

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 novembre 2017 (16.11.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/194855 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08G 65/40 (2006.01) C08L 71/00 (2006.01)
C08G 65/46 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/051043

(22) Date de dépôt international :
02 mai 2017 (02.05.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1654131 09 mai 2016 (09.05.2016) FR

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

(72) Inventeurs : BRULE, Benoît ; 44, Rue St Nicolas, 27170
BEAUMONT-LE-ROGER (FR). AMSTUTZ, Jérôme ;
40E, Allée des mésanges, 69390 CHARLY (FR). LE,
Guillaume ; 20, Avenue de la troisième division d'infanterie
Britannique, 14200 HEROUVILLE SAINT CLAIR (FR).
JOUANNEAU, Julien ; 77 Chemin Guyot, 27500 COR-
NEVILLE SUR RISLE (FR).

(74) Mandataire : FRAGNAUD, Aude ; API Conseil, Techno-
pole Hélioparc, 2 Avenue Pierre Angot, 64053 PAU Cedex
9 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,

KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

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

(54) Title: POLY-(ARYL-ETHER-KETONE) (PAEK) COMPOSITION WITH A LOW CONTENT OF VOLATILE COMPOUNDS
AND USE OF SAME IN A SINTERING METHOD

(54) Titre : COMPOSITION DE POLY-(ARYL-ETHER-CETONE) (PAEK) A FAIBLE TAUX DE COMPOSES VOLATILS ET SON
UTILISATION DANS UN PROCÉDÉ DE FRITTAGE

(57) Abstract: The invention concerns a poly(aryl-ether-ketone) (PAEK) composition, suitable for use in a method for constructing
a three-dimensional object layer-by-layer by sintering generated by electromagnetic radiation, said composition being characterised
in that it comprises a content of aromatic ether of between 0 and 0.4 wt% and a weight content of aluminium of less than 1000 ppm,
preferably less than 600 ppm and even more preferably less than 500 ppm.

(57) Abrégé : L'invention porte sur une composition de Poly(aryl-éther-cétone) (PAEK), apte à être utilisée dans un procédé de construc-
tion d'objet tridimensionnel couche-par- couche par frittage provoqué par un rayonnement électromagnétique, ladite composition étant
caractérisée en ce qu'elle comprend une teneur en éther aromatique comprise entre 0 et 0,4% massique et une teneur massique en alu-
minium inférieure à 1000ppm, de préférence inférieure à 600ppm et de manière davantage préférée inférieure à 500ppm.



WO 2017/194855 A1

COMPOSITION DE POLY-(ARYL-ETHER-CETONE) (PAEK) A FAIBLE TAUX DE
COMPOSES VOLATILS ET SON UTILISATION DANS UN PROCEDE DE
FRITTAGE

[Domaine technique]

5 [0001] L'invention porte sur une composition de poly-aryl-éther-cétone (PAEK)
destinée à être utilisée sous forme de poudre dans un procédé de fabrication
additive, couche-par-couche, d'objet tridimensionnel, par frittage de ladite poudre
provoqué par un rayonnement électromagnétique. Plus particulièrement, elle
concerne une composition de Poly(aryl-éther-cétone) (PAEK) à faible taux de
10 composés volatils.

[0002] Le rayonnement électromagnétique peut être un rayonnement infrarouge
ou un rayonnement ultraviolet issu d'un faisceau laser, dans le cas du frittage
laser (encore souvent dénommé « laser sintering » en terminologie anglo-
saxonne), ou de toute autre source de rayonnement. Le terme « frittage » dans la
15 présente description inclut tous ces procédés quel que soit le type de
rayonnement. Même si, dans le texte qui suit, on fait référence le plus souvent au
procédé de frittage laser, ce qui est écrit pour ce procédé est bien entendu valable
pour les autres procédés de frittage.

[Art antérieur]

20 [0003] Les Poly(aryl-éther-cétones) sont des polymères techniques hautes
performances bien connus. Ils sont utilisés pour des applications contraignantes en
température et/ou en contraintes mécaniques, voire chimiques. 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
25 bâtiment, l'électronique ou encore les implants médicaux. Ils peuvent être mis en
œuvre par toutes les technologies de mise en œuvre des thermoplastiques, tels
que le moulage, la compression, l'extrusion, le filage, le poudrage ou encore le
prototypage par frittage.

[0004] Deux voies de synthèse sont utilisées pour préparer les Poly-aryl-éther-cétones. Une première voie réside dans un procédé dit de substitution nucléophile. Ce procédé est toutefois complexe à mettre en œuvre, l'accès aux monomères étant difficile car il faut préparer des monomères fluorés ou chlorés spéciaux. Les conditions de synthèse du procédé de substitution nucléophile sont également
5 difficiles (350°-400°C dans le diphénylsulfone) et les traitements post- réactionnels sont contraignants (élimination des sels et du solvant difficile).

[0005] Une deuxième voie réside dans un procédé dit de substitution électrophile, qui peut être conduit à haute température comme à l'ambiante. L'avantage de ce
10 second procédé tient à la possibilité de polymériser à température modérée (-20°C à 120°C) ce qui limite les réactions secondaires. Par ailleurs, les monomères comme les solvants sont plus accessibles industriellement.

[0006] Ce dernier procédé est largement décrit dans la littérature, comme par exemple dans US4841013, US4816556, US4912181, US4698393, WO9500446,
15 US4716211, WO2011004164 ou encore WO2011004164.

