

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 10.03.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.09.24 Bulletin 24/37.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *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 Société Anonyme
— FR.

72 Inventeur(s) : BRULE Benoît, PAUL Clément et
DECRAEMER Nadine.

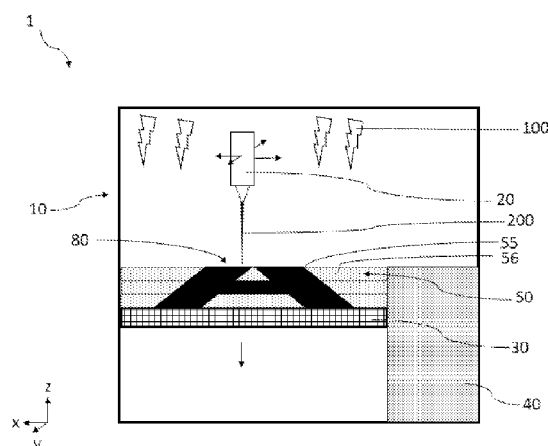
73 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société Anonyme.

74 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

54 Mélange de poudres.

57 L'invention concerne un mélange à sec de poudres
comprenant : une poudre à base de poly-aryl-éther-cé-
tone(s) ayant une distribution de taille de particules, pondé-
rée par le volume, mesurée par diffraction laser, selon la
norme ISO 13320 : 2009, de telle sorte que le diamètre mé-
dian D₅₀ est tel que D₅₀ ξ α 3 300 μ m, et une charge nu-
cléante sous forme pulvérulente, la charge nucléante étant
choisie parmi un silicate, un matériau carboné, ou leur mé-
lange, la charge nucléante représentant de 0,1% à 2% en
poids, par rapport au poids total de poudre à base de poly-
aryl-éther-cétone et de charge nucléante.

Figure pour l'abrégé : Figure 1



Description

Titre de l'invention : Mélange de poudres

Domaine technique

- [0001] L'invention concerne le domaine des poudres de poly-aryl-éther-cétone(s).
- [0002] Plus particulièrement, l'invention concerne une formulation sous forme pulvérulente à base de poly-aryl-éther-cétone(s), pouvant notamment être utilisée pour le frittage couche à couche provoqué par rayonnement(s) électromagnétique(s) d'un objet tridimensionnel.

Art antérieur

- [0003] Les poly-aryl-éther-cétones (PAEKs) sont des polymères techniques haute performance bien connus. Ils peuvent être utilisés pour des applications contraignantes en température et/ou en contraintes mécaniques, voire chimiques. Ils peuvent également être utilisés pour des applications demandant une excellente résistance au feu et peu d'émission de fumées ou de gaz toxiques. Ils présentent enfin une bonne biocompatibilité. On retrouve ces polymères dans des domaines aussi variés que l'aéronautique et le spatial, les forages off-shore, l'automobile, le ferroviaire, la marine, l'éolien, le sport, le bâtiment, l'électronique ou encore les implants médicaux.
- [0004] Nonobstant ces propriétés avantageuses, il est parfois nécessaire de formuler les poly-aryl-éther-cétones afin de répondre à des cahiers des charges spécifiques. Ainsi, on peut rechercher à formuler une composition permettant d'obtenir des objets plus ductiles pour accommoder de nouveaux modes d'utilisation, avec par exemple une possibilité de traction et/ou de flexion plus importantes, sans occasionner la rupture de l'objet. On peut notamment rechercher à formuler une composition à base de poly-aryl-éther-cétone(s) pour en augmenter la déformation à rupture et/ou pour en augmenter la contrainte à la rupture, par rapport aux mêmes compositions non formulées.
- [0005] Le besoin de fournir de telles compositions formulées existe en particulier pour des procédés de fabrication d'articles utilisant des compositions sous forme pulvérulente. Un exemple de procédé, qui est particulièrement détaillé par la suite dans la présente demande, est un procédé de construction d'objets couche-à-couche par frittage provoqué par rayonnement(s) électromagnétique(s). D'autres exemples de procédés nécessitant une composition pulvérulente sont le revêtement, par exemple de métaux, à partir d'une poudre, le moulage par compression de poudre, le moulage par compression-transfert de poudre, ou encore l'imprégnation de fibres par une poudre de résine pour la fabrication de semi-produits, la poudre pouvant être utilisée en lit fluidisé ou dispersée dans une solution aqueuse.

- [0006] Il est connu que l'ajout de charges à une composition polymère influe notamment sur la cristallisation et/ou la microstructure de cette composition. La nature de la charge ainsi que la proportion dans laquelle cette dernière est additivée peut permettre de faire varier certaines propriétés visées, comme le montre plusieurs exemples ci-dessous de l'art antérieur.
- [0007] La demande US7790841 divulgue par exemple des compositions de thermostoplastiques avec des nanoparticules, les nanoparticules permettant d'augmenter la vitesse de cristallisation, le taux de cristallinité, et la densité de la composition. Sont notamment exemplifiés des mélanges obtenus par mélange en fusion de polyéthercétonecétone et de silice. L'exemple 1a de US7790841 divulgue notamment l'introduction de 1-2% wt de silice hydrophile (Aerosil® R150) ou de silice hydrophobe (Aerosil® R202). Cette demande de brevet ne divulgue pas de formulation sous forme pulvérulente.
- [0008] Selon un autre aspect, il est connu que l'ajout d'une faible quantité de silice hydrophile en mélange à sec avec une poudre de PEKK permet d'obtenir un bon compromis entre la coulabilité de la poudre et sa coalescence au moment du frittage. La demande US2016333190 exemplifie notamment un mélange à sec de poudre de polyéthercétonecétone et de 0,2% en poids de silice hydrophile (CAB-O-Sil® M-5). Néanmoins cette demande n'étudie pas l'influence de la silice hydrophile sur la cristallisation et/ou la microstructure de l'objet fritté.
- [0009] La demande US20210403652 divulgue des compositions pour frittage laser de poudres comprenant un polymère et un additif, l'additif étant un noir de carbone ou un graphite. L'objectif ici est d'identifier des additifs qui ne modifient ni la cristallinité, ni la cristallisation du polymère. Sont notamment exemplifiées des compositions de mélanges à sec de poudres de polyamide et de 0,09 %wt de noir de carbone ou de graphite. L'objet obtenu par frittage à partir de ces mélanges de poudres a des sphérulites de même taille (voir figures 7 et 8) que celles d'objet fritté à partir de poudre non-additivée (voir Figure 6), de l'ordre de 20 µm.
- [0010] Enfin il est connu de la demande WO2021069833 que le compoundage de granulés d'une composition de PAEK et d'une certaine quantité de talc, permet de rendre les granulés plus fragiles que des granulés constitués de PEKK. Ces granulés peuvent être broyés en une poudre adaptée pour un procédé de frittage laser. Les objets frittés avec la poudre ainsi formulée ont pour avantage d'avoir un module élastique plus élevé que ceux frittés avec une poudre non formulée. Sont notamment exemplifiés des poudres de PEKK comprenant 30% en poids de talc, le PEKK formant une matrice incorporant le talc.
- [0011] Aucune des formulations de l'art antérieur ne répond aux besoins précités. La présente invention se propose ainsi de fournir une formulation sous forme pulvérulente

à base de poly-aryl-éther-cétone(s), additivée, permettant la fabrication d'objets plus ductiles.

[0012] Objectif de l'invention

[0013] L'objectif de l'invention est de fournir une composition pulvérulente additivée permettant de fabriquer des objets ayant un plus grand allongement à la rupture et/ou une plus grande contrainte à la rupture dans un procédé utilisant des poudres, par exemple un procédé de construction d'objets couche-à-couche par frittage provoqué par rayonnement(s) électromagnétique(s), par rapport à une composition non-additivée.

[0014] Un autre objectif, au moins selon certains modes de réalisation, est de fournir une telle composition pulvérulente additivée ayant des propriétés analogues à une composition non-additivée en matière de gauchissement lorsqu'elle est mise en œuvre pour la fabrication d'un objet.

[0015] Un autre objectif est, au moins selon certains modes de réalisation, de fournir une composition pulvérulente additivée facile à mettre en œuvre techniquement, et préférentiellement ayant un faible coût additionnel de revient.

