

(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
18 octobre 2012 (18.10.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/140342 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08K 7/22 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/050465

(22) Date de dépôt international :
7 mars 2012 (07.03.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1153207 13 avril 2011 (13.04.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COM-MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25 Rue Le-blanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **FEDERZO-NI, Luc** [FR/FR]; 27 Rue du Belvédère, F-38300 Bourgoin Jallieu (FR). **REVIRAND, Pascal** [FR/FR]; 7 Rue des Echelles, F-38120 Saint Egreve (FR).

(74) Mandataires : **VUILLERMOZ, Bruno** et al.; Cabinet Laurent & Charras, Le Contemporain, 50 Chemin de la Bruyère, F-69574 Dardilly Cédex (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING COMPONENTS BY MEANS OF POWDER INJECTION MOULDING, BASED ON THE USE OF ORGANIC YARNS OR FIBRES, ADVANTAGEOUSLY TOGETHER WITH THE USE OF SUPERCRITICAL CO₂

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSANTS PAR PIM, BASE SUR L'UTILISATION DE FIBRES OU FILS ORGANIQUES, AVANTAGEUSEMENT COUPLEE A L'UTILISATION DE CO₂ SUPERCRITIQUE

(57) Abstract : The invention relates to a feedstock for PIM, comprising: at least one inorganic powder, advantageously metal or ceramic or made from cermet; a polymer binder; and organic yarns or fibres, advantageously polymer, said yarns or fibres being formed by a material different from that of the polymer binder. The invention also relates to the method for producing such a feedstock, as well as the method for producing parts by means of powder injection moulding (PIM) using said feedstock.

(57) Abrégé : L'invention concerne tout d'abord un mélange-maître pour PIM comprenant : au moins une poudre inorganique, avantageusement métallique ou céramique ou en cermet; un liant polymérique; des fibres ou fils organiques, avantageusement polymériques, les fibres ou fils étant constitués d'un matériau différent de celui du liant polymérique. Elle concerne ensuite le procédé de fabrication d'un tel mélange-maître, outre le procédé de fabrication de pièces par la technique de moulage par injection (PIM), mettant en œuvre ce mélange-maître.



WO 2012/140342 A1

PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSANTS PAR PIM, BASE SUR L'UTILISATION DE FIBRES OU FILS ORGANIQUES, AVANTAGEUSEMENT COUPLEE A L'UTILISATION DE CO₂ SUPERCRITIQUE

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un procédé de fabrication de pièces, notamment de taille importante (de l'ordre de 10 cm³) et de forme complexe, par des techniques de moulage par injection ou PIM (selon l'expression anglo-saxonne
10 « *Powder Injection Molding* »), utilisant des mélanges-maîtres mieux connus sous l'expression anglo-saxonne « *feedstocks* », dits « hybrides » contenant des fibres ou fils organiques.

Les fibres ou fils organiques mis en œuvre sont avantageusement de nature
15 polymérique, par exemple en polyamide, en polyester ou en polypropylène (PP).

La présence de ces micro- ou nanofibres, ou fils dans le feedstock de départ favorise la tenue mécanique des pièces lors du procédé PIM. Ces fibres ou fils sont supprimés par déliantage en fin de procédé, avantageusement après
20 l'élimination du liant polymérique.

L'utilisation de ces fibres ou fils permet de fabriquer des grosses pièces, normalement non réalisables par le procédé PIM. La réalisation de telles pièces est en outre favorisée par l'utilisation d'un fluide supercritique dans l'étape de
25 déliantage.

Les composants fabriqués à l'aide du procédé selon l'invention offrent des propriétés remarquables à toutes les étapes de fabrication :

- les pièces injectées présentent une tenue mécanique améliorée, et ce grâce
30 aux fibres/fils qui ont un effet composite ;
- les pièces déliantées ont une tenue mécanique améliorée, grâce aux fibres/fils restants après élimination du liant.

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

Il est connu d'utiliser des fibres ou fils en tant qu'additifs en plasturgie (industrie de la transformation des polymères), dans de nombreuses applications industrielles telles que l'automobile, l'aéronautique et le médical. Les matériaux résultants, constitués de fibres noyées dans une matrice polymérique, sont appelés composites à matrice polymère.