[0007] La réaction de substitution électrophile est réalisée entre un ou plusieurs chlorures d'acide aromatiques et un ou plusieurs éthers aromatiques en présence d'un acide de Lewis. Elle a lieu dans un solvant, en présence parfois d'un dispersant (US4698393, WO9500446) et se fait généralement en deux temps avec
20 une première phase à température ambiante voire en dessous de 0°C, puis la réaction est complétée à une température comprise entre 0°C et 120°C selon le solvant. On peut aussi opérer à plus haute température mais cette voie génère plus de réactions secondaires. Le mélange réactionnel est ensuite traité par un composé protique qui permet d'extraire tout ou partie de l'acide de Lewis. Le choix
25 du composé protique est fonction du solvant utilisé. Dans US4841013 et WO2011004164, US4716211, US4912181 ou WO2011004164 le solvant utilisé est le dichlorométhane et le composé protique est l'eau. Dans US4716556, WO9500446, le solvant est l'ortho-dichlorobenzène et le composé protique est le méthanol.

[0008] Bien que l'invention ne se limite aucunement à ce procédé, seul le procédé préféré de synthèse par réaction de substitution électrophile est décrit dans la suite de la description.

[0009] Le procédé de frittage laser est particulièrement sensible aux dégagements de fumées. Lors du frittage d'une poudre de PAEK, provoqué par un rayonnement électromagnétique, la poudre est maintenue à haute température, typiquement à une température supérieure à 240°C et qui peut aller jusqu'à 300°C pour du PEKK, tel que celui commercialisé par la société Arkema sous la référence Kepstan 6000, pendant toute la durée de construction de la pièce, qui peut durer plusieurs heures à plusieurs dizaines d'heure selon la complexité de la pièce. La fusion de la poudre de PAEK, provoquée par le rayonnement électromagnétique émis par le laser, engendre localement et très brièvement un pic de température qui peut entraîner le passage de certains constituants en phase vapeur. L'ensemble des composés volatils émis se condense alors sur la lentille du laser qui s'encrasse. Au fur et à mesure de l'encrassement de la lentille, l'énergie du faisceau laser reçue par la poudre a tendance à diminuer. Par conséquent, si rien n'est fait pour nettoyer la lentille, les propriétés mécaniques des pièces fabriquées par frittage laser diminuent au fil du temps, car plus la lentille s'encrasse, plus l'énergie du rayonnement électromagnétique reçu par la poudre diminue, et moins le frittage est efficace.

[0010] Il convient donc d'utiliser une composition de PAEK dont la teneur en composés volatils condensables est suffisamment faible pour assurer la constance des propriétés mécaniques des pièces durant l'ensemble des cycles de construction, tout en limitant les opérations de nettoyage de la lentille.

[0011] Des compositions de PAEK dégageant peu de fumées ou vapeurs condensables, lors de la construction des pièces tridimensionnelles, sont donc particulièrement intéressantes pour cette application de frittage.

[0012] La demande de brevet WO2014013202, déposée par la demanderesse, décrit un procédé de préparation de Poly-aryl-éther-cétone par réaction de substitution électrophile entre un ou plusieurs chlorures d'acide aromatiques et un

ou plusieurs éthers aromatiques, en présence d'un acide de Lewis. Cette réaction est menée dans un solvant aprotique ne solubilisant l'eau que très faiblement et en deux temps. Une première phase de la réaction est réalisée à une température entre -5°C et 25°C sous agitation, puis la réaction est achevée à une température comprise entre 50 et 120°C. Le PAEK obtenu ensuite mis en contact du milieu réactionnel avec de l'eau en présence éventuelle d'acide et est séparé des effluents liquides. Une étape ultérieure de lavage du PAEK obtenu à l'eau, permet d'extraire tout ou partie de l'acide de Lewis. La demanderesse s'est aperçu qu'il est préférable d'éviter l'utilisation d'alcool pour effectuer cette étape de lavage, car l'alcool contribue à l'apparition de réactions secondaires, qui le rendent moins stable. Ce procédé permet donc d'obtenir un polymère très stable. Cependant, la demanderesse a constaté que la composition de PAEK obtenue selon ce procédé génère encore des vapeurs condensables au cours du frittage, ce qui signifie qu'elle contient encore des taux significatifs de composés susceptibles de passer en phase vapeur sous l'effet du rayonnement électromagnétique.

[0013] Après analyse de ces vapeurs condensables, il s'avère qu'elles contiennent encore des composés à base d'éther aromatique et des composés provenant de complexes d'hydroxy d'aluminium.

[0014] La demanderesse a donc cherché à améliorer encore la composition de PAEK, afin de réduire les teneurs de composés susceptibles de se vaporiser sous l'action du rayonnement électromagnétique et d'encrasser la lentille du système optique de l'équipement de frittage.

[Problème technique]

[0015] L'invention a donc pour but de remédier à au moins un des inconvénients de l'art antérieur. En particulier, l'invention a pour but de proposer une composition de poly-aryl-éther-cétone comprenant des teneurs en éther aromatique et en aluminium suffisamment faibles pour qu'ils ne génèrent plus de vapeurs condensables susceptibles d'encrasser la lentille du système optique de l'équipement de frittage.

[0016] L'invention a en outre pour but de proposer un procédé de synthèse d'une composition de PAEK permettant d'éliminer suffisamment les composés susceptibles de se vaporiser pour qu'ils ne génèrent plus de vapeurs de nature à encrasser la lentille du système optique de l'équipement de frittage.

5 [0017] L'invention a enfin pour but de proposer un article tridimensionnel obtenu par frittage d'une poudre d'une telle composition de PAEK, couche-par-couche, à l'aide d'un rayonnement électromagnétique, ledit article tridimensionnel présentant des propriétés mécaniques satisfaisantes et sensiblement constantes dans le temps.