Résumé de l'invention

[0016] L'invention concerne un mélange à sec de poudres comprenant une poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) ayant une distribution de taille de particules, pondérée par le volume, mesurée par diffraction laser, selon la norme ISO 13320 : 2009, de telle sorte que le diamètre médian D50 est tel que $D50 \leq 300 \mu\text{m}$, et une charge nucléante sous forme pulvérulente. La charge nucléante sous forme pulvérulente est choisie parmi un silicate, un matériau carboné, ou leur mélange. La charge nucléante représente de 0,1% à 2% en poids, par rapport au poids total de poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) et de charge nucléante.

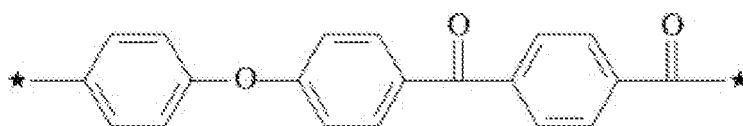
[0017] Selon certains modes de réalisation, la charge nucléante représente de 0,5% à 1,5% en poids, et préférentiellement de 0,8% à 1,2% en poids, par rapport au poids total de poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) et de charge nucléante.

[0018] Selon certains modes de réalisation, la poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) est essentiellement constituée ou constituée de poly-aryl-éther-cétone(s).

[0019] Selon certains modes de réalisation, le poly-aryl-éther-cétone est un polyéthercétonecétone.

[0020] Selon certains modes de réalisation, le poly-aryl-éther-cétone est un polyéthercétonecétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif de répétition téréphtalique et, le cas échéant, un motif de répétition isophtalique, le motif de répétition téréphtalique (« motif T ») ayant pour formule :

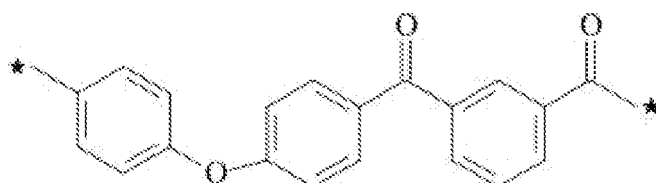
[0021] [Chem.1]



(I)

[0022] le motif isophthalique (« motif I ») ayant pour formule :

[0023] [Chem.2]



(II)

[0024] la proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I pouvant varier de 0% à 85%. Pour une utilisation du mélange de poudres dans un procédé de construction d'objets couche-à-couche par frittage provoqué par un rayonnement électromagnétique, la proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I est préférentiellement de 0% à 25% ou de 45% à 75%, de manière davantage préférée de 0% à 15% ou de 55% à 65, et notamment d'environ 0% ou d'environ 60%.

[0025] Selon certains modes de réalisation, notamment quand le mélange de poudres selon l'invention est utilisé dans un procédé de construction d'objets couche-à-couche par frittage provoqué par un rayonnement électromagnétique, la poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) a avantageusement une distribution de taille de particules, pondérée par le volume, mesurée par diffraction laser, selon la norme ISO 13320 : 2009, de telle sorte que le diamètre médian D₅₀ a une valeur de 40 µm à 80 µm.

[0026] Selon certains modes de réalisation, la charge nucléante est un talc. La taille de particules pondérée par le volume, mesurée par diffraction laser, selon la norme ISO 13320 : 2009, de telle sorte que le diamètre médian d₅₀ peut notamment être telle que $d_{50} \leq 10 \mu\text{m}$, et préférentiellement telle que $d_{50} \leq 5 \mu\text{m}$. Selon des modes de réalisation particuliers, le diamètre médian d₅₀ est tel que $d_{50} \leq 2 \mu\text{m}$.

[0027] Avantageusement le rapport D₅₀/d₅₀ est compris entre 10 et 500, préférentiellement entre 25 et 250, et de manière davantage préférée entre 40 et 150.

[0028] Selon certains modes de réalisation, la charge nucléante est un matériau carboné. Le matériau carboné peut notamment être choisi parmi la liste constituée de noir de carbone, de nanotubes de carbone, de graphène, ou leur mélange. Le matériau carboné a avantageusement une surface spécifique BET supérieure ou égale à 200 g/m².

[0029] Selon certains modes de réalisation, notamment quand le mélange de poudres selon l'invention est utilisé dans un procédé de construction d'objets couche-à-couche par frittage provoqué par un rayonnement électromagnétique, la viscosité de(s) poly-

aryl-éther-cétone(s) est choisie dans la gamme allant de 400 Pa.s à 1000 Pa.s, telle que mesurée à 380°C et à 1 Hz en géométrie plan/plan.

- [0030] La présente invention concerne également une utilisation du mélange selon l'invention dans un procédé de construction d'objets couche-à-couche par frittage provoqués par rayonnement(s) électromagnétique(s). D'autres utilisations possibles sont également décrites.
- [0031] La présente invention concerne également un objet fabriqué à partir d'un procédé utilisant un mélange de poudres selon l'invention. L'objet a des sphérulites ayant une taille maximale de sphérulites au moins 2 fois inférieure, à celle d'un objet obtenu à partir du même procédé mais utilisant uniquement la poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) présente dans ledit mélange de poudres.
- [0032] Enfin, la présente invention concerne également un objet fabriqué à partir d'un procédé utilisant un mélange de poudres selon l'invention. L'objet a un allongement à la rupture supérieur d'au moins 5% et/ou une contrainte à la rupture supérieure d'au moins 5%, par rapport à celle(s) d'un objet obtenu à partir du même procédé mais utilisant uniquement la poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) présente dans ledit mélange de poudres.

Description détaillée de l'invention

Figures

- [0033] [Fig.1] représente un schéma d'une installation de frittage laser
- [0034] [Fig.2] représente schématiquement le profil thermique, température en fonction du temps, observé par la composition pulvérulente selon l'invention au cours d'un procédé de frittage laser.
- [0035] [Fig.3] représente un cliché d'une observation au microscope optique d'une coupe microtomique d'épaisseur 3 µm pour la composition #1c.

Définitions

- [0036] On entend par « poudre » signifier un état fractionné de la matière, se présentant généralement sous forme de particules de très petite taille, en général de l'ordre de la centaine de micromètre ou moins. On entend par « pulvérulente » signifier un état de la matière, notamment un état d'une composition, qui est dans son ensemble sous la forme d'une poudre.
- [0037] La distribution des tailles de particules d'une poudre peut être mesurée par diffraction laser selon la norme ISO 13320:2009. La distribution de tailles de particules de la poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) peut par exemple être mesurée sur un diffractomètre Malvern de type Insitex®. Les règles de représentation de résultats d'une distribution de taille de particules sont données par la norme ISO 9276–parties 1 à 6. On entend par « D50 » signifier la valeur du diamètre des particules de poudre à

base de poly-aryl-éther-cétone(s) pour que la fonction cumulative de distribution des diamètres des particules, pondérée par le volume, soit égale à 50%. De même, les termes «D10» et «D90» signifient respectivement les diamètres correspondants pour que la fonction cumulative des diamètres des particules de poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s), pondérée par le volume, soit égale à 10%, et respectivement, à 90%. On entend par «d50» signifier la valeur du diamètre des particules de charge nucléante sous forme pulvérulente pour que la fonction cumulative de distribution des diamètres des particules, pondérée par le volume, soit égale à 50%. De même, les termes «d10» et «d90» signifient respectivement les diamètres correspondants pour que la fonction cumulative des diamètres des particules de charge nucléante, pondérée par le volume, soit égale à 10%, et respectivement, à 90%.

- [0038] On entend par le terme « homopolymère » désigner un polymère constitué d'une seule unité de répétition.
- [0039] On entend par le terme « copolymère » désigner un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomères chimiquement différents, appelés comonomères. Un copolymère est donc formé d'au moins deux unités de répétition issues de monomères différents. Il peut également être formé de trois ou plus unités de répétition issues de monomères différents.
- [0040] Le copolymère peut être à structure homogène, notamment de type statistique, alterné ou aléatoire, ou à structure hétérogène, notamment de type séquencé.
- [0041] On entend par « essentiellement constitué d'unité(s) » signifier que l'/les unité(s) représente(nt) une proportion molaire de 95% à 99,9% par rapport au nombre total de moles des unités de répétition dans le polymère.
- [0042] On entend par « constitué d'unité(s) » signifier que l'/les unités(s) représente(nt) une proportion molaire d'au moins 99,9%, notamment 100%, dans le polymère par rapport au nombre de moles total des unités de répétition dans le polymère.
- [0043] On entend par le terme « température de transition vitreuse » désigner la température à laquelle un polymère au moins partiellement amorphe passe d'un état caoutchoutique vers un état vitreux, ou vice versa, telle que mesurée par analyse calorimétrique différentielle (DSC) selon la norme NF EN ISO 11 357-2:2020 en deuxième chauffe, en utilisant une vitesse de chauffe de 20°C/min.
- [0044] On entend par le terme « taux de cristallinité » désigner le taux de cristallinité tel que calculé à partir de mesures de diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS), sur un appareil de type Nano-inXider® avec les conditions suivantes :
- Longueur d'onde : raie principale $K\alpha 1$ du cuivre (1,54 Angström).
 - Puissance du générateur : 50 kV – 0.6 mA.
 - Mode d'observation : transmission.
 - Temps de comptage : 10 minutes.

