incidente (diamètre des particules supérieur à $10-20\lambda$), l'intensité diffusée est essentiellement concentrée dans la direction avant. On utilise alors les approximations de l'optique géométrique pour décrire la diffusion de la lumière.

30 L'expression précédente permet d'obtenir la section efficace d'absorption (σ) d'un ensemble de particules :

$$\sigma = \frac{2\pi^5 d^6}{3\lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) N$$

Considérant une configuration $m=1,05$, $d=10\text{nm}$, $\lambda=1030\text{nm}$, et 1 particule dans 10nm^3 , on obtient σ de l'ordre de 10^{-3} , permettant de négliger les effets de diffusion.

5 La composition 11 est donc transparente, au moins en première approximation à la longueur d'onde de la source lumineuse 5. Il n'est donc pas nécessaire de modifier le couple charge 20/monomère 12 pour disposer d'un écart d'indice faible. La différence entre l'indice de réfraction $n_{\text{monomères}}$ du monomère 12 et l'indice de réfraction n_{charges} des charges 20 est inférieur à 0,4, et de préférence inférieur à 0,05 ($|n_{\text{monomères}} - n_{\text{charges}}| < 0,05$), et plus
10 particulièrement inférieure à 0,01 ($|n_{\text{monomères}} - n_{\text{charges}}| < 0,01$), voire l'indice de réfraction des monomères 12 et l'indice de réfraction des charges 20 sont égaux ($|n_{\text{monomères}} - n_{\text{charges}}| = 0$). En choisissant une différence d'indices de réfraction faible, voire nulle, cela permet de réduire, voire de supprimer tout phénomène de dispersion du faisceau laser 7 dans la composition 11, notamment aux interfaces entre les monomères 12 et les charges 20 à la
15 longueur d'onde émise par la source lumineuse 5 pour autant que la taille des charges 20 affecte le déplacement de la lumière dans le cas de charges 20 de taille très supérieure à la longueur d'onde.

L'indice de réfraction $n_{\text{composition}}$ de la composition 11 est le résultat de tous ses composants C_i (monomères 12 et charges 20) selon leurs proportions dans la composition
20 11. Ainsi, si V_R est la masse volumique de la composition 11 et V_{Ri} la masse volumique de chacun des composants C_i , et α_i est un nombre rationnel compris entre 0 et 1, on a :

$$V_R = \sum_{i=1}^m \alpha_i V_{Ri}$$

$$\sum_{i=1}^m \alpha_i = 1$$

$$n_{\text{composition}} = \sum_{i=1}^m \alpha_i n_{1i}$$

25

- n_{ij} étant l'indice de réfraction du composant C_i , et
- i, j, m étant des nombres entiers, m correspondant au nombre de composants C_i constituant la composition 11.

Dans ce cas, on comprend que par l'ajustement des proportions des composants C_i , on peut également ajuster l'indice de réfraction $n_{\text{composition}}$ de la composition 11 (et aussi ajuster l'indice de réfraction du ou des monomères 12 d'un côté par rapport à l'indice de réfraction de la charge 20 de l'autre côté) si au moins un indice de réfraction n_{ij} du
 5 composant C_j ($i \neq j$) est par exemple supérieur au deuxième indice de réfraction n_2 .

La viscosité de la composition 11 peut être ajustée par le choix du pourcentage volumétrique de charge 20, et en particulier de nanoparticules ; à une valeur supérieure à 0,30 Pa.s et de préférence comprise entre 0,30 et 5,00 Pa.s (Pascal.seconde), afin d'obtenir une composition stable ou figée, c'est-à-dire dans laquelle l'objet en cours de fabrication
 10 mais aussi la charge 20 ne se déplace pas. La viscosité de la composition 11 est ajustée notamment en fonction du temps de fabrication de l'objet tridimensionnel 3 ou encore en fonction de la taille, et en particulier du rayon ou du rayon équivalent lorsque l'objet tridimensionnel 3 n'est pas sphérique, de l'objet tridimensionnel 3 à fabriquer de manière à ce que le déplacement de cet objet tridimensionnel 3 au cours de sa fabrication par photo-
 15 polymérisation soit négligeable. D'autre part, l'utilisation d'une composition 11 légèrement chauffée permet de diminuer sa viscosité et de remplir la cuve en évitant la présence éventuelle de bulles d'air. Ce principe peut être applicable à la séparation de l'objet tridimensionnel 3 une fois fabriqué de la composition 11. En jouant sur la viscosité élevée de la composition 11, on peut s'affranchir d'artefacts de fabrication comme par exemple des
 20 éléments de maintien ou de supports. En effet, en hydrodynamique, le nombre de Reynolds Re traduit l'importance relative des effets de viscosité et des effets d'inertie selon la relation suivante :

$$Re = \rho VD / \mu$$

25 Où ρ est la masse volumique du fluide, μ la viscosité, V et D sont une vitesse et une longueur caractéristique de l'écoulement considéré. Les écoulements aux faibles nombres de Reynolds sont caractérisés par la prédominance des effets dus à la viscosité devant ceux dus à l'inertie. Ainsi, en choisissant des viscosités élevées, la composition se comporte
 30 pratiquement comme un solide, ce qui évite le mouvement des voxels.

La charge 20 sous forme de nanoparticules par exemple formées de nanoparticules insolubles ou comprenant un composant soluble dans le monomère 12, comme par exemple des macromolécules solubles comme par exemple des polymères acryliques

linéaires solubilisés dans une résine acrylique, dans la composition 11. La taille moyenne des nanoparticules est très inférieure à la longueur d'onde d'excitation du faisceau laser 7.

La « solubilité » est la capacité d'une substance, appelée soluté, à se solubiliser dans une autre substance, appelée solvant, pour former un mélange homogène, appelé solution.

5 Selon un mode de réalisation particulier, lorsque la charge 20 comprend des nanoparticules insolubles, le pourcentage volumétrique de charge 20 dans la composition 11 est compris entre 10 % et 70 % en volume par rapport au volume de ladite composition 11, notamment entre 30 % et 60 % et plus particulièrement entre 40 % et 50 %. Plus précisément 100 % représente le volume total de la composition 11 et ce volume est séparé
10 en différentes proportions volumiques pour chacun des constituants de cette composition 11.

D'autre part, les nanoparticules ont un diamètre moyen inférieur ou égal à 100 nm, notamment compris entre 7 nm et 70 nm et plus spécifiquement de 10 nm. La taille maximale des nanoparticules est choisie selon la limite de diffraction de la longueur d'onde
15 incidente issue du faisceau laser 7, soit environ un dixième de la longueur d'onde incidente issue de la source lumineuse 5.

Les nanoparticules sont par exemple réalisées en un matériau choisi parmi : la silice, comme par exemple la silice fondue, le verre, notamment du verre borosilicate ou du verre sodo-calcique, un matériau organique insoluble dans une résine constituant l'objet
20 tridimensionnel 3, comme par exemple des nanoparticules acryliques ou époxy. De manière alternative ou en complément, les nanoparticules peuvent être fonctionnalisées afin de modifier leur affinité chimique avec les monomères 12 ou encore pour leur conférer des propriétés particulières.

Selon un mode de réalisation particulier, les nanoparticules sont mono-disperses,
25 c'est-à-dire qu'elles présentent toutes le même diamètre. De manière alternative, ces nanoparticules peuvent être de tailles variables, mais elles respectent la contrainte de diffraction définie ci-dessus.