10 [Brève description de l'invention]

[0018] Pour cela, l'invention porte sur une composition de Poly(aryl-éther-cétone) (PAEK), apte à être utilisée dans un procédé de construction d'objet tridimensionnel couche-par-couche par frittage provoqué par un rayonnement électromagnétique, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle comprend
15 une teneur en éther aromatique comprise entre 0 et 0,4% massique et une teneur massique en aluminium inférieure à 1000ppm, de préférence inférieure à 600ppm et de manière davantage préférée inférieure à 500ppm.

[0019] Une telle composition ne génère pas de vapeurs condensables ou en quantité suffisamment faible pour ne pas générer un encrassement de la lentille,
20 au moment de son frittage.

[0020] Selon d'autres caractéristiques optionnelles de la composition :

- de préférence, la teneur en éther aromatique est comprise entre 0 et 0,3% massique,
- de manière davantage préférée, la teneur en éther aromatique est
25 comprise entre 0 et 0,2% massique et encore préféré entre 0 et 0,1% massique,
- la composition comprend en outre une teneur massique en aluminium inférieure à 1000ppm, de préférence inférieure à 600ppm et de manière

davantage préférée inférieure à 500ppm et tout particulièrement entre 10 et 250 ppm, voire entre 5 et 100 ppm,

- la composition comprend au moins du polyéther-cétone-cétone (PEKK) qui représente plus de 60% massique, de préférence plus de 70% massique de la composition, borne comprise,
- la composition est une composition de Polyéther-cétone-cétone (PEKK),
- l'éther aromatique est le (1,4-phénoxybenzoyl) benzène,
- la composition se présente sous forme de poudre.

[0021] Pour obtenir une telle composition, la demanderesse a découvert, de manière surprenante, que la composition de PAEK, lorsqu'elle est synthétisée par une réaction de substitution électrophile classique, pouvait être lavée une première fois avec un mélange eau/alcool afin d'éliminer l'aluminium issu de l'acide de Lewis.

[0022] Plus particulièrement le procédé de synthèse de la composition consiste à mettre en contact un ou plusieurs chlorures d'acide aromatiques et un ou plusieurs éthers aromatique en présence d'un acide de Lewis dans un solvant ne solubilisant l'eau qu'à une teneur inférieure à 0,05% massique à 25°C à une température comprise entre -5 et +25°C sous agitation, à achever la polymérisation à une température comprise entre 50 et 120°C, puis à mettre en contact le mélange réactionnel avec de l'eau sous agitation en présence éventuelle d'acide, à séparer le poly-aryl-éther-cétone des effluents liquides, à laver le poly-aryl-éther-cétone en présence ou non d'acide et séparer les jus, et enfin à sécher le poly-aryl-éther-cétone obtenu à une température supérieure à la température de transition vitreuse Tg de 20°C ; et ce procédé est plus particulièrement caractérisé en ce que l'étape de lavage du poly-aryl-éther-cétone et de séparation des jus consiste à :

- effectuer un premier lavage à l'aide d'un mélange eau/alcool et séparer les jus,
- effectuer au moins un autre lavage complémentaire avec de l'eau ou de l'eau acide et séparer les jus.

[0023] Ainsi qu'il a été expliqué dans le document WO2014013202, l'alcool n'est pas un solvant recherché pour effectuer l'étape de lavage car il est connu pour entraîner des réactions secondaires. Pourtant, lorsque l'alcool est mélangé à de l'eau dans des proportions massiques comprises entre 95 et 60%, de préférence entre 95 et 80%, le mélange permet à la fois de réduire la teneur en éthers aromatiques, mais aussi la teneur en aluminium sans conduire à des réactions secondaires. De préférence, l'alcool est choisi parmi l'un au moins des alcools suivants : le méthanol, l'éthanol ou l'isopropanol.

[0024] L'invention porte en outre sur une utilisation d'une telle composition sous forme de poudre dans un procédé de construction d'objet couche-par-couche par frittage provoqué par un rayonnement électromagnétique.

[0025] L'invention porte enfin sur un article tridimensionnel obtenu par frittage d'une poudre couche-par-couche à l'aide d'un rayonnement électromagnétique, ladite poudre étant caractérisée en ce que sa composition est conforme à celle décrite ci-dessus.

[0026] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante donnée à titre d'exemple illustratif et non limitatif.

[Description de l'invention]

[0027] En préambule, il est précisé que les expressions « compris(e) entre » et/ou « inférieur(e) à » et/ou « supérieur(e) à » utilisées dans le cadre de cette description doivent s'entendre comme incluant les bornes citées.

[0028] Le terme « température de construction » désigne la température à laquelle le lit de poudre, d'une couche constitutive d'un objet tridimensionnel en construction, est chauffé pendant le procédé de frittage couche-par-couche de la poudre.

[0029] La composition de PAEK selon l'invention est synthétisée à partir de différentes combinaisons de di-chlorures d'acides aromatiques et de mono-chlorures d'acide et d'éthers aromatiques et/ou de biphényles aromatiques.

[0030] De préférence on choisira les chlorures d'acide parmi le chlorure de téréphthaloyle (TCI) et le chlorure disophthaloyle (ICI) ou leur mélange, dans des proportions pour que dans la structure PAEK finale, il y ait un ratio de motif para-dicetophényle / meta-dicetophényle de 100 à 50% et de préférence de 85 à 55%%
 5 et plus particulièrement de 82 à 60%.

[0031] Les monochlorures d'acides seront choisis parmi le chlorure de benzoyle et le chlorure de benzène sulfonyle.