– Température : 25°C

- [0045] On obtient ainsi un spectre de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffraction. Ce spectre permet d'identifier la présence de cristaux, lorsque des pics sont visibles sur le spectre en plus du halo amorphe. Dans le spectre, on peut mesurer l'aire des pics cristallins (notée A) et l'aire du halo amorphe (notée AH). La proportion (massique) en phase cristalline est estimée par le rapport $(A)/(A+AH)$. Les taux de cristallinité dans la présente invention sont exprimés en proportion massique de poly-aryl-éther-cétone(s) cristallin(s), par rapport au poids total en poly-aryl-éther-cétone(s).
- [0046] On entend par « sphérulite », ou « sphérolite », signifier une formation agrégée de cristaux en aiguilles à structure rayonnante, dite fibroradiée. Certains polymères, dont les poly-aryl-éther-cétones, présentent ce type d'organisation cristalline lorsqu'ils cristallisent. Les sphérolites dans la présente invention peuvent être observées au microscope optique sur coupes microtomiques. La taille d'une sphérolite correspond au diamètre du plus petit cercle permettant d'englober une sphérolite ainsi observée. Elle est exprimée en micromètres. La taille maximale des sphérolites correspond à la taille maximale observée sur 3 coupes microtomiques d'un même échantillon, chaque coupe comprenant généralement une trentaine de sphérolites. Ainsi la taille maximale des sphérolites correspond à la taille maximale observée sur une distribution d'environ 90 sphérolites.
- [0047] On entend par le terme « viscosité » désigner la viscosité telle que mesurée à 380°C et à 1 Hz sous atmosphère inerte (N₂), au moyen d'un rhéomètre oscillatoire ARES G2® de TA Instruments, en géométrie plan/plan.
- [0048] Les propriétés mécaniques en traction peuvent être déterminées sur des éprouvettes de type 1BA selon la norme ISO 527-1 :2019, à 23°C, avec une vitesse de traverse de 1mm/min, à l'aide par exemple d'un appareil MTS 810®, commercialisé par la société MTS Systems Corporation, équipé d'un extensomètre mécanique. Une éprouvette 1BA peut être obtenue directement par le procédé de fabrication pour lequel ladite poudre est adaptée ou, le cas échéant, usinée à partir d'un objet massif si l'éprouvette ne peut être obtenue directement par ce procédé. Par exemple, des éprouvettes de type 1BA peuvent être fabriquées directement par un procédé de construction d'objets couche-à-couche par frittage provoqué par rayonnement(s) électromagnétique(s) (aucun usinage n'est alors nécessaire puisque ce procédé permet une fabrication directe de l'éprouvette).
- [0049] Selon la norme ISO 527-1:2019, on entend par « déformation », ϵ , signifier un accroissement de la longueur par unité de longueur initiale de la longueur de référence. Elle est exprimée comme un rapport sans dimension ou en pourcentage (%). On entend notamment par « déformation à la rupture » renvoyer à : i) pour un matériau fragile, la déformation au dernier point enregistré avant la réduction de la contrainte à une valeur

inférieure ou égale à 10 % de la résistance lorsque la rupture se produit avant le seuil d'écoulement (ce qui est stricto sensu la « déformation à la rupture » selon la norme ISO 527-1:2019), ou ii) pour un matériau ductile, la déformation au dernier point enregistré avant la réduction de la contrainte à une valeur inférieure ou égale à 10 % de la résistance lorsque la rupture se produit après le seuil d'écoulement (ce qui correspond à la « déformation nominale à la rupture » selon la norme ISO 527-1 :2019).

- [0050] Selon la norme ISO 527-1:2019, on entend par « contrainte », σ , signifier la force par unité de surface de la section transversale initiale de la longueur de référence de l'éprouvette. Elle est exprimée en mégapascals (MPa). On entend notamment par « contrainte à la rupture » signifier la contrainte à laquelle l'éprouvette se rompt.
- [0051] On entend par « surface spécifique » désigner le rapport de la superficie de la surface réelle d'une poudre et de la quantité de matière de cette poudre. Elle est exprimée en m^2/g . Elle peut être mesurée par adsorption de diazote gazeux sur la poudre et déterminée à l'aide de l'équation de Brunauer-Emmett-Tellery (BET) selon la norme ISO 9277:2022.
- [0052] Les formes singulières incluent, sans qu'il soit besoin de le rappeler à chaque fois, les modes de réalisation où « un » signifie « un seul » et « le » signifie « le seul ».
- [0053] L'écriture « poly-aryl-éther-cétone(s) », ou son acronyme « PAEK(s) », doit être interprété comme signifiant un ou plusieurs poly-aryl-éther-cétones.
- [0054] Dans l'ensemble des gammes de valeurs énoncées dans la présente demande, les bornes sont incluses sauf mention contraire.

Poudre à base de PAEK(s)

- [0055] Un poly-aryl-éther-cétone (PAEK) comporte les motifs de formules suivantes :
 $(-\text{Ar}-\text{X}-)$ et $(-\text{Ar}_1-\text{Y}-)$,
 dans lesquelles :
 - Ar et Ar_1 désignent chacun un radical aromatique divalent ;
 - Ar et Ar_1 peuvent être choisis, de préférence, parmi le 1,3-phénylène, 1,4-phénylène, le 1,1'-biphénylène divalent en positions 3,3', le 1,1'-biphényle divalent en positions 3,4', le 1,4-naphthylène, le 1,5-naphthylène et le 2,6-naphthylène ;
 - X désigne un groupe électroattracteur ; il peut être choisi, de préférence, parmi le groupe carbonyle et le groupe sulfonyle ;
 - Y désigne un groupe choisi parmi un atome d'oxygène, un atome de soufre, un groupe alkylène, tel que $-(\text{CH})_2-$ et l'isopropylidène.
- [0056] Dans ces motifs X et Y, au moins 50%, de préférence au moins 70% et plus particulièrement, au moins 80% des groupes X sont un groupe carbonyle, et au moins 50%, de préférence au moins 70% et plus particulièrement au moins 80% des groupes Y représentent un atome d'oxygène.

- [0057] Selon un mode de réalisation préféré, 100% des groupes X désignent un groupe carbonyle et 100% des groupes Y représentent un atome d'oxygène.
- [0058] Avantageusement, le(s) PAEK(s) peut/peuvent être choisi(s) parmi :
- un poly-éther-cétone-cétone, également nommé PEKK ; un PEKK comprend un/des motif(s) de formule : $-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-$;
 - un poly-éther-éther-cétone, également nommé PEEK ; un PEEK comprend un/des motif(s) de formule : $-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-$;
 - un poly-éther-cétone, également nommé PEK ; un PEK comprend un/des motif(s) de formule : $-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-$;
 - un poly-éther-éther-cétone-cétone, également nommé PEEKK ; un PEEKK comprend un/des motif(s) de formule : $-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-$;
 - un poly-éther-éther-éther-cétone, également nommé PEEEEK ; un PEEEEK comprend un/des motif(s) de formule : $-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-$;
 - un poly-éther-diphényle-éther-cétone également nommé PEDEK ; un PEDEK comprend un/des motif(s) de formule : un PEDEK comprend un/des motif(s) de formule $-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-$;
 - leurs mélanges ; et,
 - des copolymères comprenant au moins deux des motifs précités,
- dans lesquelles : Ph représente un groupement phénylène et $-\text{C}(\text{O})-$ un groupement carbonyle, chacun des phénylènes pouvant indépendamment être de type ortho (1-2), méta (1-3) ou para (1-4), préférentiellement étant de type méta ou para.
- [0059] En outre, des défauts, des groupes terminaux et/ou des monomères peuvent être incorporés en très faible quantité dans les polymères tels que décrits dans la liste ci-dessus, sans pour autant avoir une incidence sur leur performance.
- [0060] Préférentiellement, dans les modes de réalisation où le poly-aryl-éther-cétone est un copolymère, ce dernier a une structure homogène, notamment de type statistique.
- [0061] Selon certains modes de réalisation, le PAEK est un polyéthercétonecétone essentiellement constitué de, et préférentiellement constitué de : un motif de répétition téréphtalique et, le cas échéant, un motif de répétition isophtalique, le motif de répétition téréphtalique (« motif T ») ayant pour formule :