L'utilisation de nanoparticules mono-disperses permet de définir dans certaines configurations la taille des voxels. En effet, lorsque le diamètre des nanoparticules est
30 supérieur au volume focal du faisceau laser 7, la taille du voxel n'est plus déterminée par le volume focal du faisceau laser 7 mais par le diamètre des nanoparticules. En particulier, la forme des voxels peut ainsi être parfaitement sphérique, bien que le volume focal du faisceau laser 7 ne le soit pas, les faisceaux laser 7 servant uniquement à agglomérer au

point focal les nanoparticules, grâce au photopolymère créé, qui définissent alors la taille des voxels.

Selon un autre mode de réalisation, la composition 11 est une composition figée, par exemple une composition comprenant comme monomères des oligomères de poids moléculaire élevé permettant d'obtenir une composition solide ou quasi-solide à température ambiante, de sorte que l'on peut réaliser une photo-polymérisation d'un objet sans avoir à réaliser des appendices de support ou de maintien. Avant et/ou après phototransformation, la composition 11 peut être chauffée au-delà de la température de fusion de la résine afin d'introduire la résine dans la cuve de photo-polymérisation 9 sous une forme liquide (ou visqueuse) et/ou afin de séparer l'objet de la composition 11 qui lui a donné naissance. Ceci a pour avantage de diminuer de manière significative le temps de réalisation de l'objet tridimensionnel 3 ainsi que de réaliser des pièces fortement complexes qu'il serait difficile, voire impossible à fabriquer par d'autres méthodes nécessitant la mise en place d'appendices de support.

Dans le cas d'une composition liquide, les monomères 12 présents dans la composition 11 sont des monomères 12 couramment utilisés en impression tridimensionnelle par photo-polymérisation mono- ou multi-photonique. Ces monomères 12 sont par exemple des monomères acryliques, plus spécifiquement des acrylates. D'autre part, ces monomères acryliques peuvent être multifonctionnels. Une liste non-exhaustive de monomères 12 pouvant être utilisés dans la composition 11 est fournie en référence à la figure 3.

On note que la viscosité de la composition 11 (supérieure ou égale à $0,05 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 0,5 \text{ poiseuilles} = 50 \text{ cP}$) a pour effet que la charge 20, en particulier sous forme de nanoparticules, est quasiment figée dans la composition 11, c'est-à-dire leur déplacement est faible ou quasi-nul lors d'un temps correspondant à une durée de réalisation d'un objet tridimensionnel 3.

De façon préférentielle, le monomère acrylique est choisi parmi les poly-(éthylène glycol)-diacrylates, les tri-(éthylène glycol)-diméthacrylates, les pentaérythritol-tetracrylates, le 1,6-hexanediol-diacrylate, ou une combinaison de ces composés.

Les photo-initiateurs ou photo-amorceurs radicalaires contenus dans la composition 11 doivent permettre d'amorcer la polymérisation à la longueur d'onde prédéterminée de photo-polymérisation. Il existe un grand nombre de photo-amorceurs adaptés selon les conditions opératoires et dont le choix peut être facilement déterminé par l'homme du

métier. Les photo-amorceurs ci-après sont indiqués à titre d'exemple non-limitatif. Il s'agit typiquement de cétones aromatiques, comme par exemple la 2,2-diméthoxy-1,2-phénylacétophénone (DMPA), commercialisée sous le nom Irgacure 651®, les dérivés aromatiques, de l'éosine Y pour des photo-polymérisations dans le domaine visible, ou des amorceurs thermiques comme le peroxyde de benzoyle pour des photo-polymérisations dans le domaine infra-rouge, ou encore d'autres colorant xanthéniques. Des photo-amorceurs particulièrement adaptés au procédé selon la présente invention sont représentés en référence à la figure 4 et commercialisés sous les noms commerciaux Darocure 1173® et 116®, Quantacure PDO®, Irgacure 184®, 651®, et 907®, et Trigonal 14®.

De façon préférentielle, l'amorceur photochimique radicalaire est la DMPA commercialisée sous le nom Irgacure 651®.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé de l'invention utilise un mécanisme de photo-polymérisation ionique, par exemple cationique. Auquel cas, les monomères présents dans la composition 11 sont, par exemple, des monomères époxys et le photo-amorceur est un sel d'onium, comme par exemple le Rhodorsil 2074®. La référence suivante : Vairon J-P & al, « Industrial Cationic Polymerization : An Overview in Cationic Polymerizations », Matyjaszewski, K., Ed., Marcel Dekker : New York, NY, USA, 1996, pp. 683-750 indique une liste de différents amorceurs photo-chimiques utilisables dans le procédé faisant l'objet de l'invention.

La figure 5 illustre un mécanisme classique de polymérisation ionique avec les étapes suivantes : amorçage (A), propagation (B) et (C), transfert (D).

Avec des monomères multifonctionnels, des systèmes réticulés, insolubles dans la résine initiale, peuvent être formés comme l'indique le schéma de la figure 6.

En dehors des composés de la famille des époxys, il est possible d'utiliser un grand nombre de monomères décrits de manière synthétique dans la référence suivante : Oskar Nuyken & Stephen D. Pask, « Ring-Opening Polymerization – An Introductory Review », *Polymers*, 2013, 5, pp. 361-403, doi:10.3390/polym5020361.

Comme indiqué précédemment, une optique de focalisation 13 et un diffuseur 14 permettant de contrôler et/ou de modifier la profondeur de champ du faisceau laser 7 sont disposés sur le chemin optique du faisceau laser 7.

La figure 7A montre plusieurs voxels photo-polymérisés vox-A, vox-B, vox-C, vox-D et vox-E sans diffuseur 14 avec différentes puissances de faisceau laser 7.

La figure 7B montre plusieurs voxels photo-polymérisés vox-A', vox-B', vox-C', vox-D' et vox-E', avec un diffuseur 14 sur le chemin optique du faisceau laser 7 et à des puissances de faisceau laser 7 différentes.

L'utilisation d'un diffuseur 14 adapté 1° et 20° (un diffuseur 1° signifie une ouverture du faisceau laser 7 en sortie du diffuseur 14 de 1°) permet de faire varier la taille des voxels photo-polymérisés. Cependant, de manière évidente, la puissance de la source lumineuse 5 doit être adaptée pour que la densité de puissance soit identique ou la plus proche possible de celle définie pour les voxels de plus petite taille (sensiblement variant entre le carré et le cube de la taille du voxel).

Du fait d'une viscosité élevée de la composition 11 (par exemple supérieure à 1,00 Pa.s pour 40 % en volume de nanoparticules dans par rapport au volume de la composition 11), le procédé selon l'invention permet de concevoir la réalisation d'objets tridimensionnels 3 de taille au moins centimétrique sans recourir à des appendices de support ou de maintien pour des objets complexes.

20

Le procédé selon l'invention permet également de réduire le temps nécessaire pour la réalisation de l'objet tridimensionnel 3 par photo-polymérisation multi-photonique, notamment à deux photons.