[0032] De préférence on choisira les éthers aromatiques ou les biphényls aromatiques suivants: Le diphenyle-éther, le 1,4-(phénoxybenzoyle) benzène
 10 (EKKE), le biphényle, le 4-phénoxybenzophénone, le 4-chlorobiphényle, le 4-(4-phénoxyphénoxy) benzophénone, et le biphényl 4-benzènesulphonylphényl phényléther.

[0033] Les poly-(aryl-éther-cétones) (PAEK) comportent les motifs de formules suivantes:

15 $(-Ar-X-)$ et $(-Ar_1-Y-)$

dans lesquelles :

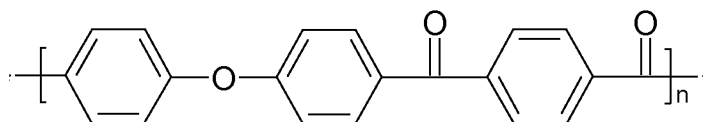
- Ar et Ar₁ désignent chacun un radical aromatique divalent;
- Ar et Ar₁ peuvent être choisis, de préférence, parmi le 1,3-phénylène, 1,4-phénylène, le 4,4'-biphénylène, le 1,4- naphthylène, le 1,5-naphthylène et le 2,6-
 20 naphthylène ;
- X désigne un groupe électroattracteur ; il peut être choisi, de préférence, parmi le groupe carbonyle et le groupe sulfonyl,
- Y désigne un groupe choisi parmi un atome d'oxygène, un atome de soufre, un groupe alkylène, tel que -CH₂- et isopropylidène.

25 [0034] 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. Selon un mode de

réalisation préféré, 100% des groupes X désignent un groupe carbonyle et 100% des groupes Y représentent un atome d'oxygène.

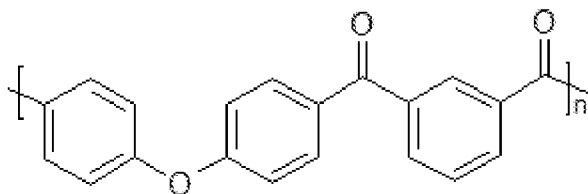
[0035] Plus préférentiellement, le poly-arylène-éther-cétone (PAEK) peut être choisi parmi :

- 5 - un poly-éther-cétone-cétone, également nommé PEKK, comprenant des motifs de formule I A, de formule I B et leur mélange :



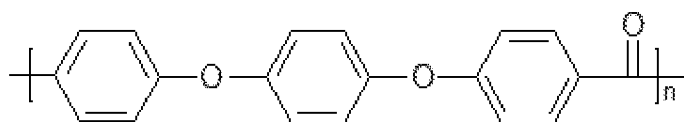
Formule I A

10



Formule I B

- 15 - un poly-éther-éther-cétone, également nommé PEEK, comprenant des motifs de formule II:

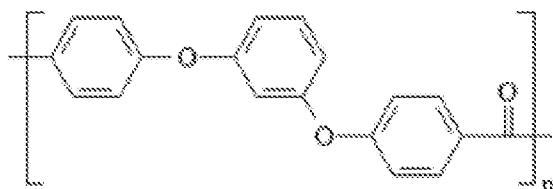


Formule II

Les enchainements peuvent être totalement para (Formule II). De la même façon on peut introduire, partiellement ou totalement, des enchaînements méta dans ces structures au niveau des éthers et des cétones selon les deux exemples des

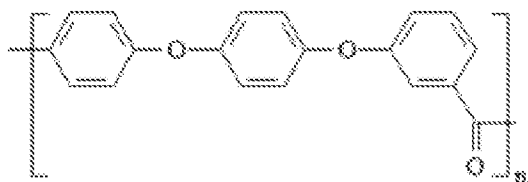
20

formules III et IV ci-dessous :



Formule III

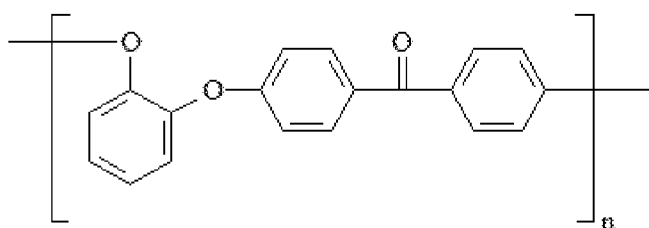
Ou encore :



Formule IV

5

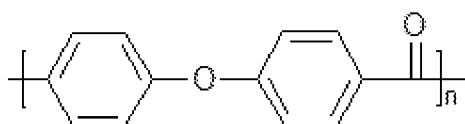
Ou des enchainements en ortho selon la formule V :



Formule V

10

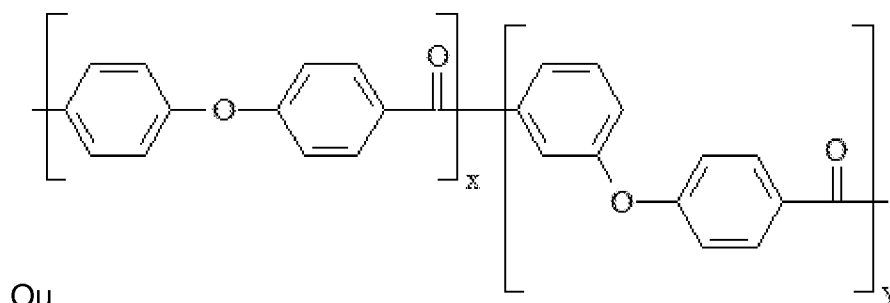
- un poly-éther-cétone, également nommé PEK, comprenant des motifs de formule VI :