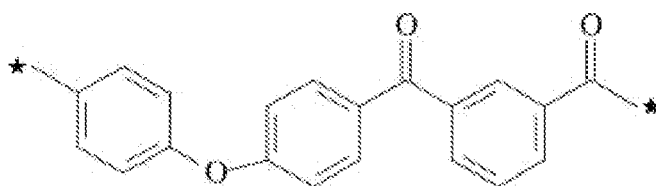
[0062] [Chem.3]



(I)

[0063] le motif isophtalique (« motif I ») ayant pour formule :

[0064] [Chem.4]



(II)

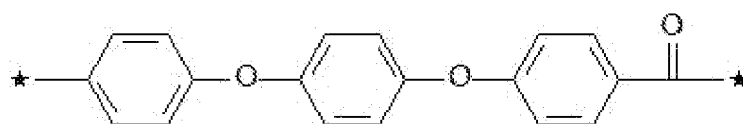
[0065] La proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I peut varier de 0% à 85%. La proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I peut notamment être de 0% à 5 % ; ou de 5% à 10 % ; ou de 10% à 15 % ; ou de 15% à 20 % ; ou de 15% à 20 % ; ou de 20% à 25 % ; ou de 25% à 30 % ; ou de 30% à 35 % ; ou de 35% à 40 % ; ou de 40% à 45 % ; ou de 45% à 50 % ; ou de 50% à 55 % ; ou de 55% à 60 % ; ou de 60% à 65 % ; ou de 65% à 70 %, ou de 70% à 75%, ou de 75% à 80%, ou encore de 80% à 85%. Le choix de la proportion molaire de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I est l'un des facteurs qui permet d'ajuster les propriétés de vitesse de cristallisation des poly-éther-cétone-cétone. Une proportion molaire donnée de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I peut être obtenue en ajustant les concentrations respectives des réactifs lors de la polymérisation, de manière connue en soi.

[0066] Pour une utilisation de la poudre dans un procédé de construction d'objets couche-à-couche par frittage provoqué par un rayonnement électromagnétique, la proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I est préférentiellement de 0% à 25% ou de 45% à 75%, et de manière davantage préférée de 0% à 15% ou de 55% à 65%. La proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I peut notamment être d'environ 0% ou d'environ 60%.

[0067] De tels poly-aryl-éther-cétone sont disponibles dans le commerce sous le nom de Kepstan® chez la société Arkema.

[0068] Selon certains modes de réalisation, le PAEK peut être un homopolymère essentiellement constitué, voire constitué, d'une unité de répétition ayant pour formule :

[0069] [Chem.5]



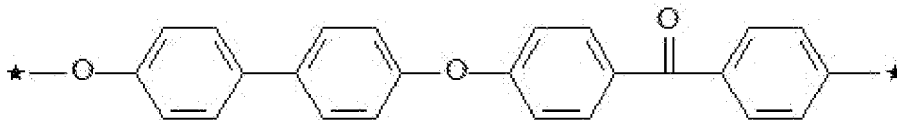
(III)

[0070] De tels poly-aryl-éther-cétone sont disponibles dans le commerce sous le nom KetaSpire® chez la société Solvay, sous le nom de VestaKeep® chez la société Evonik et PEEK Victrex® chez la société Victrex.

[0071] Selon certains modes de réalisation, le PAEK peut être un copolymère essentiellement constitué, voire constitué, d'une unité de répétition ayant pour formule (III)

et une unité de répétition ayant pour formule :

[0072] [Chem.6]

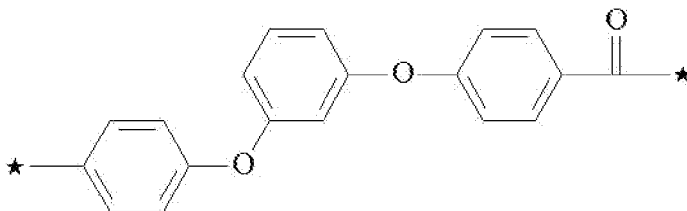


(IV)

[0073] La proportion molaire d'unité (III) par rapport à la somme des unités (III) et (IV) peut aller 0% à 99%, préférentiellement de 0% à 95%.

[0074] Selon certains modes de réalisation, le PAEK peut être un copolymère essentiellement constitué, voire constitué, d'une unité de répétition ayant pour formule (III) et une unité de répétition ayant pour formule :

[0075] [Chem.7]



(V)

[0076] La proportion molaire d'unité (III) par rapport à la somme des unités (III) et (V) peut aller de 0 % à 99%, préférentiellement de 0% à 95%.

[0077] La température de transition vitreuse du PAEK est de préférence comprise entre 100 et 250°C, de préférence entre 120 et 200°C, et tout particulièrement entre 140 et 180°C.

[0078] Avantageusement le PAEK présente une viscosité, mesurée à 380°C et 1 Hz, supérieure à 100 Pa.s, de préférence supérieure à 200 Pa.s et de préférence encore supérieure à 300 Pa.s. La viscosité du PAEK n'est généralement pas supérieure à 1500 Pa.s. La viscosité du PAEK peut notamment être de 300 Pa.s à 600 Pa.s, ou de 600 Pa.s à 800 Pa.s, ou de 800 Pa.s à 1000 Pa.s, ou de 1000 Pa.s à 1200 Pa.s, ou de 1200 Pa.s à 1500 Pa.s.

[0079] Selon certains modes de réalisation, notamment pour les mélanges de poudres destinés à être utilisés dans un procédé de frittage, la viscosité de(s) PAEK(s), mesurée à 380°C et 1 Hz, est choisie dans la gamme allant de 400 Pa.s à 1000 Pa.s.

[0080] Selon certains modes de réalisation, la poudre à base de PAEKs comprend au moins deux PAEKs. La poudre peut notamment comprendre au moins 50% en poids d'un PEKK, par rapport au poids total en PAEKs, et au moins un autre PAEK différent dudit PEKK.

[0081] Selon certains modes de réalisation, lesdits au moins deux PAEKs peuvent être des PAEKs ayant des unités de répétition différentes. On peut par exemple citer un PEKK

et un PEEK.

- [0082] Selon certains modes de réalisation, ces au moins deux PAEKs peuvent être des copolymères ayant les mêmes unités de répétition mais avec un ratio différent. On peut par exemple citer deux PEKK ayant une proportion différente en motifs T:I.
- [0083] Selon certains modes de réalisation, la poudre comprend un seul PAEK. Selon certains modes de réalisation, ce PAEK peut être un PEKK. Pour une utilisation de la poudre à base de PEKK dans un procédé de construction d'objets couche-à-couche par frittage provoqué par un rayonnement électromagnétique, la proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I est préférentiellement de 0% à 25% ou de 45% à 75%, et de manière davantage préférée de 0% à 15% ou de 55% à 65%. La proportion massique de motifs T par rapport à la somme des motifs T et I peut notamment être d'environ 0% ou d'environ 60%.
- [0084] La poudre à base de PAEK(s) comprend au moins 60% en poids de PAEK(s), par rapport au poids total de ladite poudre. La poudre peut comprendre au moins 70%, ou au moins 80%, ou au moins 90%, ou au moins 95%, ou au moins 98%, ou au moins 99%, ou au moins 99,5% en poids de PAEK(s), par rapport au poids total de ladite poudre.
- [0085] La poudre à base de PAEK(s) peut comprendre en plus du PAEK ou des PAEKs un autre polymère thermoplastique que le(s) PAEK(s) et/ou des additifs.
- [0086] La poudre à base de PAEK(s) peut comprendre de 0% à 40% en poids d'un autre polymère thermoplastique, par rapport au poids de ladite poudre. Comme autre polymère thermoplastique, on peut citer un poly(étherimide). Un poly(étherimide) est connu pour être un polymère amorphe miscible avec les PAEK(s). Il peut être utilisé pour ajuster la cinétique de cristallisation et/ou cristallinité de la composition du mélange de poudres selon l'invention. Selon certains modes de réalisation, la poudre à base de PAEK(s) peut comprendre de 5% à 30% en poids d'un autre polymère thermoplastique que le(s) PAEK(s), notamment un polyétherimide.
- [0087] La poudre à base de PAEK(s) peut également comprendre un ou plusieurs additifs. Les additifs représentent généralement moins de 5% en poids par rapport au poids total du mélange de poudres. De préférence, les additifs représentent moins de 1 % en poids par rapport au poids total du mélange de poudres. Parmi les additifs, on peut citer les agents d'écoulement, les stabilisants (à la lumière lumière, notamment UV, thermique), les azurants optiques, les colorants, les pigments et les additifs absorbant l'énergie (dont les absorbeurs d'UV).
- [0088] Selon certains modes de réalisation, la poudre à base de PAEK(s) ne comprend pas d'agent d'écoulement. La poudre à base de PAEK(s) ne comprend notamment pas de silice hydrophile.
- [0089] Selon certains modes de réalisation la poudre à base de PAEK(s) peut comprendre un