Les propriétés de tels matériaux, qui découlent de l'ajout des fibres, sont le plus généralement les suivantes:

- renforcement mécanique ;
- absorption des chocs ;
- modules élastiques élevés ;
- retardant au feu.

Dans ce cadre et le plus généralement, la fibre ajoutée est une fibre de verre, de polyaramide (Kevlar[®]), de carbone ou d'aramide.

Par ailleurs, le procédé PIM est couramment utilisé pour fabriquer des petits composants en métal ou en céramique. En général, les pièces sont plutôt petites (volume de quelques cm³) et de forme complexe, car c'est un procédé de réplique. En outre, le déliantage de pièces 3 D à parois épaisses est très difficile car il faut gérer l'évacuation des matières inorganiques hors de la pièce à déliantier.

En pratique, le PIM est un procédé qui présente toutefois un certain nombre d'inconvénients, apparaissant aujourd'hui comme indissociables de cette technologie. Les défauts récurrents sont les suivants:

- les pièces sont assez fragiles à vert, c'est-à-dire brutes d'injection, mais surtout lorsqu'elles sont déliantées ;
- les pièces sont toujours de petite taille. L'homme du métier considère que le procédé ne permet pas de fabriquer des pièces de plus de 10 cm³.

La fragilité des pièces d'injection et déliantées PIM est un sujet de préoccupation récurrent, qui a fait l'objet de nombreuses publications récentes telles que le document EP 1 972 419. Ces problèmes demeurent toutefois sans réelle solution technique à ce jour.

Dans ce domaine technique, l'utilisation de fibres ou fils dans les « feedstocks » pour PIM, en vue de réaliser des composites à matrice métallique (CMM), a certes déjà été évoquée par le passé. La fibre ne sert alors qu'à renforcer le produit final, comme c'est le cas dans les CMM. Ainsi et dans tous les cas, les fibres n'ont
5 aucun intérêt quant aux étapes intermédiaires, à l'étape de déliantage notamment, et ne servent qu'à conférer des propriétés particulières, mécaniques généralement, au composant final qui est donc constitué de fibres noyées dans la matrice.

Un état de l'art très complet en rapport avec la technique MIM (pour l'expression anglo-saxonne « *Metal Injection Molding* ») est indiqué dans l'article suivant:
10 Hezhou Ye, Xing Yang Liu, Hanpring Hong, *Journal of Materials processing Technology* **200** (2008) 12-24.

Par ailleurs, dans les procédés PIM déjà décrits et pour éliminer le liant polymérique, il a été proposé de réaliser l'étape de déliantage à l'aide d'un fluide
15 supercritique, notamment le CO₂ supercritique.

La technologie du CO₂ supercritique est basée sur le pouvoir solvant du CO₂ qui est modulable à volonté selon les conditions de pression et de température
20 appliquées.

A l'état supercritique (dans des conditions de pression supérieure à 74 bars et de température supérieure à 31°C), le CO₂ possède des propriétés très particulières. En effet, le fluide obtenu est caractérisé par une grande diffusivité (de l'ordre de
25 celle des gaz) lui conférant une bonne aptitude à la diffusion, et par une densité élevée qui le dote d'une capacité de transport et d'extraction importante.

Ces caractéristiques le rendent particulièrement intéressant pour le déliantage des pièces PIM. En effet, sa grande capacité à diffuser permet d'envisager de pénétrer
30 à cœur les pièces PIM et sa capacité à extraire le liant permet d'envisager des temps de traitement de déliantage courts. La technique de déliantage par CO₂ est connue et aujourd'hui commercialisée. A titre d'exemple, la société « Applied Separations » commercialise un équipement consultable selon le lien suivant :
<http://www.appliedseparations.com/supercritical/mim/default.asp>

Toutefois et à ce jour, le procédé ne permet pas de réaliser de déliantage de grosses pièces, l'extraction des polymères constitutifs du liant conduisant toujours à des risques de fissuration sur des grosses pièces. De plus, le choix des polymères est extrêmement important car ils doivent être solvatables par le CO₂ supercritique, ce qui n'est généralement pas le cas.