Formule VI

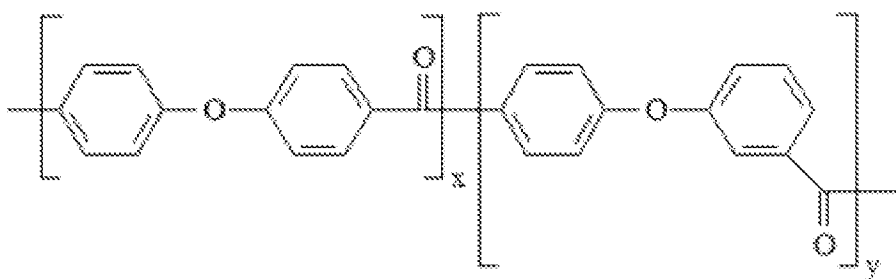
15 De la même façon, l'enchaînement peut être totalement para mais on peut introduire aussi des enchaînements méta partiellement ou totalement (formules VII et VIII):

20



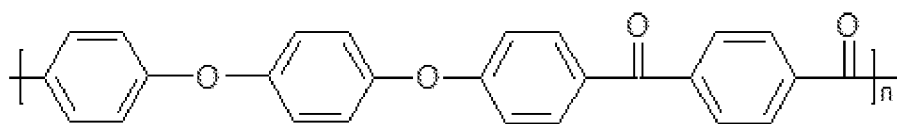
Formule VII

Ou



Formule VIII

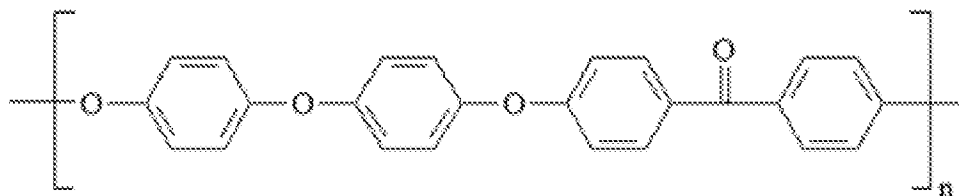
- un poly-éther-éther-cétone-cétone, également nommé PEEKK, comprenant des motifs de formules IX :



Formule IX

5 De la même façon on peut introduire des enchaînements méta dans ces structures au niveau des éthers et des cétones.

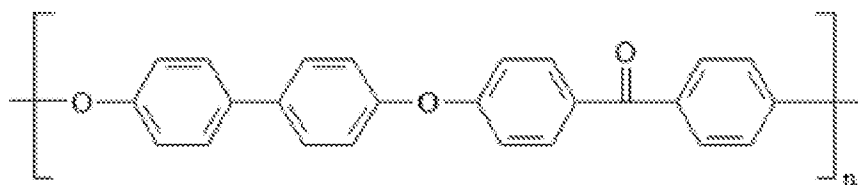
- un poly-éther-éther-éther-cétone, également nommé PEEEK, comprenant des motifs de formules X :



Formule X

10

De la même façon on peut introduire des enchaînements méta dans ces structures au niveau des éthers et des cétones mais aussi des enchaînements biphénols selon la formule XI :



Formule XI

[0036] D'autres arrangements du groupe carbonyle et de l'atome d'oxygène sont également possibles.

[0037] De préférence, les PAEK utilisés dans l'invention sont choisis parmi les PEKK, le PEEK ou les copolymères à base de PEEK, le PEK ou les copolymères à
5 base de PEK.

[0038] Lors de la synthèse de ces Poly-aryl-éther-cétones, par le procédé préféré de réaction de substitution électrophile, on utilise de préférence les acides de Lewis suivant : Trichlorure d'aluminium anhydre, tribromure d'aluminium anhydre, et de manière plus préférée le trichlorure d'aluminium anhydre.

10 [0039] Les solvants utilisés sont solvants des chlorures d'acide et non solvants du polymère et solubilisant l'eau à une teneur < 0.2% massique, de préférence <0.05% massique. De préférence, il s'agit d'orthodichloro-benzène.

[0040] Les différentes phases du procédé de synthèse peuvent être opérées dans un même réacteur ou une succession de plusieurs réacteurs. Une première phase
15 de la réaction est réalisée à une température entre -5°C et 25°C sous agitation, puis la réaction de polymérisation est achevée à une température comprise entre 50 et 120°C. Le PAEK obtenu est séparé des effluents liquides après mise en contact du milieu réactionnel avec de l'eau en présence éventuelle d'acide. Cette étape de séparation est suivie d'une étape de lavage.

20 [0041] De manière avantageuse, cette étape de lavage consiste à mettre en contact le PAEK synthétisé, par exemple un PEKK, avec un mélange eau/alcool, sous agitation entre 15 et 60°C, de préférence entre 25 et 50 °C et à maintenir cette agitation pendant une heure. Selon une variante, on peut aussi additionner le mélange eau/alcool dans un réacteur après y avoir introduit le PAEK.

25 [0042] Cette séquence de lavage peut être divisée en plusieurs séquences successives selon la taille de l'équipement utilisé.

[0043] Le mélange eau/alcool utilisé représente de 15 à 50 fois la masse de PAEK à laver. L'eau peut être acidifiée jusqu'à 10% d'acide chlorhydrique pur, de préférence 4%.

[0044] L'alcool est de préférence choisi parmi l'un au moins des alcools suivants : le méthanol, l'éthanol ou l'isopropanol. Il joue le rôle de solvant et de complexant de l'aluminium et favorise ainsi son élimination.