phosphate comme stabilisant thermique. Le phosphate peut notamment être un sel de phosphate, comme un sel de H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ou un mélange de ceux-ci, ayant préférentiellement un ion sodium, un ion potassium ou un ion calcium, et de manière davantage préférée un ion sodium, comme contre-ion. Avantageusement, le phosphate est incorporé dans la poudre à base de PAEK(s) dans une proportion supérieure ou égale à 500 ppm, ou supérieure ou égale à 750 ppm, ou supérieure ou égale à 1000 ppm, ou supérieure à ou égal à 1500 ppm, ou supérieur ou égal à 2000 ppm, ou supérieur ou égal à 2500 ppm, par rapport au poids total en PAEK.

[0090] Selon certains modes de réalisation, la poudre à base de PAEK(s) peut être constituée d'au moins 60% en poids de PAEK(s), de 0% à 40% en poids d'un autre polymère thermoplastique et de 0% à 5% en poids d'un additif, par rapport au poids total de ladite poudre.

[0091] Selon certains modes de réalisation, la poudre à base de PAEK(s) peut être constituée d'au moins 95% en poids de PAEK(s) et de 0% à 5% en poids d'un additif, par rapport au poids total de ladite poudre.

[0092] Selon certains modes de réalisation, la poudre à base de PAEK(s) peut être essentiellement constituée de PAEK(s).

[0093] La poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) a avantageusement une distribution de tailles de particules, telle que mesurée par diffraction laser selon la norme ISO 13320:2009, avec un diamètre médian D_{50} tel que : $D_{50} \leq 300 \mu\text{m}$,

[0094] Selon certains modes de réalisation, $D_{50} \leq 200 \mu\text{m}$, ou $D_{50} \leq 150 \mu\text{m}$, ou $D_{50} \leq 120 \mu\text{m}$, ou $D_{50} \leq 100 \mu\text{m}$, ou $D_{50} \leq 80 \mu\text{m}$.

[0095] Selon certains modes de réalisation, notamment pour les mélanges de poudres destinés à être utilisés dans un procédé de frittage, D_{50} est avantageusement tel que : $40 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 80 \mu\text{m}$. Dans ces modes de réalisation, la distribution de tailles de particules est préférentiellement telle que $D_{10} \geq 15 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 80 \mu\text{m}$ et $D_{90} \leq 240 \mu\text{m}$. On peut notamment avoir $D_{90} \leq 220 \mu\text{m}$ ou même $d_{90} \leq 200 \mu\text{m}$.

Charge nucléante

[0096] La charge nucléante est sous forme pulvérulente. Elle est choisie parmi un silicate, un matériau carboné, ou leur mélange. Une proportion de 0,1% à 2% en poids de charge nucléante par rapport au poids total de poudre à base de poly-aryl-éther-cétone et de charge nucléante s'est révélée être optimale pour permettre la réduction de la taille des sphérolites lors de la construction d'objets en permettant d'améliorer certaines propriétés mécaniques (allongement à la rupture / contrainte à la rupture), sans modifier d'autres propriétés visées pour l'application (dont le taux de cristallinité).

[0097] Préférentiellement, la charge nucléante représente de 0,5% à 1,5% en poids, par rapport au poids total de poudre à base de poly-aryl-éther-cétone et de charge nucléante.

- [0098] Préférentiellement encore, la charge nucléante représente de 0,8% à 1,2% en poids, par rapport au poids total de poudre à base de poly-aryl-éther-cétone et de charge nucléante.
- [0099] Un silicate est un minéral comprenant dans sa structure un ou plusieurs anions de formule chimique : $\text{SiO}_{4-x}^{(4-2x)-}$, où $0 \leq x < 2$. Le(s) contre-ion(s) peut entre autre être majoritairement de l'aluminium, du potassium, du magnésium, du sodium, du calcium, du fer, ou un mélange de ces éléments. Le silicate peut être présent sous forme hydroxylé.
- [0100] La charge nucléante peut notamment être choisi parmi : un talc, un mica, un kaolin, ou leur mélange.
- [0101] Selon des modes de réalisation particuliers, la charge nucléante est un talc.
- [0102] La charge nucléante, en particulier lorsqu'elle est un silicate, a avantageusement une distribution de tailles de particules telle que $d_{50} \leq 10 \mu\text{m}$, et préférentiellement tel que $d_{50} \leq 5 \mu\text{m}$.
- [0103] Selon certains modes de réalisation préférés, on a $d_{50} \leq 2 \mu\text{m}$.
- [0104] En outre, selon certains modes de réalisation on a le rapport D_{50}/d_{50} allant de 10 à 500, préférentiellement de 25 à 250, et de manière davantage préférée de 40 à 150.
- [0105] Dans les modes de réalisation où la charge nucléante est un matériau carboné, elle peut notamment être choisie parmi du noir de carbone, du graphène, des nanotubes de carbone, ou leur mélange.
- [0106] La surface spécifique BET de la charge nucléante étant un matériau carboné est avantageusement supérieure ou égale à 200 g/m^2 . Elle peut notamment être supérieure ou égale à 500 g/m^2 , ou supérieure ou égale à 600 g/m^2 , ou supérieure ou égale à 700 g/m^2 , ou supérieure ou égale à 800 g/m^2 , ou supérieure ou égale à 900 g/m^2 , ou supérieure ou égale à 1000 g/m^2 .
- [0107] Mélange à sec de poudres
- [0108] Le procédé de mélangeage à sec (*dry-blending*) consiste à mélanger la poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) et la charge nucléante sous leur forme solide, à sec. Il permet d'obtenir un mélange à sec de poudres (*dry-blend*). La vitesse de mélangeage et/ou la durée de mélangeage sont choisies par l'Homme du Métier pour obtenir un mélange homogène d'une manière connue en soi.
- [0109] Un procédé de mélangeage à sec comprend au moins les étapes suivantes :
- (i) fourniture de la poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s),
 - (ii) fourniture de la charge nucléante sous forme pulvérulente, et
 - (iii) au moins une étape de mélangeage à sec d'au moins une partie de ladite poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) avec au moins une partie de ladite charge nucléante sous forme pulvérulente.
- [0110] Dans un mode de réalisation préféré, le procédé de mélangeage à sec est mis en

œuvre grâce à une seule étape de mélangeage de la poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) avec la charge nucléante sous forme pulvérulente, dans les proportions finales souhaitées du mélange de poudre selon l'invention.

[0111] Selon d'autres modes de réalisation, le procédé de mélangeage à sec est mis en œuvre grâce à une plusieurs étapes de mélangeage de la poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) avec la charge nucléante sous forme pulvérulente. Notamment un mélange de poudres où la charge nucléante est en proportion plus importante que dans le mélange de poudres final peut dans un premier temps être préparé (*master batch*). Ce *master batch* peut ensuite être mélangé en une ou plusieurs fois à de la poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) afin d'obtenir la proportion en charge nucléante souhaitée.

[0112] Selon des modes de réalisation préférés, le mélange à sec de poudres selon l'invention est essentiellement constitué, ou constitué de ladite poudre à base de poly-aryléthercétone(s) et de ladite charge nucléante sous forme pulvérulente.

[0113] Utilisations

[0114] Les poudres selon l'invention peuvent être utilisées dans plusieurs procédés de fabrication, dont les procédés de fabrication listés de manière non-exhaustive ci-dessous.