En effet, il est possible de distinguer l'objet tridimensionnel 3 sur une surface externe et un volume interne. L'optimisation consiste alors à polymériser des endroits localisés dans le volume interne (partie massive) avec une faible résolution, déterminée en fonction de l'objet à imprimer, et à polymériser les zones formant la surface externe de l'objet tridimensionnel 3 avec une résolution élevée pour obtenir un état de surface de bonne qualité pour la (les) surface(s) externe(s) de l'objet tridimensionnel 3.

Ceci est représenté de façon schématique sur la figure 8. Par simplification de présentation, on suppose que les voxels sont des cubes et que l'on dispose, par exemple, au moins d'une première résolution permettant de réaliser des voxels de taille Δz et une

seconde résolution, plus fine, permettant de réaliser des voxels Δ_{zz} de taille plus petite, par exemple $10 \cdot \Delta_{zz} = \Delta_z$.

On comprend aisément que si les voxels à l'intérieur de l'objet tridimensionnel sont réalisés avec la résolution Δ_z et les voxels formant la surface externe de l'objet tridimensionnel 3 avec la résolution Δ_{zz} , on peut diminuer le temps de fabrication de l'objet tridimensionnel 3 de manière significative.

Selon un mode de réalisation particulier, la fabrication de l'objet tridimensionnel 3 peut être réalisée de façon successive. Le volume interne est polymérisé à partir d'une première composition 11 comprenant des premières charges 20 sous forme de nanoparticules permettant d'obtenir une première taille de voxel, élevée par rapport à l'objet tridimensionnel 3 à fabriquer. La partie interne de l'objet est ensuite retirée de la première cuve 9 comprenant la première composition 11. Cette partie interne est ensuite plongée dans une deuxième cuve 9 comprenant une deuxième composition 11 comprenant des nanoparticules plus fines que la première composition 11, voire ne contenant aucune charge 20, pour la polymérisation de la surface externe de l'objet tridimensionnel 3. Ces première et deuxième compositions 11 successives permettent de réduire la taille des premier et deuxième voxels en fonction de la finition de l'objet tridimensionnel 3 à former. Le procédé permet ainsi de polymériser en des endroits localisés dans le volume interne avec une résolution plus faible que les endroits formant la surface externe de l'objet tridimensionnel 3.

Ce procédé peut être généralisé et on peut prévoir de réaliser différentes portions de l'objet tridimensionnel 3 successivement par polymérisation dans différentes cuves 9 contenant chacune une composition 11 spécifique permettant d'obtenir une taille de voxel prédéterminée.

Ce procédé permet ainsi de réaliser facilement et rapidement des objets tridimensionnels 3 dont la forme peut être plus complexe que celle accessible avec les méthodes classiques de stéréo-lithographie. On peut ainsi envisager la fabrication d'objets complexes ayant des dimensions centimétrique, voire d'une dizaine de centimètres, dans un temps de fabrication raisonnable et sans recours à des éléments de maintien présents dans la structure de l'objet tridimensionnel 3.

Ce procédé présente donc un avantage déterminant relativement à la stéréo-lithographie à un photon, puisque l'épaisseur de couche ne peut pas, en général, être modifiée facilement lors de la polymérisation d'une couche de résine. S'il est possible de

modifier la taille du spot lumineux, seuls deux paramètres d'espace (voxel) peuvent être modifiés, alors que selon le procédé décrit ici, il est possible d'ajuster la taille des voxels en fonction de trois paramètres : le diamètre du voxel, la profondeur et la puissance de la source lumineuse pour réaliser un objet selon une consigne tenant compte de l'état de surface de la partie de l'objet tridimensionnel 3 réalisé.

Selon un mode de réalisation particulier, le procédé peut être un procédé de bio-impression. Dans ce cas, la composition 11 comprend des monomères 12, avantageusement biocompatible, au moins une charge 20 comprenant des nanoparticules et au moins un matériel biologique correspondant à un constituant additionnel vivant de la charge 20.

A titre d'exemple non-limitatif, les monomères 12 peuvent être choisis parmi les composés suivants : les acryliques, l'acide L-lactique, l'acide glycolique, les capro-lactones, ces composés pouvant être utilisés seuls ou en combinaison. La charge 20 comprend les nanoparticules permettant de modifier la viscosité de la composition 11 et en outre au moins un matériel biologique correspondant au constituant additionnel de la charge 20, comme par exemple des cellules vivantes. Selon ce mode de réalisation particulier, les charges 20 sont donc composées de nanoparticules associées aux cellules vivantes, ces nanoparticules pouvant être dans un mélange de collagène et de cellules vivantes par exemple.

Un hydrogel est nécessaire afin de préserver la viabilité des cellules lors de l'impression. A titre d'exemple non-limitatif, l'hydrogel peut être choisi parmi le collagène, la fibrine, l'alginate, la chitine, le chitosane, l'acide hyaluronique, le poly-(2-hydroxyéthyl)-méthacrylate (PHEMA), l'alcool polyvinylique (PVA) et le polyéthylène glycol (PEG) considérés seuls ou en mélange.

En référence à la figure 10, il est représenté de manière schématique un procédé de réalisation de l'objet tridimensionnel 3.

Ce procédé met en œuvre une opération d'introduction E1 de la composition 11 dans la cuve de polymérisation 9, la composition 11 comprenant au moins un monomère 12, au moins une charge 20 sous forme de nanoparticules et au moins un photo-amorceur. Lorsque la composition 11 présente une viscosité élevée, cette composition 11 peut être légèrement chauffée afin de permettre une diminution de sa viscosité afin de faciliter cette opération d'introduction E1. Par ailleurs, dans une telle situation, l'apparition de bulles

d'air dans la cuve de polymérisation 9 peut être prévenue grâce à cette légère chauffe de la composition 11.

Le procédé met ensuite en œuvre une opération de polymérisation E2 par polymérisation multi-photonique à l'aide de la source lumineuse 5 à des endroits
5 prédéterminés. Au cours de cette opération de polymérisation E2, la cuve de polymérisation 9 est déplacée selon les axes x, y, z (représentés sur la figure 1) de manière à permettre le déplacement de la zone de focalisation du faisceau laser 7 permettant la polymérisation de la composition 11.

De manière optionnelle, le procédé met ensuite en œuvre une étape de retrait E3 de
10 l'objet tridimensionnel 3 imprimé de la cuve de polymérisation 9. En présence de charges 20 sous forme de nanoparticules, cette opération de retrait E3 peut se faire de façon classique par retrait à la pince, ou bien avec un tamis par exemple.

Ensuite, et également de manière optionnelle, le procédé peut mettre en œuvre une opération d'élimination E4 des nanoparticules surnuméraires. Ces nanoparticules
15 surnuméraires forment avec le monomère 12 non-polymérisé un film sur l'objet tridimensionnel 3 obtenu. Ce film peut être éliminé par essuyage, à l'aide d'un trempage dans un bain ou encore par rinçage avec un solvant qui solubilise le monomère 12 non-polymérisé, ce qui permet l'élimination des nanoparticules présentes en surface. Cette opération d'élimination E4 peut être réalisée à la fin des impressions en résine dans la
20 masse. Dans certains cas, la fluidification de la composition 11, et en particulier d'au moins un monomère 12, non-polymérisée peut se faire en ajoutant du monomère 12 liquide, ce qui permet un recyclage des matières non-transformées ou à l'aide d'un solvant classique du monomère 12.