Le document Yong-Ho Kim, Youn-Woo Lee, Jong-Ku Park, Chang-Ha Lee, Jong Sung Lim, *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(6) (2002) 986-991 rapporte une telle technique de déliantage. Le plus souvent, seuls les polymères à chaîne courte sont extractibles par cette technique. Or, dans le cas du MIM, c'est très pénalisant car ces mêmes chaînes courtes conduisent à des tenues mécaniques à vert très faibles. De ce fait, cette technique de déliantage n'est aujourd'hui utilisée que pour les micropièces.

Il existe donc un besoin évident de développer de nouvelles solutions techniques permettant d'éviter les écueils mentionnés ci-dessus en rapport avec la technologie PIM, et permettant notamment la fabrication de pièces de grande taille.

OBJET DE L'INVENTION

La présente invention propose une nouvelle génération de feedstock, basée sur l'utilisation de fibres ou fils organiques comme additifs dans le feedstock.

L'utilisation de ces fibres ou fils apporte les avantages techniques suivants:

- certaines propriétés mécaniques et physiques du produit final peuvent être exacerbées ;
- le taux de charge (quantité de poudres et de fibres ou fils apportée dans le mélange) peut être augmenté par rapport aux solutions traditionnelles ;
- il est possible de fabriquer des pièces de grosses dimensions (plusieurs litres soit au moins 10 fois plus gros qu'avec la technologie standard).

De manière caractéristique selon l'invention, les fibres ou fils incorporés dans le feedstock ne sont pas retrouvés dans le matériau final. Ainsi, la fibre n'est pas insérée dans le but de réaliser un matériau composite.

Au contraire et selon l'invention, la fibre n'est incorporée dans le feedstock que pour apporter une fonction éphémère, afin d'améliorer le procédé PIM. Ainsi, la fibre en tant que telle disparaît du produit final, par dégradation, avantageusement au cours d'un déliantage thermique après l'élimination du liant polymérique.

5

Un feedstock adapté pour la mise en œuvre de la présente invention comprend donc :

- une poudre inorganique, avantageusement métallique ou céramique ou en cermet ;
- 10 - un ou des polymères d'addition assurant les fonctions de plastifiant, de lubrifiant et/ou de surfactant ;
- des fibres ou fils, de diamètre micronique ou nanométrique, respectivement. Ces fibres sont de nature organique, avantageusement en polymère. Ces fibres peuvent être courtes ou longues.

15

En d'autres termes, la présente invention concerne un mélange-maître destiné à être mis en œuvre dans la technique de moulage par injection PIM, qui comprend :

- au moins une poudre inorganique, avantageusement métallique ou céramique
- 20 ou en cermet;
- un liant polymérique;
- des fibres ou fils organiques, avantageusement polymériques.

De manière avantageuse, les fibres ou fils et le liant ne sont pas constitués du même matériau. En effet et comme il sera détaillé plus tard, ils sont préférentiellement éliminés de manière successive et différentielle pendant le déliantage.

De manière connue, le feedstock comprend donc au moins une poudre

30 inorganique et un liant polymérique.

La poudre inorganique selon l'invention peut être une poudre constituée d'un matériau unique, de plusieurs matériaux ou un mélange de poudres.

35 De manière avantageuse, il s'agit d'une poudre en métal, en céramique ou en cermet. Il peut par exemple s'agir d'une poudre d'alumine.

La poudre est généralement micronique, mais l'utilisation de poudre(s) nanométrique(s) est envisageable. Par ailleurs, des mélanges de poudres (microniques et/ou nanométriques) sont également visés par l'invention.

- 5 A noter que la poudre peut être traitée à l'aide d'un surfactant, comme par exemple l'acide stéarique. Ceci permet d'abaisser le taux de surfactant nécessaire dans le liant polymérique.

De manière classique, le feedstock selon l'invention comprend également un liant
10 de nature polymérique, destiné à être éliminé à l'étape de déliantage. Avantageusement, celui-ci comprend un ou plusieurs polymères d'addition assurant les fonctions de plastifiant, de lubrifiant et/ou de surfactant. Il s'agit avantageusement de polymères apolaires à chaîne courte, avantageusement de poids moléculaire inférieur à 1500 g/mol, et préférentiellement d'une cire de
15 paraffine.