[0115] Les procédés de construction d'objets couche-à-couche par frittage provoqués par rayonnement(s) électromagnétique(s), notamment par rayonnement infra-rouge et rayonnement laser, sont bien connus de l'Homme du Métier. En référence à la [Fig.1], le dispositif 1 de frittage laser comprend une enceinte de frittage 10 dans laquelle sont disposés un bac d'alimentation 40 contenant la composition pulvérulente (mélange à sec de poudres selon l'invention) à fritter, une plaque horizontale 30 permettant de supporter l'objet tridimensionnel 80 en construction et un laser 20. La composition pulvérulente est prélevée du bac d'alimentation 40 et déposée sur la plaque horizontale 30, formant une fine couche 50 de composition pulvérulente constitutive de l'objet tridimensionnel 80 en construction. Un rouleau compacteur/racleur (non représenté) permet d'assurer la bonne uniformité de la couche 50 de composition pulvérulente. La couche 50 de composition pulvérulente, en construction, est chauffée grâce à un rayonnement infra-rouge 100 pour atteindre une température sensiblement uniforme et égale à une température de construction T_c prédéterminée. Dans les procédés de construction traditionnels de frittage de poudres à base de PAEK(s), T_c est généralement d'environ 20°C inférieur à la température de fusion de la poudre, telle que mesurée par DSC en première chauffe avec une rampe de température égale à 20°C/min. Dans certains cas T_c peut même être inférieure. L'énergie nécessaire à fritter les particules de poudre à base de PAEK(s) en différents points de la couche 50 de composition pulvérulente est ensuite apportée par un rayonnement laser 200 du laser 20 mobile dans le plan (xy), selon une géométrie correspondant à celle de l'objet.

La poudre fondue incorpore la charge nucléante, puis se re-solidifie formant une partie frittée 55 alors que le reste de la couche 50 de composition pulvérulente reste sous forme de composition pulvérulente non frittée 56. Plusieurs passages de rayonnement laser 20 peuvent être nécessaires dans certains cas. Ensuite, la plaque horizontale 30 est abaissée selon l'axe (z) d'une distance correspondant à l'épaisseur d'une couche de composition pulvérulente, et une nouvelle couche est déposée. Le laser 20 apporte l'énergie nécessaire pour fritter les particules de poudre à base de PAEK(s) selon une géométrie correspondant à cette nouvelle tranche de l'objet et ainsi de suite. La procédure est répétée jusqu'à ce que l'on ait fabriqué l'objet 80. Une fois l'objet 80 terminé, il est retiré de la plaque horizontale 30 et la composition pulvérulente non frittée 56 peut être tamisée avant d'être renvoyée, le cas échéant, dans le bac d'alimentation 40 pour servir de poudre recyclée.

[0116] Les mélanges à sec de poudres selon l'invention peuvent également être utilisés dans des procédés de revêtement de surface, notamment de surface métallique. Différents procédés peuvent être utilisés pour obtenir un revêtement sur une pièce métallique. On peut citer le trempage dans le lit fluidisé pour lequel la pièce métallique est chauffée puis trempée dans le lit de poudre en fluidisation. Il est également possible de réaliser un poudrage dit électrostatique (poudre chargée électriquement poudrée sur pièce métallique reliée à la terre), dans ce cas un post traitement thermique est réalisé pour réaliser le revêtement. Une alternative est de réaliser le poudrage sur une pièce préalablement chauffée, ce qui permet d'éliminer le traitement thermique après poudrage. Enfin, il est possible de réaliser un poudrage à la flamme, dans ce cas la poudre est pulvérisée fondue sur une pièce métallique éventuellement préchauffée.

[0117] Les mélanges à sec de poudres selon l'invention peuvent également être utilisés dans des procédés de compression de poudres. Ces procédés sont en général utilisés pour réaliser des pièces épaisses. Dans ces procédés, la poudre est d'abord chargée dans un moule, puis compactée et enfin fondue pour réaliser la pièce. Pour finir, un refroidissement adapté, souvent assez lent, est réalisé afin de limiter la présence de contraintes internes dans la pièce.

[0118] Enfin, les mélanges à secs de poudres selon l'invention peuvent aussi être utilisés l'imprégnation de fibres par une poudre de résine pour la fabrication de semi-produits, la poudre pouvant être utilisée en lit fluidisé ou dispersée dans une solution aqueuse.

[0119] Caractérisation des objets fabriqués

[0120] Les objets fabriqués à partir d'un des procédés de fabrication précités, par exemple un procédé de construction d'objets couche-à-couche par frittage provoqué par rayonnement(s) électromagnétique(s), utilisant le mélange de poudres selon l'invention (composition additivée) ont au moins l'une, et selon certains modes de réalisation toutes, les propriétés suivantes :

- une taille maximale de sphérulite au moins 2 fois inférieure, à celle d'un objet obtenu selon le même procédé utilisant une composition non additivée (poudre à base de PAEK(s) uniquement) ;
- un taux de cristallinité comparable à celui d'un objet obtenu selon le même procédé utilisant une composition non additivée (poudre à base de PAEK(s) uniquement) ;
- un allongement à la rupture supérieur d'au moins 5%, par rapport à celui d'un objet obtenu selon le même procédé utilisant une composition non additivée (poudre à base de PAEK(s) uniquement) ;
- une contrainte à la rupture supérieure d'au moins 5%, par rapport à celle d'un objet obtenu selon le même procédé utilisant une composition non additivée (poudre à base de PAEK(s) uniquement) ;

[0121] Les objets fabriqués par un procédé de construction d'objets couche-à-couche par frittage provoqué par rayonnement(s) électromagnétique(s) à partir d'un mélange de poudres dans lequel le poly-aryl-ether-cétone est un PEKK, notamment un copolymère essentiellement constitué ou constitué d'unités de répétition isophtalique et té-réphtalique, et préférentiellement ayant un ratio T:I de 55:45 à 65:35, ont avantageusement les propriétés suivantes :

- un taux de cristallinité supérieur ou égal à 10%, ou supérieur ou égal à 12%, ou supérieur ou égal à 14%, tel que mesuré par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) ;
- un allongement à la rupture d'au moins 2,5% et/ou une contrainte à la rupture d'au moins 90 MPa, tels que mesurés éprouvettes de type 1BA selon la norme ISO 527-1 :2019, à 23°C, avec une vitesse de traverse de 1mm/min.
- une taille maximale de sphérulites inférieure à 10 μm .

[0122] Exemples

Matières premières :

- [0123] – Polyéthercétonecétone ayant un ratio T/I de 60/40 : KEPSTAN® , grade PEKK 6000, commercialisé par la société Arkema. Le polyéthercétonecétone utilisé a une viscosité de 820 Pa.s, à 380°C et à 1Hz en géométrie plan-plan. Le polyéthercétonecétone utilisé est sous forme d'une poudre ayant une répartition de taille de particules telle que $D_{10} = 23$ microns, $D_{50} = 53$ microns and $D_{90} = 113$ microns, cette dernière étant adaptée pour un procédé de frittage laser.
- Talc 1 :Talc Jetfine® 1A, commercialisé par la société Imerys. Ce talc a une répartition de tailles des particules telle que $d_{50} = 3,5$ μm et $d_{95} = 7$ μm ;
 - Talc 2 : Talc Jetfine® 07, commercialisé par la société Imerys. Ce talc a une répartition de tailles des particules telle que $d_{50} = 2,5$ μm et $d_{95} = 5,2$ μm ;

- Talc 3 : Talc Nano-ace® D1000, commercialisé par la société Nippon Talc. Ce talc a une répartition de tailles de particules telle que $d_{50}= 1,0 \mu\text{m}$.
- Talc 4 : Talc SG2000®, commercialisé par la société Nippon Talc. Ce talc a une répartition de tailles de particules telle que $d_{50}= 0,85 \mu\text{m}$.
- Talc 5 : Talc Nano-ace® D600, commercialisé par la société Nippon Talc. Ce talc a une répartition de tailles de particules telle que $d_{50}=0,60 \mu\text{m}$.
- NC : Noir de carbone Ketjenblack® EC-600JD commercialisé par la société Nouryon. Ce noir de carbone a des aggrégats de taille environ égale à $0,1 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$. Il a de plus une BET de $1400 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Silice 1 : Silice pyrogénée hydrophile Aerosil® R150, commercialisée par la société Evonik. Cette silice a des aggrégats de taille de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$. Elle a une BET de $135\text{-}165 \text{ m}^2/\text{g}$.

Compositions :

[0124] Des mélanges à sec (dry-blend) de poudre de polyéthercétonecétone et d'une charge nucléante ont été préparés à l'aide d'un mélangeur Magimix, avec un temps de mélangeage de 100 s.

[0125] La composition des différents mélanges (#2 - #10, #11c) est présentée au Tableau 1.