En particulier, même si les nanoparticules de la charge 20 sont en contact mutuel
25 (densité de charge maximale), voire en empilement compact, le monomère 12 sous forme liquide s'insère dans les espaces libres et, en polymérisant, lie les nanoparticules autour des points où le faisceau laser 7 est focalisé. Les nanoparticules en périphérie, non ou insuffisamment liées par polymérisation sont alors enlevées lors de l'opération d'élimination E4. Selon le mode de réalisation particulier de la figure 10, cette opération
30 d'élimination E4 est mise en œuvre par rinçage avec un solvant, notamment choisi parmi des composés cétoniques ou alcooliques, notamment de l'acétone ou encore de l'isopropanol.

En référence à la figure 11, il est représenté de manière schématique de l'objet tridimensionnel 3 obtenu selon ce procédé. Selon cette représentation, l'objet tridimensionnel 3 est de forme sensiblement elliptique. Toutefois, selon d'autres modes de réalisation, et notamment selon d'autres types de déplacement de la cuve de polymérisation 9, d'autres formes, y compris des formes de complexité supérieure, peuvent être obtenues.

Selon un mode de réalisation particulier non représenté ici, la cuve de polymérisation 9 peut présenter un support, comme par exemple une potence, sur lequel l'objet tridimensionnel 3 est fabriqué par photo-polymérisation multi-photonique. L'utilisation d'un tel support permet de garantir la stabilité de l'objet tridimensionnel 3 au cours de sa fabrication. En effet, lorsque les temps de fabrication de l'objet tridimensionnel 3 sont longs, par exemple supérieur à 15 secondes, ce dernier peut être amené à se déplacer vers le fond de la cuve de polymérisation 9 selon la loi de Stokes. Un tel déplacement de l'objet au cours de sa fabrication pourrait nuire à la précision de fabrication de cet objet tridimensionnel 3. Ce déplacement peut donc être prévenu à l'aide du support présent dans la cuve de polymérisation 9 sur lequel l'objet tridimensionnel 3 est réalisé.

Des exemples spécifiques de compositions 11 sont développés ci-après ainsi qu'un procédé de préparation des nanoparticules servant de charge 20.

Préparation des nanoparticules :

Les nanoparticules sont préparées selon une méthode en deux étapes qui consiste à obtenir les nanoparticules sous forme de poudre puis de les disperser dans le monomère 12. Cette méthode est notamment décrite dans les documents suivants :

- Kulkarni et al « Application of nano-fluids in heating buildings and reducing pollution », Applied Energy, 2009, 86, pp. 2566-2573 ;
- Longo et Zilio, « Experimental measurement of thermal-physical properties of oxide-water nano-fluids down to ice-point », Experimental Thermal and Fluid Science, 2011, 35, pp. 1313-1324 ;

- Ho et al, « An experimental investigation of forced convecting cooling performance of microchannel heat sink with Al₂O₃/water nano-fluids », Applied Thermal Engineering, 2010, 30, pp. 96-103 ; et
- Zhang et al, « Effective thermal conductivity and thermal diffusivity of nano-fluids containing spherical and cylindrical nanoparticles », Experimental Thermal and Fluid Science, 2007, 31, pp. 593-599.

Afin de s'assurer de la bonne répartition des nanoparticules dans la composition 11, cette composition est agitée pendant 1 heure environ par agitation mécanique et/ou par agitation par ultrasons d'environ 25 kHz sur des périodes éventuellement plus longues. Ces durées d'agitation peuvent devenir plus élevées quand le taux de charge augmente, ce qui peut correspondre à une « gélification » en particulier localisée du milieu.

Comme indiqué précédemment, l'utilisation de nanoparticules permet une augmentation adaptée de la viscosité de la composition 11 sans que les effets de diffusion de la lumière du faisceau laser 7 aient besoin d'être pris en considération.

Choix des monomères 12 :

Les monomères suivants sont particulièrement adaptés pour le procédé décrit précédemment :

Référence	Fournisseur	Composition	Indice de réfraction mesuré (à 515 nm)	Viscosité
PEGDA 575	Servilab (Sigma)	Poly(éthylèneglycol) diacrylate	1,468	0,05 Pa.s
TEGDA	Servilab (Sigma)	Tri(éthylèneglycol) diacrylate 95 %	1,4585	0,02 Pa.s
PETA	Servilab (Sigma)	Pentaérythritol tétraacrylate	1,484	0,60 Pa.s
HDDA	Servilab (Sigma)	1,6-hexanediol diacrylate	1,456	0,02 Pa.s
Norland 65	Thorlab (Norland)		1,499	1,20 Pa.s
Norland 81	Thorlab (Norland)		1,523	0,30 Pa.s

Les indices de réfraction ont été mesurés par un réfractomètre d'Abbe (Kern Optics ORT 1RS Réfractomètre) étalonné à l'aide d'une huile de calibration.

Par ailleurs, les monomères 12 Norland 65 et 81 incorporent un photo-initiateur et ont été utilisées sans ajout de photo-initiateur ou de photo-amorceur complémentaire.

5

Exemple de composition 11 :

Nature	Type	Fournisseur
Monomère	2-méthylméthacrylate	Sigma Aldrich
Amorceur	Irgacure 651	Ciba
Charge	Nanoparticules de silice (silica fumed powder 0,007 μ m, environ 40 % de la masse totale de la composition)	Sigma Aldrich

10 Cette composition 11 a été polymérisée par polymérisation à deux photons en utilisant un laser 5 Yb : KGW doublé en fréquence à 515 nm avec des durées d'impulsion de 500 fs pour obtenir un objet pour obtenir un objet de forme sensiblement cylindrique.

D'autre part, la composition 11 présente une viscosité satisfaisante pour éviter les déplacements de l'objet à imprimer au cours de sa réalisation et présente une faible variation de l'indice de réfraction de ses différents composants. La composition 11 est
15 également transparente à la longueur d'onde prédéterminée de photo-polymérisation.

Autre exemple, obtention de voxels variables :

20 Une expérience a été réalisée afin de déterminer les effets de diffuseurs 14 placés en entrée de l'objectif et permettant de présenter une large gamme de fréquences spatiales. En effet, si le faisceau laser 7 initial se caractérise comme une onde plane se propageant dans une certaine direction, le diffuseur sépare cette onde en de multiples ondes se propageant de façon aléatoire dans un angle caractéristique du diffuseur 14 (lié à la rugosité ou « fréquence spatiale »).

25 Le dispositif de réalisation 1 comprend une source lumineuse 5 telle qu'un laser He/Ne de longueur d'onde 543 nm, un objectif à longue distance de travail et un jeu de différents diffuseurs 14 montés sur une roue à filtre.

La mesure de la caustique du faisceau laser 7 est reportée à la figure 9. Ces mesures permettent de déterminer l'influence des diffuseurs 14 sur le diamètre du faisceau laser 7.

Sur cette figure 9 sont représentées trois courbes 101, 103 et 105. La courbe 101 montre le diamètre du faisceau laser 7 en μm en fonction de la position en z en mm sans diffuseur, la courbe 103 avec un diffuseur 14 de 1° , et la courbe 105 avec un diffuseur 14 de 10° .

On observe que ce procédé rend possible le contrôle de la profondeur de champ du faisceau gaussien sans réduire le diamètre du faisceau laser 7 au point focal et ainsi de contrôler les dimensions du voxel.