5 [0045] Les proportions d'alcool dans le mélange ne doivent cependant pas être trop élevées de manière à ne pas entraîner l'apparition de réactions secondaires. Elles ne doivent pas être trop faibles non plus pour permettre une élimination suffisante de l'aluminium.

10 [0046] Un compromis doit donc être réalisé sur les proportions en alcool. Ainsi, les proportions massiques d'alcool dans le mélange eau/méthanol sont de préférence comprises entre 95 et 60%, de préférence entre 95 et 80%.

[0047] Après ce lavage, le mélange réactionnel est séparé de la majorité des jus par un séparateur adapté.

15 [0048] Les jus sont soumis à des traitements adaptés, décantation, neutralisation, distillation et traitement sur résine permettant de les valoriser ou les recycler dans le procédé.

[0049] Le polymère est ensuite soumis à plusieurs étapes de lavage complémentaire avec de l'eau ou de l'eau acide, puis séparation.

[0050] Enfin une étape de séchage du polymère est effectuée à une température supérieure de 20°C à la température de transition vitreuse Tg sous 30 mbar.

20 [0051] Le produit obtenu présente une teneur en éther aromatique comprise entre 0 et 0,4% massique. De préférence cette teneur est comprise entre 0 et 0,3% massique, et de manière davantage préférée elle est comprise entre 0 et 0,2% massique. On entend par éther aromatique des composés de masse molaire inférieure à 500g.mol⁻¹, tel que l'EKKE dont la masse molaire est de 470g/mol. La
25 teneur massique en Al dans le produit obtenu est quant à elle inférieure à 1000ppm, de préférence inférieure à 600ppm, et de manière davantage préférée inférieure à 500ppm.

30 [0052] Une telle composition peut être utilisée sous forme de poudre dans un procédé de construction d'objet à l'aide d'un rayonnement électromagnétique, notamment laser, consistant à irradier couche-par-couche la poudre, selon un

tracé déterminé, afin de fondre localement le poly-aryl éther –cétone et obtenir le dit objet.

[0053] La composition comprend au moins du polyéther-cétone-cétone (PEKK) qui représente plus de 60% massique, de préférence plus de 70% massique de la composition, borne comprise. Les 30 à 40 % massiques restants peuvent par exemple être constitués soit par d'autres polymères appartenant à la famille des PAEK, et/ou par des fibres, telles que des fibres de carbone, des fibres de verre par exemple, et/ou par des charges telles que des charges minérales, des billes de verre ou encore par des noirs de carbone, des graphites, des graphènes, des nanotubes de carbone.

[0054] La composition de PAEK est de préférence une composition de Polyéther-cétone-cétone (PEKK), et l'éther aromatique est le (1,4-phénoxybenzoyl) benzène (EKKE).

[0055] La composition se présente sous forme de poudre, prête à être utilisée dans un procédé de frittage provoqué par rayonnement électromagnétique, pour réaliser des objets tridimensionnels couche-par-couche.

[0056] L'invention se rapporte enfin à un article tridimensionnel obtenu par frittage d'une poudre couche-par-couche à l'aide d'un rayonnement électromagnétique, ladite poudre étant une poudre de PAEK présentant une composition dans laquelle la teneur en éther aromatique est comprise entre 0 et 0,4 % massique. En outre, la teneur massique en aluminium dans la composition est inférieure à 1000ppm, de préférence inférieure à 600ppm, et de manière davantage préférée inférieure à 500ppm. Une telle poudre ne génère pas, ou très peu, de vapeurs, si bien que la lentille de l'équipement de frittage ne s'encrasse pas et les articles tridimensionnels fabriqués avec une telle poudre présentent des propriétés mécaniques satisfaisantes et constantes au cours du temps.

Exemples :**1. Comparaison de l'état de la lentille en fonction de la teneur en EKKE mesurée sur différents échantillons de PEKK****[0057] Protocole de mesure de la teneur en éthers aromatiques :**

5 [0058] Les échantillons sont mis en solution dans un mélange BTF/HFIP en présence d'un standard interne.

[0059] Toutes les analyses ont été réalisées sur un GC VARIAN® 3800 équipé d'un injecteur on-column 1041 et d'un détecteur FID.

- Colonne : MXT 500 Sim Dist 6m / 320µm / ef=0,15µm
 - 10 - Température Det (FID) =400°C
 - Température Injecteur 1041= régulé à $T \leq 40^{\circ}\text{C}$
 - Débit colonne (constant flow) = 3ml/min,
 - Programmation four = 40°C (2min) $\rightarrow 150^{\circ}\text{C}$ à 8°C/min
 - 150°C (0min) $\rightarrow 330^{\circ}\text{C}$ (0min) à 15°C/min
 - 15 - 330°C (0min) $\rightarrow 360^{\circ}\text{C}$ (5min) à 25°C/min
 - Gaz vecteur = hélium
 - Mode d'injection : dans la colonne avec le point d'injection situé dans la partie régulé par le four
 - Volume injecté=0,5µl
- 20 [0060] Des essais de frittage ont été réalisés sur trois échantillons de PEKK. Un premier produit A, synthétisé et commercialisé par la société OPM sous la référence OxPEKK, comprend une teneur massique en EKKE, mesurée par GC, de 1,13%. Un produit B, un PEKK commercialisé par la société Arkema sous la référence Kepstan 6000 et synthétisé selon le procédé décrit dans le document
- 25 WO2014013202, avec un lavage exclusivement à l'eau, comprend une teneur en EKKE, mesurée par GC, de 0,45%. Un troisième produit C, un PEKK Kepstan 6000 synthétisé selon le même procédé que pour le produit B, mais dont la

première étape de lavage est réalisée avec un mélange eau/méthanol dont les proportions massiques en alcool sont comprises entre 95 et 60%, de préférence entre 95 et 80%, comprend une teneur en EKKE, mesurée par GC, de 0.25% massique.