[0126] [Tableaux1]

	Nucléant	%wt
#1c	-	-
#2	Talc 1	0,5
#3	Talc 1	1
#4	Talc 2	0,5
#5	Talc 3	0,5
#6	Talc 3	1
#7	Talc 4	0,5
#8	Talc 5	1
#9	NC	0,5
#10	NC	1
#11c	Silice 1	1

[0127] La composition #1c correspond à la poudre non-additivée, composée uniquement de polyéthercétonecétone.

Estimation de la taille des sphérulites :

[0128] Une simulation d'un procédé de frittage de poudres par rayonnement laser a été mis

en œuvre en plaçant chaque mélange dans un rhéomètre ARES G2, commercialisé par la société TA Instrument. Plus précisément les compositions ont été chauffées à 380°C permettant de faire fondre le PEKK (simulant l'échauffement par laser), puis refroidies rapidement jusqu'à 285°C (simulant la re-solidification), et enfin refroidies à une rampe de 0,5°C/min jusqu'à une température de 165°C (simulant un refroidissement lent à la température de bain) (voir profil de température en fonction du temps à la [Fig.2]).

[0129] Les objets issus de la simulation d'un procédé de frittage ont été observés au microscope optique sur coupes microtomiques d'épaisseur 3 µm. La taille maximale des sphérulites a été mesurée. La cristallinité de ces objets a également été mesurée, par WAXS.

[0130] Les résultats sont présentés dans le Tableau 2

[0131] [Tableaux2]

	Taille maximale sphérulites (µm)	Cristallinité(%)
#1c	20	18
#2	10	18
#3	9	18
#4	9	18
#5	7	18
#6	3	18
#7	8	18
#8	5	18
#9	7	18
#10	5	18
#11c	13	18

[0132] La [Fig.3] représente la vue au microscope optique d'une coupe microtomique de l'objet issu de la simulation du procédé de frittage avec la composition #1c. La taille maximale de sphérulite est de 20 µm (cercle englobant ce sphérulite représenté).

[0133] Des éprouvettes de type ISO 527/1BA sont imprimées dans le plan xy à l'aide d'une imprimante P810®, commercialisée par la société EOS. La température de construction est fixée à 285°C et l'énergie du laser à 29 mJ/mm².

[0134] La contrainte à la rupture pour une poudre non additivée de PEKK (composition #1c) est de 85 MPa et l'élongation à la rupture est de 2,3%.

[0135] En comparaison, la contrainte à la rupture d'un mélange de poudre de PEKK et de

1% en poids de talc (notamment composition #6) est supérieure à 90 MPa. Son élongation à la rupture est supérieure à 2,5%.

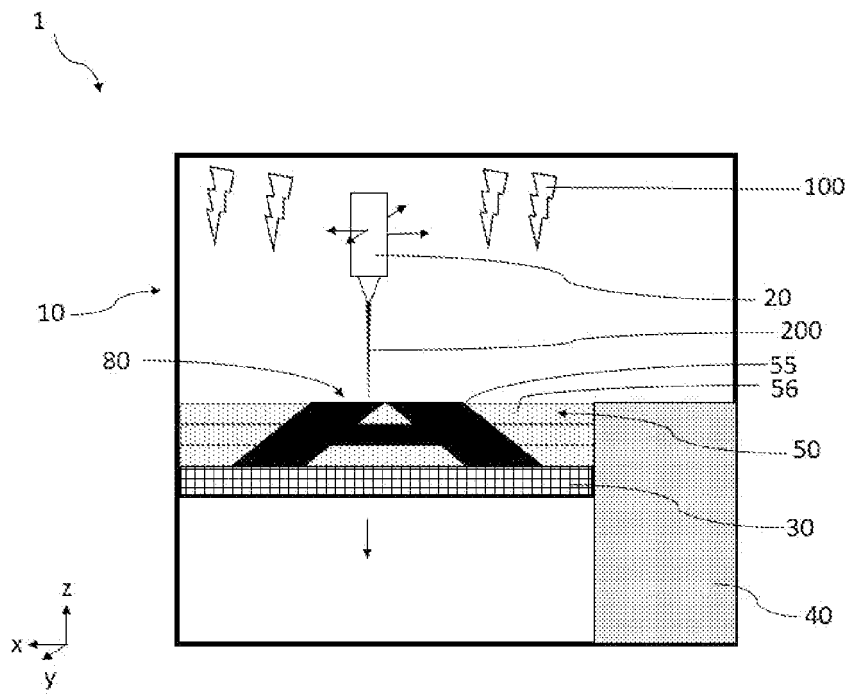
Revendications

- [Revendication 1] Mélange à sec de poudres comprenant :
- une poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) ayant une distribution de taille de particules, pondérée par le volume, mesurée par diffraction laser, selon la norme ISO 13320 : 2009, de telle sorte que le diamètre médian D50 est tel que $D50 \leq 300 \mu\text{m}$, et
 - une charge nucléante sous forme pulvérulente, la charge nucléante étant choisie parmi un silicate, un matériau carboné, ou leur mélange, la charge nucléante représentant de 0,1% à 2% en poids, par rapport au poids total de poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) et de charge nucléante.
- [Revendication 2] Mélange de poudres selon la revendication 1, dans lequel ladite charge nucléante représente de 0,5% à 1,5% en poids, et préférentiellement de 0,8% à 1,2% en poids, par rapport au poids total de poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) et de charge nucléante.
- [Revendication 3] Mélange de poudres selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel la poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) est essentiellement constituée ou constituée de poly-aryl-éther-cétone(s).
- [Revendication 4] Mélange de poudres selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le poly-aryl-éther-cétone est un polyéthercétonecétone.
- [Revendication 5] Mélange de poudres selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) a une distribution de taille de particules, pondérée par le volume, mesurée par diffraction laser, selon la norme ISO 13320 : 2009, de telle sorte que le diamètre médian D50 a une valeur de 40 μm à 80 μm .
- [Revendication 6] Mélange de poudres selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la charge nucléante est un talc.
- [Revendication 7] Mélange de poudres selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge nucléante a une distribution de tailles de particules pondérée par le volume, mesurée par diffraction laser, selon la norme ISO 13320 : 2009, de telle sorte que le diamètre médian d50 est tel que $d_{50} \leq 10 \mu\text{m}$, et préférentiellement tel que $d_{50} \leq 5 \mu\text{m}$.
- [Revendication 8] Mélange de poudres selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent nucléant a une distribution de tailles de

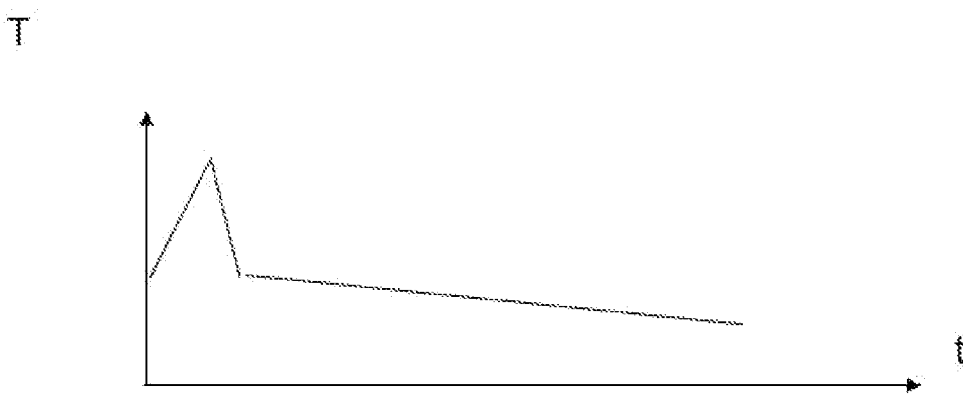
particules pondérée par le volume, mesurée par diffraction laser, selon la norme ISO 13320 : 2009, de telle sorte que le diamètre médian d_{50} est tel que $d_{50} \leq 2 \mu\text{m}$.