10 Dans le cas présent, le diamètre du faisceau laser 7 peut atteindre $100 \mu\text{m}$ de diamètre et une profondeur de champ définie par une augmentation de diamètre de $2^{0.5}$, d'environ $300 \mu\text{m}$ soit un rapport diamètre/profondeur de l'ordre de 0,3 (figure 3).

Revendications

1. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) comprenant les opérations suivantes :
 - 5 • introduire (E1) une composition (11) dans une cuve de polymérisation (9),
 - polymériser (E2) par polymérisation multi-photonique à l'aide d'une source lumineuse (5), à des endroits prédéterminés, la composition (11) pour réaliser l'objet tridimensionnel (3), la composition (11) comprenant au moins un monomère (12), au moins une charge (20) et au moins un photo-amorceur,
- 10 caractérisé en ce que la composition (11) présente une transmittance par unité de longueur supérieure à 75 % aux longueurs d'ondes d'émission de la source lumineuse (5) et en ce que l'au moins une charge (20) comprend des nanoparticules.

2. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) selon la revendication
15 précédente, caractérisé en ce que la composition (11) a une viscosité supérieure ou égale à 0,30 Pa.s.

3. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nanoparticules ont un diamètre
20 moyen inférieur ou égal à 100 nm.

4. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la différence d'indices de réfraction des nanoparticules et du monomère (12) est inférieure à 0,4.
25
5. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition (11) comprend de 10 à 70 % en volume de nanoparticules par rapport au volume de ladite composition (11).

- 30 6. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les charges (20) comprennent un composant soluble dans le monomère (12).

7. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nanoparticules sont réalisées en un matériau choisi parmi : la silice, le verre, notamment du verre borosilicate ou du verre sodo-calcique, un matériau organique insoluble dans une résine constituant l'objet tridimensionnel (3).
8. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère (12) est choisi parmi les composés suivants : les monomères acryliques, l'acide L-lactique, l'acide glycolique, les capro-lactones, ces composés pouvant être utilisés seuls ou en combinaison.
9. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) selon la revendication 8, caractérisé en ce que la charge (20) peut comprendre en outre un constituant additionnel choisi parmi : des cellules vivantes, un hydrogel choisi parmi le collagène, la fibrine, l'alginate, la chitine, le chitosane, l'acide hyaluronique, le poly-(2-hydroxyéthyl)-méthacrylate, l'alcool polyvinylique et le polyéthylène glycol considérés seuls ou en mélange.
10. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le monomère (12) est un monomère acrylique.
11. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) selon la revendication 10, caractérisé en ce que le monomère acrylique est choisi parmi les poly-(éthylène glycol)-diacrylates, les tri-(éthylène glycol)-diméthacrylates, les pentaérythritol-tetracrylates, le 1,6-hexanediol-diacrylate, ou une combinaison de ces composés.
12. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que le ou les photo-amorceurs sont choisis parmi : les cétones aromatiques, les dérivés aromatiques, l'éosine Y, ou d'autres colorant xanthéniques

13. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 10 à 12, caractérisé en ce que la composition (11) comprend au moins un monomère époxy.
- 5 14. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) selon la revendication 13, caractérisé en ce que le photo-amorceur est un sel d'onium.
15. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la polymérisation multi-photonique est réalisée à
10 l'aide d'un faisceau laser (7), caractérisé en ce que la résolution spatiale de polymérisation est adaptée en plaçant un diffuseur optique (14), notamment entre 1° et 20°, dans le faisceau laser (7).
16. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) selon l'une quelconque des
15 revendications précédentes dans lequel l'objet tridimensionnel (3) comprend une surface externe et un volume interne, caractérisé en ce que des endroits localisés dans le volume interne sont polymérisés avec une résolution plus faible que des endroits formant la surface externe de l'objet tridimensionnel (3).
- 20 17. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) selon la revendication 16, caractérisé en ce que différentes portions de l'objet tridimensionnel (3) sont successivement polymérisées dans différentes cuves (9) contenant chacune une composition spécifique permettant d'obtenir une taille de voxel, voire des fonctionnalités, prédéterminée.
- 25 18. Procédé de réalisation d'un objet tridimensionnel (3) selon l'une quelconque des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que le volume interne est polymérisé dans une première cuve (9) contenant une première composition (11) comprenant des premières charges (20) sous forme de nanoparticules permettant d'obtenir une première taille de
30 voxel et la partie externe de l'objet tridimensionnel (3) est polymérisée dans une deuxième cuve (9) contenant une deuxième composition (11) comprenant des deuxièmes charges (20) sous forme de nanoparticules ou aucune charge permettant d'obtenir une deuxième taille de voxel, inférieure à la première taille de voxel.

19. Dispositif de réalisation (1) d'un objet tridimensionnel (3) par photo-polymérisation multi-photonique, notamment à deux photons, caractérisé en ce qu'il comprend :

- une source lumineuse (5) émettant un faisceau laser (7),
- 5 • une cuve de polymérisation (9) contenant une composition (11) comprenant :
 - au moins un monomère (12),
 - au moins une charge (20) comprenant des nanoparticules selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, et
 - au moins un photo-amorceur,
- 10 ladite composition (11) présentant une transmittance par unité de longueur supérieure à 75 % aux longueurs d'ondes d'émission de la source lumineuse (5),
 - un dispositif de focalisation (13) du faisceau laser (7) et d'adaptation de son ouverture numérique,
 - une unité de déplacement (16) pour permettre le déplacement de la zone de
 - 15 focalisation du faisceau laser (7) à l'intérieur de la cuve (9) aux endroits prédéterminés pour réaliser l'objet tridimensionnel (3), et
 - un adaptateur de résolution de polymérisation comprenant au moins un diffuseur optique (14) monté mobile sur un support (15) pour être placé sur le chemin optique ou en dehors du faisceau laser (7) afin d'adapter la résolution de
 - 20 polymérisation.