- 5 [0061] Ces essais de frittage ont été menés à une température de construction de 285°C. Ces essais ont révélés que les deux premiers produits A et B génèrent un dégagement de vapeurs important lors du test (voir tableau I ci-dessous). Ces vapeurs se retrouvent condensées sur la lentille. L'analyse d'un prélèvement de ce condensat montre la présence d'EKKE. En plus d'un encrassement de la machine,
- 10 ce dépôt sur la lentille modifie l'énergie reçue par la poudre de PEKK qui ne se fritte pas correctement et l'objet tridimensionnel résultant présente alors des propriétés mécaniques qui diminuent avec le temps.

	Taux EKKE (%)	Etat de la lentille
Produit A	1,13%	Dépôt
Produit B	0.45%	Dépôt
Produit C	0.25%	Pas de dépôt

Tableau I

2. Comparaison de l'état de la lentille en fonction de la teneur en Al

- 15 [0062] **Méthode de la détermination de la teneur en Aluminium**

La minéralisation :

- Peser 0.5g de l'échantillon dans un digitube.
- Ajouter 10 mL d'acide nitrique 67%
- Chauffer 2 heures à 99°C dans un bloc chauffant
- 20 - Filtrer sur filtre Whatman (589/1 diam 125mm)
- Compléter au trait de jauge avec un volume final de 25 mL avec de l'eau Milly Q

Quantification :

- Par la technique ICP/AES optique (ICP Vista Pro) Varian
- Etalon passé avant et après échantillon pour contrôle de dérive
- Longueur d'onde de travail : 396.15 nm pour l'élément aluminium

5 [0063] Deux échantillons de produit B (échantillons numérotés 5 et 6 dans le tableau II ci-dessous) et quatre échantillons de produit C (échantillons numérotés 1 à 4 dans le tableau II ci-dessous) de l'exemple 1 ont été comparés. La teneur massique en aluminium de chaque échantillon a été mesurée par la méthode décrite ci-dessus. Le produit B, correspondant à un PEKK de l'art antérieur, comprend une teneur en aluminium comprise entre 1900 et 2000ppm selon les échantillons. Le produit C, conforme à l'invention, comprend une teneur en aluminium qui varie de 8 ppm, 9 ppm jusqu'à 800 ppm selon les échantillons.

15 [0064] Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées avec un appareil Netzsch TG209F1. Cet appareil est composé de deux éléments principaux: une microbalance très sensible couplée à un four régulé en température. La microbalance est capable de détecter une variation de 0,1 mg pour une capacité maximale de 1,3 g. L'échantillon est placé dans une coupelle en platine et le fléau maintient le plateau en équilibre via un courant proportionnel à la masse supportée. La température est régulée entre 30 °C et 1000 °C avec des montées en température jusqu'à 200 °C.min⁻¹. Un thermocouple à proximité de l'échantillon assure un suivi de la température et régule la puissance de chauffage. L'étalonnage a été effectué avec de l'Indium et du Zinc dont les points de Curie sont respectivement de 157 °C et 420 °C.

25 [0065] Toutes les analyses ATG sur les échantillons ont été réalisées en isotherme, sous azote, à une température de 285°C, correspondant à la température de construction en frittage laser, pendant une heure. Les pertes de masses mesurées sont indiquées dans le tableau II ci-dessous.

ATG isotherme 1 h à 285°C sous N2		Teneur en Al
Echantillons	Pertes en masse en isotherme en % m	
1 - Produit C	0	8 ppm
2 - Produit C	0	9 ppm
3 - Produit C	0	200 ppm
4 - Produit C	0	800 ppm
5 - Produit B	0.3	1900 ppm
6 - Produit B	0.2	2000 ppm

Tableau II

[0066] Ces mesures de perte de masse par ATG démontrent qu'il existe une corrélation entre la stabilité thermique de l'échantillon de PEKK et sa teneur en Aluminium. Ainsi, à des teneurs en aluminium inférieures à 1000ppm, la composition de PEKK est stable thermiquement.

[0067] Les résultats obtenus par ATG démontrent que l'aluminium des échantillons 5 et 6 du produit B de l'art antérieur, forme des complexes de nature à générer des vapeurs sous l'effet de la température, qui génèrent des vapeurs suffisantes pour encrasser la lentille de l'équipement de frittage. Le produit C selon l'invention contient des teneurs en aluminium suffisamment basses pour ne pas générer des vapeurs, aucune perte de masse n'étant détectée. La lentille de l'équipement de frittage n'est donc pas encrassée au moment du frittage de la poudre de PEKK selon l'invention.

[0068] La composition de PAEK selon l'invention permet donc de préserver l'équipement de frittage et d'obtenir des objets tridimensionnels frittés avec des propriétés mécaniques satisfaisantes et constantes dans le temps.