- [Revendication 9] Mélange de poudres selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, dans lequel le rapport D_{50}/d_{50} est compris entre 10 et 500, préférentiellement entre 25 et 250, et de manière davantage préférée entre 40 et 150.
- [Revendication 10] Mélange de poudres selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge nucléante est un matériau carboné ayant une surface spécifique BET supérieure ou égale à 200 g/m^2 .
- [Revendication 11] Mélange de poudres selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent nucléant est un matériau carboné choisi parmi la liste constituée de noir de carbone, de nanotubes de carbone, de graphène, ou leur mélange.
- [Revendication 12] Mélange de poudres selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la viscosité du ou des poly-aryl-éther-cétone(s) de la poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) est choisie dans la gamme allant de 400 Pa.s à 1000 Pa.s , telle que mesurée à 380°C et à 1 Hz en géométrie plan/plan.
- [Revendication 13] Utilisation d'un mélange de poudres selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans un procédé de construction d'objets couche-à-couche par frittage provoqués par rayonnement(s) électromagnétique(s).
- [Revendication 14] Objet fabriqué à partir d'un procédé utilisant un mélange de poudres selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, ledit objet ayant une taille maximale de sphérulites au moins 2 fois inférieure, à celle d'un objet obtenu à partir du même procédé mais utilisant uniquement la poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) présente dans ledit mélange de poudres.
- [Revendication 15] Objet fabriqué à partir d'un procédé utilisant un mélange de poudres selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, ledit objet ayant un allongement à la rupture supérieur d'au moins 5% et/ou une contrainte à la rupture supérieure d'au moins 5%, par rapport à celle(s) d'un objet obtenu à partir du même procédé mais utilisant uniquement la poudre à base de poly-aryl-éther-cétone(s) présente dans ledit mélange de poudres.

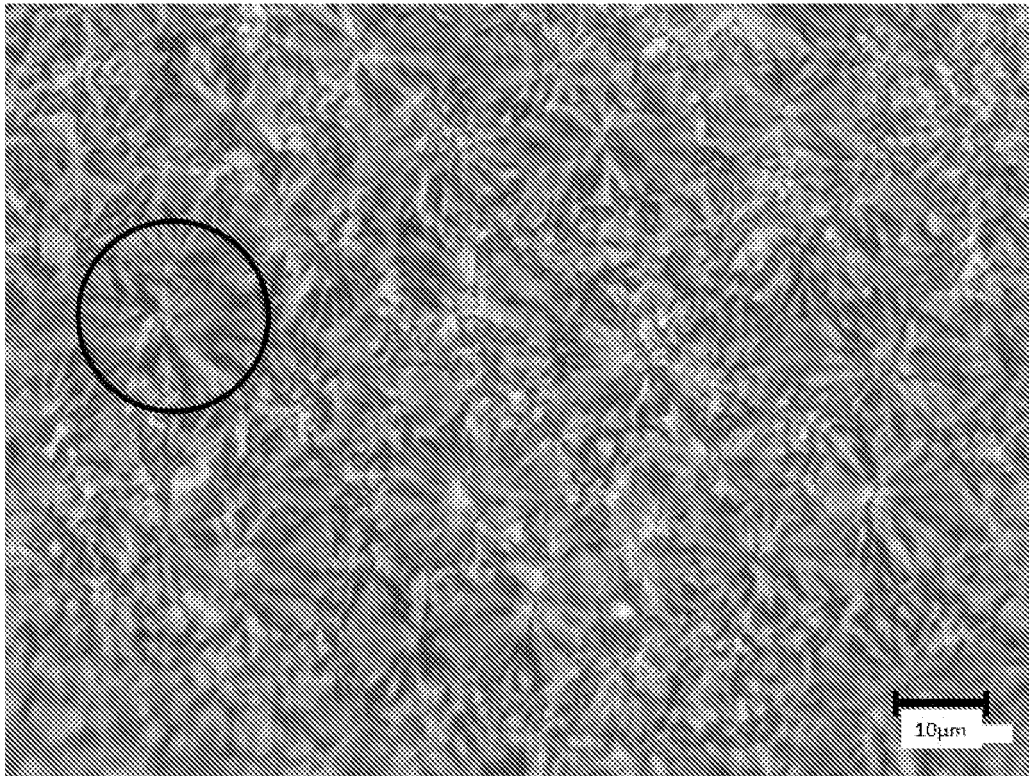
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 918800
FR 2302248

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CHEN BINLING ET AL: "A primary study into graphene/polyether ether ketone (PEEK) nanocomposite for laser sintering", APPLIED SURFACE SCIENCE , vol. 428, 28 septembre 2017 (2017-09-28), pages 1018-1028, XP085283255, ISSN: 0169-4332, DOI: 10.1016/J.APSUSC.2017.09.226	1-3,5, 11,13-15	B29C 64/153 B33Y 10/00 B33Y 70/00 B33Y 80/00 C08J 3/12 C08K 3/04 C08K 3/34 C08L 61/16 C08L 71/10
Y	* alinéa [02.2]; figures 3,9,11,12 *	4,12	
A	* page 1020, colonne de droite *	6-10	

A	WO 2022/034784 A1 (KONICA MINOLTA INC [JP]) 17 février 2022 (2022-02-17) * revendications; exemples *	1-15	

A	US 8 420 001 B2 (LEUTERER MARTIN [DE]; PFISTER ANDREAS [DE] ET AL.) 16 avril 2013 (2013-04-16) * colonne 2, lignes 18-22; revendications; exemples *	1-15	

Y,D	FR 3 101 634 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 9 avril 2021 (2021-04-09) * alinéas [0017], [0072] - [0081]; revendications; exemples *	4,12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08K C08L B29C C08J C09D

A,D	US 2016/333190 A1 (BRULE BENOIT [FR] ET AL) 17 novembre 2016 (2016-11-17) * alinéas [0011] - [0014]; revendications; exemples *	1-15	

A	US 2021/070933 A1 (LOUIS CHANTAL [US] ET AL) 11 mars 2021 (2021-03-11) * alinéa [0086]; revendications; exemples *	1-15	

	-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 octobre 2023		Masson, Patrick	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 918800
FR 2302248

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 11 390 725 B2 (UNIV CHANGSHA SCI & TECH [CN]) 19 juillet 2022 (2022-07-19) * colonne 1; revendications; exemples * -----	1-15	
T	Victrex: "VICTREX (TM) HIGH PERFORMANCE PAEK POLYMERS Victrex plc Revision May 2018 VICTREX PEEK 150PF", 1 mai 2018 (2018-05-01), pages 1-1, XP093092854, Extrait de l'Internet: URL:https://www.victrex.com/-/media/downloads/datasheets/victrex_tds_150pf.pdf [extrait le 2023-10-18] -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 octobre 2023		Masson, Patrick	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2302248 FA 918800

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-10-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2022034784 A1		17-02-2022	EP 4151407 A1	22-03-2023
			JP WO2022034784 A1	17-02-2022
			US 2023277353 A1	07-09-2023
			WO 2022034784 A1	17-02-2022

US 8420001 B2		16-04-2013	BR PI0903385 A2	20-07-2010
			CN 101659119 A	03-03-2010
			EP 2123430 A1	25-11-2009
			EP 3323601 A2	23-05-2018
			HK 1139361 A1	17-09-2010
			JP 5350884 B2	27-11-2013
			JP 2010007052 A	14-01-2010
			RU 2009118967 A	27-11-2010
			US 2009312454 A1	17-12-2009

FR 3101634 A1		09-04-2021	CN 114787279 A	22-07-2022
			EP 4041516 A1	17-08-2022
			FR 3101634 A1	09-04-2021
			JP 2022551877 A	14-12-2022
			KR 20220081370 A	15-06-2022
			US 2022363842 A1	17-11-2022
			WO 2021069833 A1	15-04-2021

US 2016333190 A1		17-11-2016	CN 106103564 A	09-11-2016
			EP 3083793 A1	26-10-2016
			FR 3015506 A1	26-06-2015
			JP 6591420 B2	16-10-2019
			JP 2017508019 A	23-03-2017
			RU 2016129183 A	25-01-2018
			US 2016333190 A1	17-11-2016
			US 2019040269 A1	07-02-2019
			WO 2015092272 A1	25-06-2015

US 2021070933 A1		11-03-2021	CN 111417670 A	14-07-2020
			CN 111433253 A	17-07-2020
			CN 111479850 A	31-07-2020
			EP 3728400 A1	28-10-2020
			EP 3728401 A1	28-10-2020
			EP 3728402 A1	28-10-2020
			JP 2021507077 A	22-02-2021
			US 2021070933 A1	11-03-2021
			US 2021179763 A1	17-06-2021
			US 2021179777 A1	17-06-2021
			WO 2019122143 A1	27-06-2019
			WO 2019122160 A1	27-06-2019
			WO 2019122226 A1	27-06-2019

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2302248 FA 918800**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-10-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication

US 11390725	B2	19-07-2022 CN 110922716 A	27-03-2020
		US 2021179805 A1	17-06-2021