De manière caractéristique selon l'invention, le mélange-maître comprend en outre des fibres ou fils organiques, avantageusement de diamètre micronique voire nanométrique.

20 Dans le cadre de l'invention, on entend avantageusement par « fibres » des particules avec un élanement très important. Les « fils » correspondant à des fibres particulières, traversant l'échantillon. Il peut s'agir de fibres courtes ou longues, de dimensions allant de quelques millimètres à quelques centimètres (par
25 exemple 3 cm).

Comme déjà dit, ces fibres ou fils sont de nature organique, avantageusement en polymère.

30 Dans le cadre de l'invention, les fibres sont incorporées dans le but d'augmenter les propriétés mécaniques des pièces vertes (c'est-à-dire brutes d'injection) et déliantées (brunes). L'utilisation de ces fibres permet d'éviter l'utilisation de polymères plastifiants ayant des propriétés mécaniques importantes et aussi des viscosités importantes lors de la phase d'injection (ce qui limite le taux de
35 charge): Ce sont les fibres qui exacerbent les propriétés mécaniques des pièces, comme c'est le cas dans les composites à fibres à matrice polymère.

De manière avantageuse selon l'invention, les fibres ou fils ne sont pas réalisées à l'aide de matériaux classiques des fibres de renfort, notamment en carbone, en kevlar ou en aramide.

- 5 Selon un mode de réalisation privilégié et comme détaillé ci-dessous, ces fibres ou fils doivent être éliminés au cours du déliantage, avantageusement par déliantage thermique. Le matériau constitutif des fibres ou fils organiques doit donc être susceptible de se dégrader lors d'un traitement thermique, réalisé avantageusement à une température comprise entre 300°C et 800°C.

10

Des fibres ou fils remplissant ces conditions sont avantageusement en polyamide, en polyester ou en polypropylène (PP).

- 15 Comme déjà mentionné, la nature relative des fibres ou fils par rapport au liant polymérique est importante. En effet et de manière privilégiée, les fibres ou fils sont réalisés à l'aide d'un matériau différent de celui du liant polymérique. Il est ainsi possible d'éliminer différentiellement et successivement le liant et les fils ou fibres, lors de l'étape de déliantage.

- 20 Par ailleurs et comme il sera vu ci-après, les fibres ou fils sont avantageusement préservées de l'extraction à l'aide d'un fluide supercritique, tel que le CO₂. De manière privilégiée, les fibres ou fils sont donc constitués d'un matériau non solvatable par un fluide supercritique, avantageusement non solvatable par le CO₂ supercritique, ce qui est vrai pour le polyamide, le polyester et le polypropylène.

25

Selon un autre aspect, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un mélange-maître tel que défini ci-dessus, qui comprend les étapes suivantes :

- préparation du liant polymérique par incorporation et mélange du ou des polymères constitutifs du liant ;
- 30 - incorporation des fibres ou fils organiques ;
- incorporation de la ou des poudres inorganiques.

Les deux dernières étapes peuvent être inversées, à savoir la ou les poudres inorganiques peuvent être incorporées avant les fibres ou fils organiques.

35

La fabrication d'un tel feedstock se fait avantageusement dans un malaxeur, pour assurer l'obtention d'un mélange homogène. Par ailleurs, elle est avantageusement réalisée sous chauffage, mais à une température n'entraînant pas la dégradation du matériau constitutif du liant et des fibres ou fils. En pratique, elle est avantageusement réalisée à une température inférieure ou égale à 100°C.

Les poudres et les fibres ou fils sont ajoutées en quantité adaptée jusqu'à la valeur de charge désirée (taux de charge volumique), typiquement comprise entre 50 et 70 %. L'utilisation quasi-exclusive de paraffine en tant que liant permet de monter le taux de charge de manière très importante par rapport aux formulations traditionnelles dénuées de fibres ou fils.