Revendications :

1. Composition de Poly(aryl-éther-cétone) (PAEK), apte à être utilisée dans un procédé de construction d'objet tridimensionnel couche-par-couche par frittage provoqué par un rayonnement électromagnétique, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle comprend une teneur en éther aromatique comprise entre 0 et 0,4% massique et une teneur massique en aluminium inférieure à 1000ppm, de préférence inférieure à 600ppm et de manière davantage préférée inférieure à 500ppm.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition comprend au moins du polyéther-cétone-cétone (PEKK) qui représente plus de 60% massique, de préférence plus de 70% massique de la composition, borne comprise.
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition est une composition de Polyéther- cétone -cétone (PEKK).
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que l'éther aromatique est le (1,4-phénoxybenzoyl) benzène.
5. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 4, ladite composition se présentant sous forme de poudre, dans un procédé de construction d'objet couche-par-couche par frittage provoqué par un rayonnement électromagnétique.
6. Article tridimensionnel obtenu par frittage d'une poudre couche-par-couche à l'aide d'un rayonnement électromagnétique, ladite poudre étant caractérisé en ce que sa composition est conforme à l'une des revendications 1 à 4.
7. Procédé de synthèse d'une composition de Poly(aryl-éther-cétone) (PAEK) selon l'une des revendication 1 à 4, ledit procédé consistant à :
 - mettre en contact un ou plusieurs chlorures d'acide aromatiques et un ou plusieurs éthers aromatique en présence d'un acide de Lewis dans un solvant

ne solubilisant l'eau qu'à une teneur inférieure à 0,05% massique à 25°C à une température comprise entre -5 et +25°C sous agitation,

-achever la polymérisation à une température comprise entre 50 et 120°C,

- mettre en contact le mélange réactionnel avec de l'eau sous agitation en présence éventuelle d'acide,

- séparer le poly-aryl-éther-cétone des effluents liquides,

-laver le poly-aryl-éther-cétone en présence ou non d'acide et séparer les jus,

- sécher le poly-aryl-éther-cétone obtenu à une température supérieure à la température de transition vitreuse Tg de 20°C,

ledit procédé étant en outre caractérisé en ce que l'étape de lavage du poly-aryl-éther-cétone et de séparation des jus consiste à :

- effectuer un premier lavage à l'aide d'un mélange eau/alcool et séparer les jus, le mélange eau/ alcool comprenant des proportions en alcool comprises entre 95 et 60% massique, de préférence entre 95 et 80% massique,

- effectuer au moins un autre lavage complémentaire avec de l'eau ou de l'eau acide et séparer les jus.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'alcool est choisi parmi l'un au moins des alcools suivants : le méthanol, l'éthanol ou l'isopropanol.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G65/40 C08G65/46 C08L71/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/013202 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 23 January 2014 (2014-01-23) example 6; compound B example 4 page 12, line 30 - page 13, line 15 page 4, line 7 - line 12 -----	1-8
A	US 4 611 033 A (MARESCA LOUIS M [US]) 9 September 1986 (1986-09-09) examples 1-5 claims 1-9 -----	1-8
A	US 4 698 393 A (JANSONS VIKTORS [US] ET AL) 6 October 1987 (1987-10-06) examples 1,5, 17 ----- -/-	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 June 2017

Date of mailing of the international search report

07/07/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Popescu, Teodora

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051043

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/085947 A1 (OXFORD PERFORMANCE MATERIALS LLC [US]) 13 June 2013 (2013-06-13) claims 1-13 table 1 -----	1-8
A	WO 2014/191674 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 4 December 2014 (2014-12-04) claims 1-8 table 1 examples 1-3 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/051043

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014013202 A1	23-01-2014	CN 104470967 A EP 2875062 A1 FR 2993567 A1 US 2015183918 A1 WO 2014013202 A1	25-03-2015 27-05-2015 24-01-2014 02-07-2015 23-01-2014
US 4611033 A	09-09-1986	CA 1252942 A US 4611033 A	18-04-1989 09-09-1986
US 4698393 A	06-10-1987	NONE	
WO 2013085947 A1	13-06-2013	EP 2788170 A1 US 2013217838 A1 WO 2013085947 A1	15-10-2014 22-08-2013 13-06-2013
WO 2014191674 A1	04-12-2014	EP 3004245 A1 FR 3006316 A1 US 2016108229 A1 WO 2014191674 A1	13-04-2016 05-12-2014 21-04-2016 04-12-2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051043

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G65/40 C08G65/46 C08L71/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2014/013202 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 23 janvier 2014 (2014-01-23) exemple 6; composé B exemple 4 page 12, ligne 30 - page 13, ligne 15 page 4, ligne 7 - ligne 12 -----	1-8
A	US 4 611 033 A (MARESCA LOUIS M [US]) 9 septembre 1986 (1986-09-09) exemples 1-5 revendications 1-9 -----	1-8
A	US 4 698 393 A (JANSONS VIKTORS [US] ET AL) 6 octobre 1987 (1987-10-06) exemples 1,5, 17 ----- -/-	1-8
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 28 juin 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 07/07/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Popescu, Teodora

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2013/085947 A1 (OXFORD PERFORMANCE MATERIALS LLC [US]) 13 juin 2013 (2013-06-13) revendications 1-13 tableau 1	1-8
A	WO 2014/191674 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 4 décembre 2014 (2014-12-04) revendications 1-8 tableau 1 exemples 1-3	1-8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051043

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014013202 A1	23-01-2014	CN 104470967 A EP 2875062 A1 FR 2993567 A1 US 2015183918 A1 WO 2014013202 A1	25-03-2015 27-05-2015 24-01-2014 02-07-2015 23-01-2014
US 4611033 A	09-09-1986	CA 1252942 A US 4611033 A	18-04-1989 09-09-1986
US 4698393 A	06-10-1987	AUCUN	
WO 2013085947 A1	13-06-2013	EP 2788170 A1 US 2013217838 A1 WO 2013085947 A1	15-10-2014 22-08-2013 13-06-2013
WO 2014191674 A1	04-12-2014	EP 3004245 A1 FR 3006316 A1 US 2016108229 A1 WO 2014191674 A1	13-04-2016 05-12-2014 21-04-2016 04-12-2014