1/5

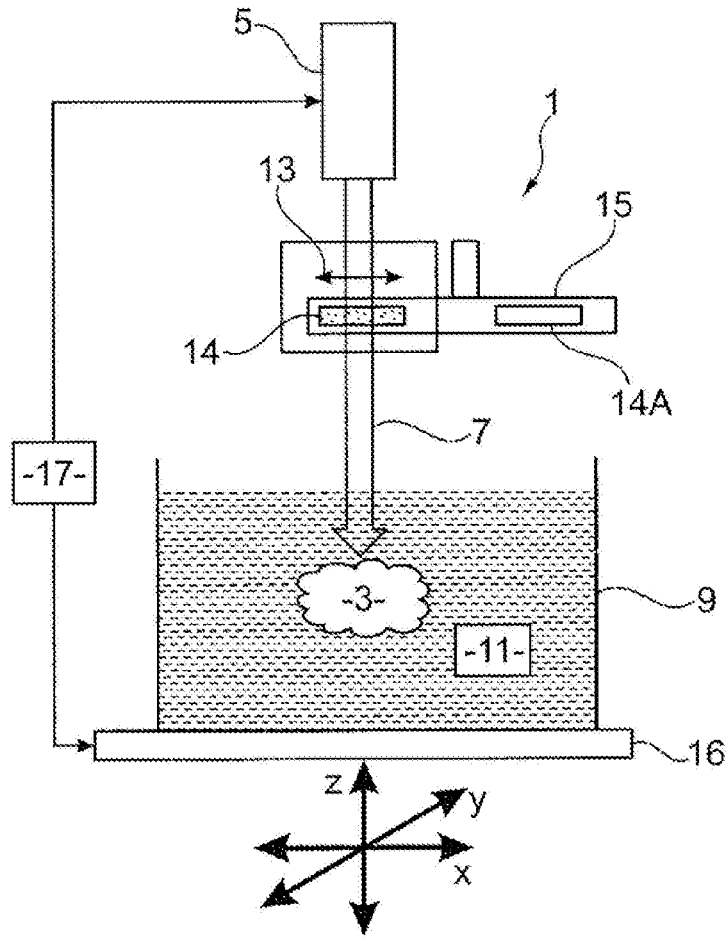


Fig. 1

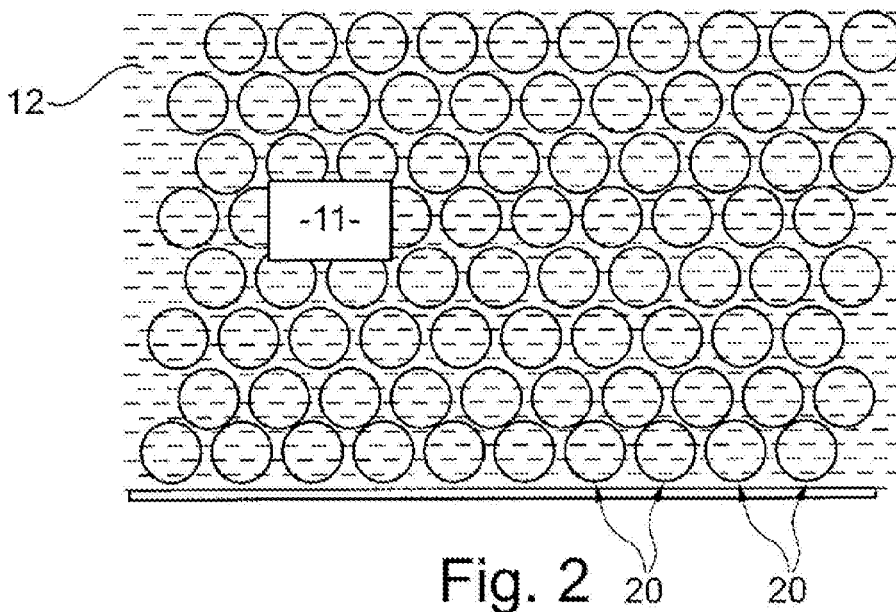


Fig. 2

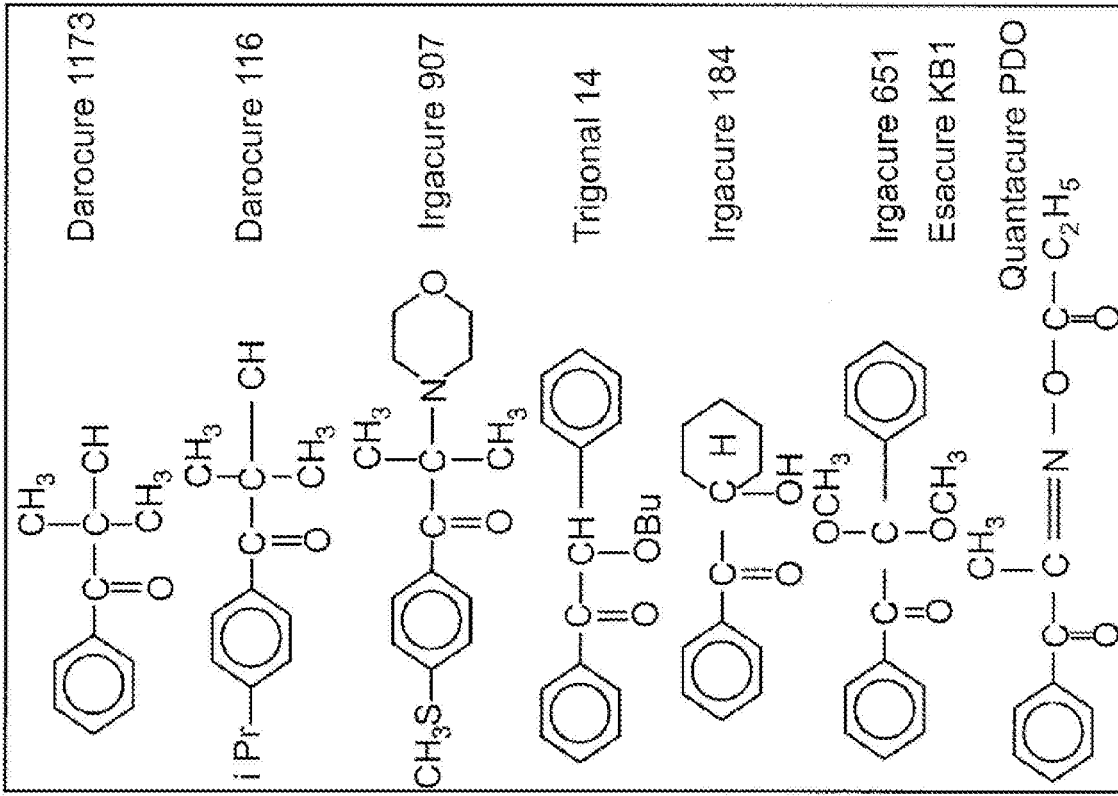


Fig. 4

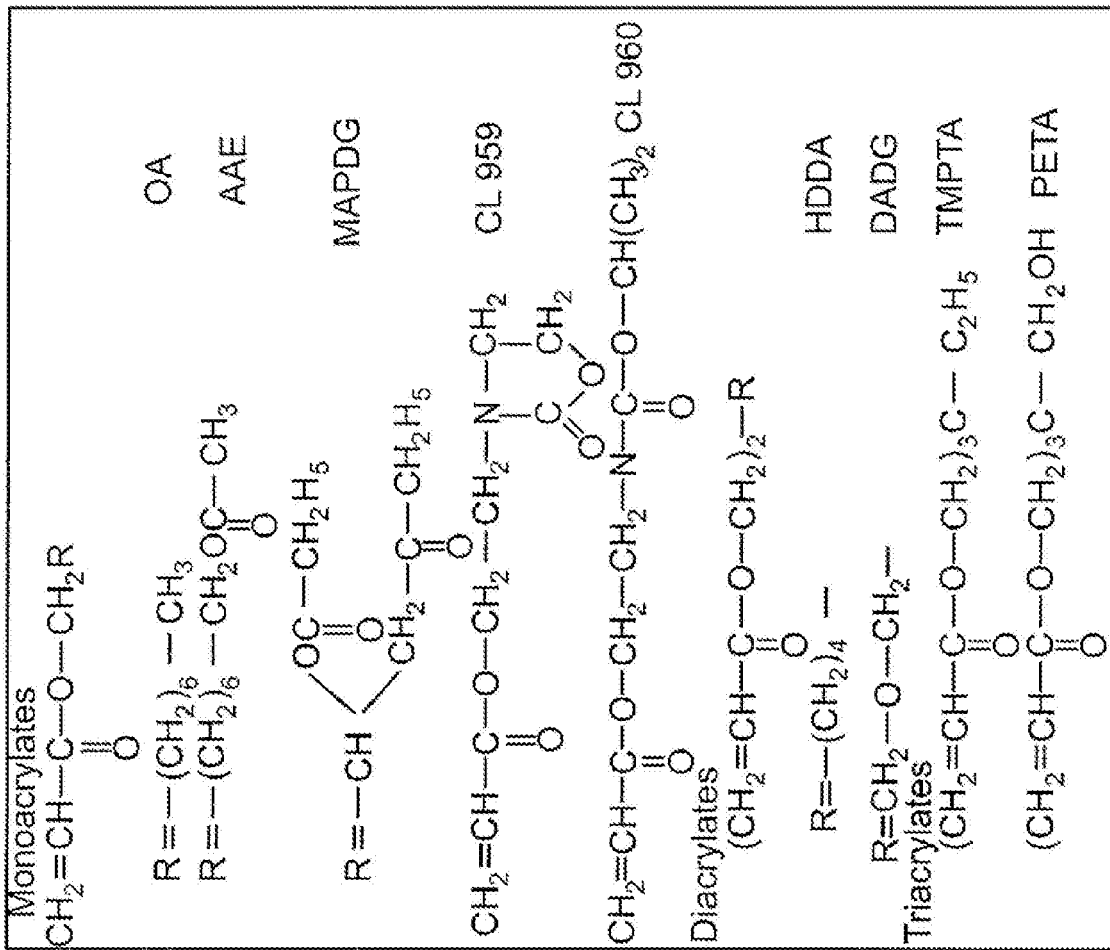


Fig. 3

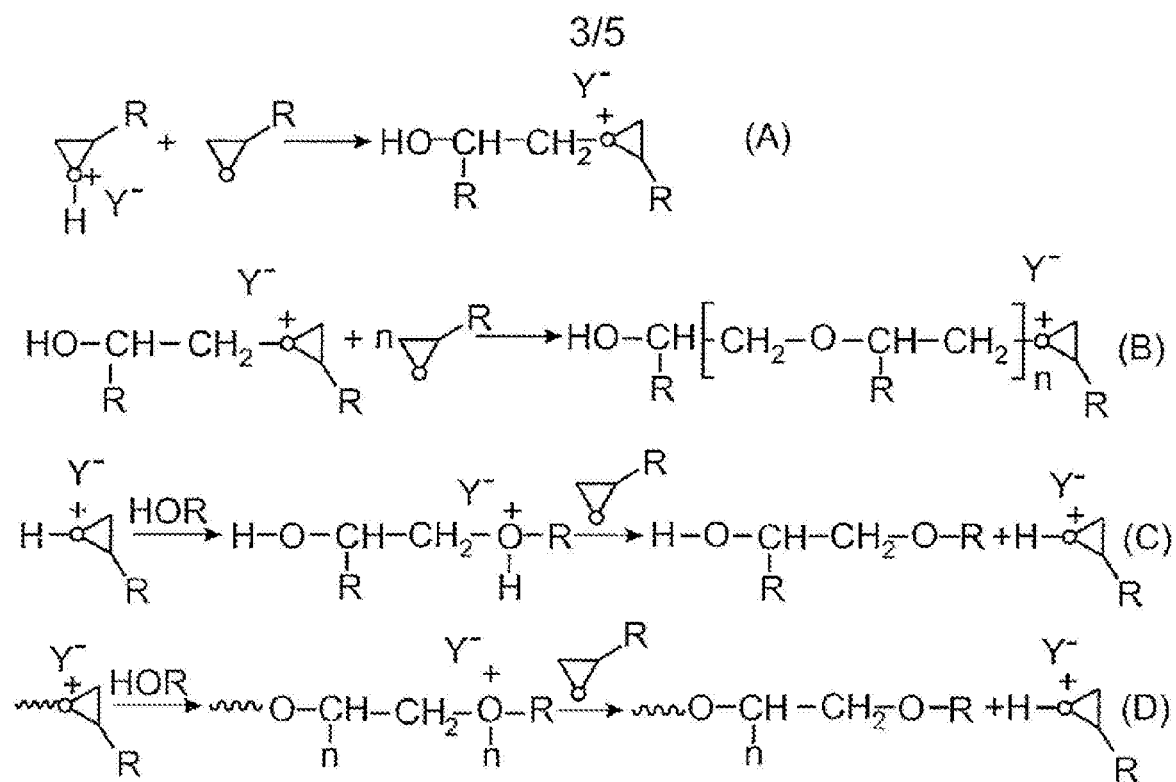


Fig. 5

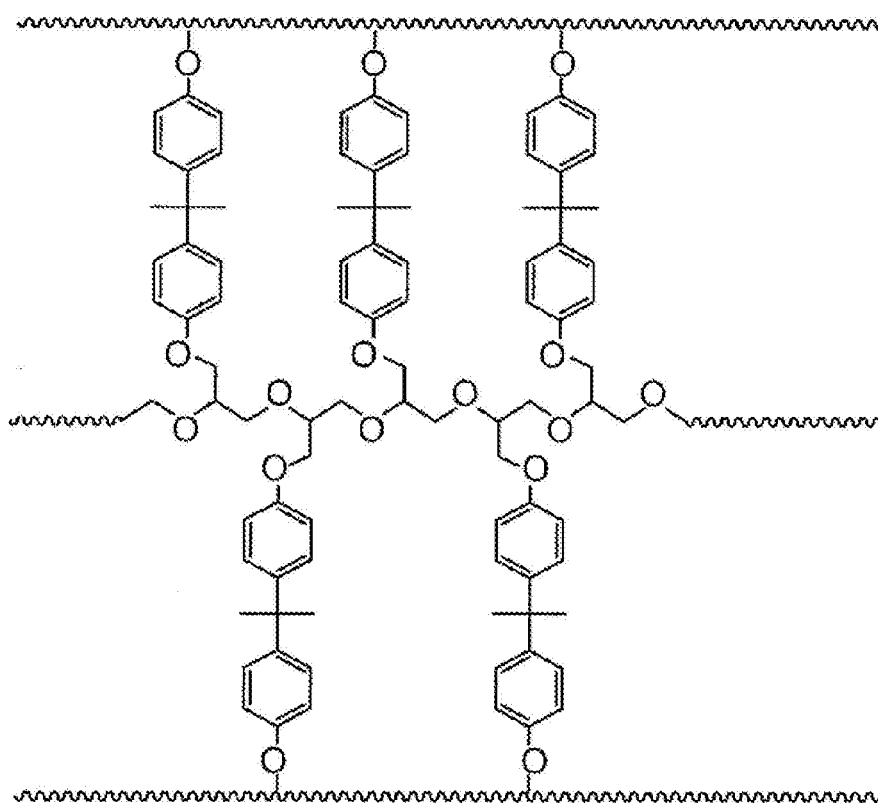


Fig. 6

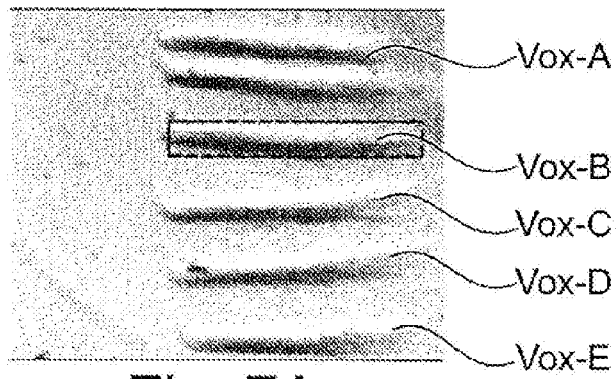


Fig. 7A

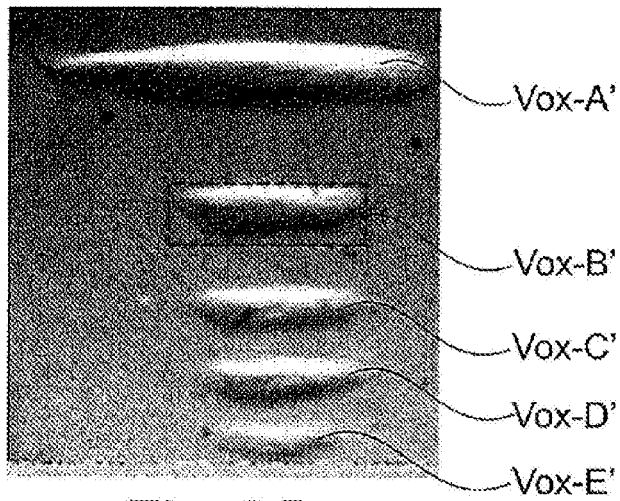


Fig. 7B

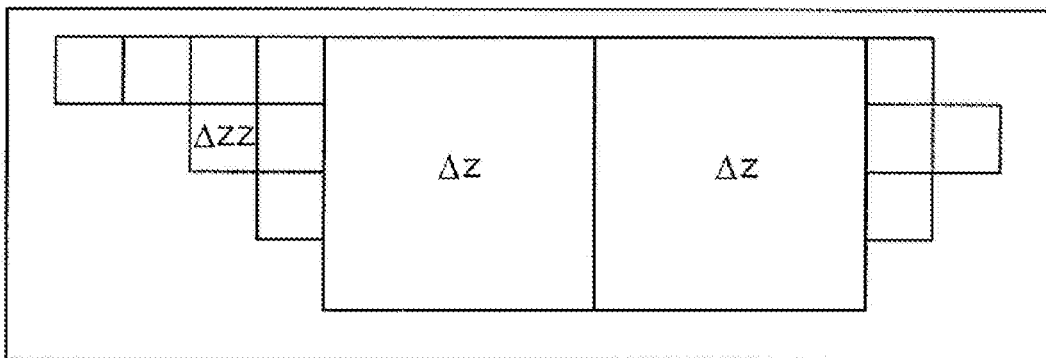


Fig. 8