La proportion relative des poudres et des fibres ou fils est un compromis entre un taux de charge (le plus important possible) et la tenue mécanique de pièces crues (la plus importante possible) :

- l'augmentation de la poudre conduit à l'augmentation du taux de charge ;
 - l'augmentation des fibres conduit à des tenues mécaniques de pièces à vert plus importantes.
- Selon un autre aspect, l'invention vise également un procédé de fabrication de pièces par la technique de moulage par injection (PIM), qui comprend les étapes suivantes :
- préparation d'un mélange-maître tel que défini ci-dessus ;
 - injection du mélange-maître dans le moule ;
 - déliantage permettant l'élimination du liant polymérique et des fibres ou fils ;
 - frittage.

De manière avantageuse selon l'invention :

- le déliantage est réalisé en 2 étapes, avec une élimination successive du liant polymérique et des fibres ou fils ;
- le liant polymérique est éliminé en premier lieu, avant les fibres ou fils ;
- le liant polymérique est éliminé par déliantage chimique, avantageusement par fluide supercritique, encore plus avantageusement par CO₂ supercritique ;
- les fibres ou fils organiques sont éliminées par déliantage thermique.

La préparation du mélange-maître est avantageusement réalisée comme décrit ci-dessus.

5 Selon un mode de réalisation privilégié, le feedstock ainsi préparé est refroidi puis granulé, avantageusement à l'aide d'un granulateur. Il est alors utilisé comme matière première pour l'injection.

10 L'injection dans un moule adapté se déroule de manière classique, avantageusement sous pression. Typiquement, le granulé est chauffé dans la vis d'injection puis injecté en matrice.

15 Selon un premier mode de réalisation, le liant et les fibres ou fils, bien que constitués de matériaux différents, sont éliminés par un même procédé de déliantage, par exemple par déliantage thermique à une température permettant d'éliminer les deux matériaux.

20 Alternativement et selon un mode de réalisation privilégiée, après injection, lors de la première étape de déliantage, les polymères du liant sont extraits de sorte qu'ils ne se retrouvent plus dans la pièce après cette étape de déliantage.

25 De manière avantageuse, cette extraction est réalisée grâce à la technique de déliantage sous fluide supercritique, encore plus avantageusement sous CO₂ supercritique. Le déliantage chimique classique peut également convenir, notamment en présence d'hexane ou d'eau (dans le cas de PEG à faible poids moléculaire). Le déliantage thermique à une température n'affectant pas les fibres ou fils organiques est également envisageable.

30 Dans ce cas de figure, grâce à la présence des fibres ou fils qui persistent, il est donc possible d'appliquer le déliantage sous fluide supercritique, avantageusement sous CO₂ supercritique, y compris sur des grosses pièces.

En effet, les fibres ou fils incorporés, présents à l'étape d'injection et lors du déliantage, permettent d'augmenter les propriétés mécaniques des pièces vertes (c'est-à-dire brutes d'injection) et déliantées (brunes).

Ainsi, la mise en œuvre du procédé selon l'invention autorise la réalisation de grosses pièces par la technologie PIM. En effet, la présence des fibres permet de maintenir l'assemblage des grains de poudres qui constituent la future pièce, sans son effondrement (effet composite).

5

De manière générale et comme déjà dit, lors de cette première étape de déliantage, les polymères du liant doivent être extraits sans altérer les fibres ou fils de la matrice constituant la pièce, lesdits fibres ou fils n'étant éliminés que lors de la deuxième étape de déliantage.

10

Plusieurs combinaisons de déliantages successifs et différentiels sont envisageables, notamment :

- une fibre déliantée thermiquement à haute température, alors que le liant polymérique est dégradé à basse température. C'est par exemple le cas pour
15 une association de fibres de PA et d'une matrice de cire de paraffine : Les fibres de PA sont dégradées par oxydation à haute température dans un deuxième palier de température, tandis que lors du premier palier de température, la matrice de cire est dégradée ;
- une matrice déliantée chimiquement au cours d'un déliantage, alors que les
20 fibres sont dégradées postérieurement par déliantage thermique.