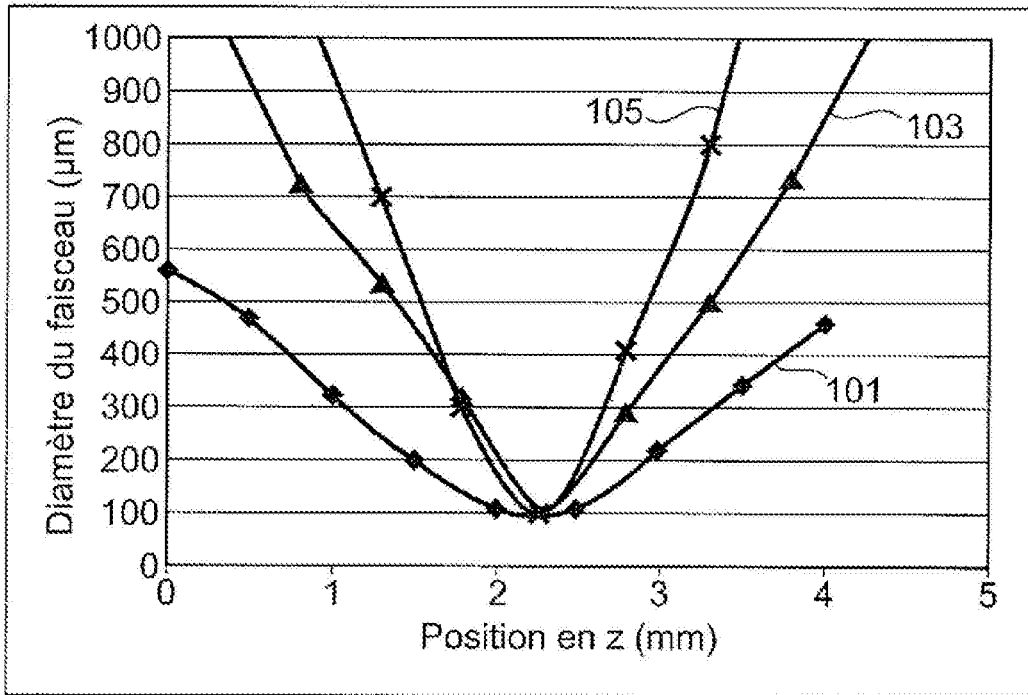


Fig. 9

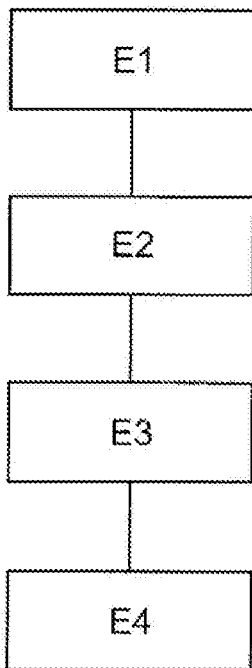


Fig. 10

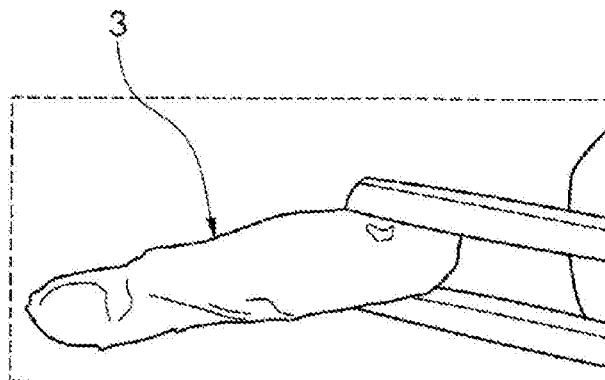


Fig. 11

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

FR 3 056 593 A1 (ECOLE CENTRALE MARSEILLE [FR]; UNIV AIX MARSEILLE [FR]; CNRS [FR]; UNIV LORRAINE [FR]) 30 mars 2018 (2018-03-30)

* Document ne pouvant affecter que la nouveauté *

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

US 2013/056910 A1 (HOUBERTZ-KRAUSS RUTH [DE] ET AL) 7 mars 2013 (2013-03-07)

US 2011/006459 A1 (CREGGER ROBERT BRIAN [US]) 13 janvier 2011 (2011-01-13)

FR 3 023 012 A1 (UNIV JOSEPH FOURIER [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 1 janvier 2016 (2016-01-01)

US 2002/132872 A1 (YAMAMURA TETSUYA [JP] ET AL) 19 septembre 2002 (2002-09-19)

WO 2017/044381 A1 (CARBON3D INC [US]) 16 mars 2017 (2017-03-16)

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

NEANT