Comme déjà dit, les fibres ou fils ont avantageusement une température de dégradation par déliantage thermique de l'ordre de 300 à 800°C. Ainsi, lors de l'étape de déliantage chimique permettant l'élimination du liant polymérique en
25 présence, les fibres demeurent dans le mélange. De ce fait, les pièces brunes ont des propriétés mécaniques importantes. Les fibres seront alors dégradées lors d'une étape ultérieure de déliantage thermique, précédant le frittage qui peut également être appelé préfrittage. Cette étape est réalisée dans des conditions permettant la dégradation des fibres ou fils et donc typiquement à une température
30 allant de 300 à 800 °C. A la fin du procédé, il n'y a plus de trace de présence de ces fibres ou fils sur les pièces finales.

Dans ce cas de figure, les fibres ou fils ont deux fonctions:

- assurer un taux de charge plus important par le remplacement partiel du
35 plastifiant ;
- assurer des propriétés mécaniques importantes.

L'étape suivante est le frittage, étape classiquement réalisée à une température déterminée par la nature des matériaux à frittage, en général de l'ordre de 0,7 fois la température de fusion du matériau à fritter. La durée du frittage est normalement d'au moins 1 heure.

5

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des pièces aux propriétés uniques, notamment :

- de grosse taille, avantageusement de volume supérieur à 10 cm³, voire supérieur ou égal à 100 cm³ ;
- 10 - des propriétés mécaniques améliorées ;
- grâce aux taux de charge plus importants, une meilleure maîtrise des cotes géométriques des pièces (moins de retrait).

15 Les avantages de la présente invention ressortiront mieux de l'exemple de réalisation qui suit.

EXEMPLE DE REALISATION

20 L'exemple de réalisation qui suit a pour but d'illustrer l'invention mais n'est en aucun cas limitatif. Cet exemple porte sur la réalisation d'un feedstock à base de fibres de polypropylène (PP) pour la réalisation de composants en alumine.

La formulation du feedstock est la suivante, exprimée en % massique :

- cire de paraffine (du type commercialisée par la société Sasol) : 44% ;
- 25 - poudre d'alumine (granulométrie de l'ordre du micron) : 52% ;
- fibre de polypropylene (fournisseur : Barnett) : 2%.
- acide stéarique 2%

Dans cet exemple, la fibre de PP joue le rôle de plastifiant.

30

Il est important que la mise en œuvre du feedstock soit faite à une température telle qu'elle ne conduise pas à la dégradation du matériau constitutif des fibres, en l'occurrence le PP. Le mélange est donc effectué à la température de 100°C. A cette température, la fibre reste intacte. La réalisation du feedstock conduit à la
35 réalisation d'un mélange constitué de fibre de PP, d'une matrice de paraffine et d'une dispersion de poudre d'alumine.

Dans cet exemple, le déliantage est effectué par extraction sous CO₂ supercritique. Cette technique extrait l'intégralité de la paraffine sans affecter les fibres de PP en matrice. On garde ainsi une pièce intègre, manipulable.

- 5 Lors de l'étape de déliantage thermique, le PP est éliminé par oxydation, comme dans tout déliantage thermique.

Par la suite, la pièce est frittée classiquement à 1700 °C pendant 2 heures.

REVENDICATIONS

1. Mélange-maître pour PIM comprenant :
 - au moins une poudre inorganique, avantageusement métallique ou céramique ou en cermet ;
 - 5 - un liant polymérique ;
 - des fibres ou fils organiques, avantageusement polymériques, les fibres ou fils étant constitués d'un matériau différent de celui du liant polymérique.
- 10 2. Mélange-maître selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que les fibres ou fils sont constitués d'un matériau dégradable par traitement thermique, avantageusement à une température comprise entre 300°C et 800°C.
- 15 3. Mélange-maître selon la revendication 1 ou 2, *caractérisé* en ce que les fibres ou fils sont constitués d'un matériau non solvatable par un fluide supercritique, notamment par le CO₂ supercritique.
- 20 4. Mélange-maître selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que les fibres ou fils sont en polyamide, en polyester ou en polypropylène (PP).
- 25 5. Mélange-maître selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que le liant polymérique est constitué de polymères apolaires à faible poids moléculaire, avantageusement de cire de paraffine.
- 30 6. Procédé de fabrication d'un mélange-maître tel que défini à l'une des revendications 1 à 5 comprenant les étapes suivantes :
 - préparation du liant polymérique par incorporation et mélange du ou des polymères constitutifs du liant ;
 - incorporation des fibres ou fils organiques ;
 - incorporation de la ou des poudres inorganiques.
- 35 7. Procédé de fabrication d'un mélange-maître selon la revendication 6, *caractérisé* en ce que le procédé est réalisé sous chauffage mais à une température n'entraînant pas la dégradation du matériau des fibres ou fils, avantageusement à une température inférieure ou égale à 100°C.

8. Procédé de fabrication d'un mélange-maître selon la revendication 6 ou 7, *caractérisé* en ce que le taux de charge volumiques en poudres et en fibres ou fils est compris entre 50 et 70%.
- 5 9. Procédé de fabrication de pièces par la technique de moulage par injection (PIM) comprenant les étapes suivantes :
- préparation d'un mélange-maître tel que défini à l'une des revendications 1 à 5 ;
 - injection du mélange-maître dans le moule ;
 - 10 - déliantage permettant l'élimination du liant polymérique et des fibres ou fils;
 - frittage.
- 15 10. Procédé de fabrication de pièces selon la revendication 9, *caractérisé* en ce que le déliantage permet l'élimination successive du liant polymérique et des fibres ou fils.
- 20 11. Procédé de fabrication de pièces selon la revendication 10, *caractérisé* en ce que le déliantage permet, dans un premier temps, l'élimination du liant polymérique, puis celui des fibres ou fils.
- 25 12. Procédé de fabrication de pièces selon l'une des revendications 9 à 11, *caractérisé* en ce que le liant polymérique est délianté à l'aide d'un fluide supercritique, avantageusement du CO₂ supercritique.
- 30 13. Procédé de fabrication de pièces selon l'une des revendications 9 à 12, *caractérisé* en ce que les fibres ou fils sont déliantés par traitement thermique, avantageusement réalisé à une température comprise entre 300 et 800°C.
14. Procédé de fabrication de pièces selon l'une des revendications 9 à 13, *caractérisé* en ce que le frittage est réalisé à une température de l'ordre de 0,7 fois la température de fusion des matériaux à fritter.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/050465A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K7/22
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)
C08K

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, 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	EP 1 972 419 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 24 September 2008 (2008-09-24) claims	1-14
A	BOSE A ET AL: "Injection molding of an intermetallic matrix composite", MODERN DEVELOPMENT IN POWDER METALLURGY, PLENUM PRESS, NEW YORK, NY, US, vol. 18, 1 January 1988 (1988-01-01), pages 299-314, XP009154326, ISSN: 0097-2223 the whole document	1-14



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 document 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

30 April 2012

Date of mailing of the international search report

07/05/2012

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

Devriese, Karel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/050465

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1972419	A1	24-09-2008	AT 446831 T 15-11-2009
		EP 1972419 A1	24-09-2008
		ES 2333280 T3	18-02-2010
		FR 2913900 A1	26-09-2008
		JP 2008254427 A	23-10-2008
		US 2008232996 A1	25-09-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050465

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08K7/22
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)
C08K

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, PAJ, 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	EP 1 972 419 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 24 septembre 2008 (2008-09-24) revendications	1-14
A	BOSE A ET AL: "Injection molding of an intermetallic matrix composite", MODERN DEVELOPMENT IN POWDER METALLURGY, PLENUM PRESS, NEW YORK, NY, US, vol. 18, 1 janvier 1988 (1988-01-01), pages 299-314, XP009154326, ISSN: 0097-2223 le document en entier	1-14



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

30 avril 2012

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/05/2012

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

Devriese, Karel

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050465

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1972419	A1	24-09-2008	AT 446831 T 15-11-2009
			EP 1972419 A1 24-09-2008
			ES 2333280 T3 18-02-2010
			FR 2913900 A1 26-09-2008
			JP 2008254427 A 23-10-2008
			US 2008232996 A1 25-09-2008
