

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 101 635**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **19 11146**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 77/00** (2019.12), C 08 L 77/12, 91/00, 23/00,
C 08 K 3/36, C 08 J 3/12, B 33 Y 70/00, 80/00, B 29 C 64/153

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 **Date de dépôt** : 08.10.19.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 09.04.21 Bulletin 21/14.

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)** : MORFIN Alexis et DURAND Jean-Charles.

⑦3 **Titulaire(s)** : ARKEMA FRANCE Société Anonyme.

⑦4 **Mandataire(s)** : ARKEMA FRANCE.

⑤4 **Composition de polymère thermoplastique pour construction d'articles 3D.**

⑤7 L'invention concerne une composition pour la construction d'un article tridimensionnel couche par couche, par frittage de la composition provoqué par un rayonnement électromagnétique, la composition comprenant une poudre de polymère thermoplastique semi-cristallin et au moins une cire, la cire ayant un point de goutte supérieur à la température de cristallisation du polymère thermoplastique semi-cristallin, ladite composition comprenant en outre optionnellement un agent d'écoulement.

L'invention concerne également un procédé de préparation de ladite composition ainsi que son utilisation pour la construction d'un article tridimensionnel couche-par-couche.

FR 3 101 635 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition de polymère thermoplastique pour construction d'articles 3D

DOMAINE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention concerne une composition pour la fabrication d'article tridimensionnel (3D) couche par couche, par frittage, provoqué par un rayonnement électromagnétique. Plus particulièrement, la présente invention concerne une composition comprenant une poudre de polymère thermoplastique semi-cristallin et une cire, et son procédé de préparation. L'invention concerne également l'utilisation de cette composition et les articles fabriqués à partir de celle-ci.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

[0002] La construction d'articles 3D est souvent utilisée pour produire des prototypes, des modèles de pièces (« rapid prototyping ») ou pour produire des pièces finies en petites séries (« rapid manufacturing »), par exemple dans les domaines : automobile, nautique, aéronautique, aérospatial, médical (prothèses, systèmes auditifs, tissus cellulaires...), le textile, l'habillement, la mode, la décoration, des boîtiers pour l'électronique, la téléphonie, la domotique, l'informatique, l'éclairage, le sport, l'outillage industriel.

[0003] Parmi les techniques de fabrication d'articles 3D, le procédé de fabrication par frittage est particulièrement intéressant. Selon ce procédé, une couche de poudre de polymère est sélectivement et brièvement irradiée dans une chambre par rayonnement électromagnétique (par exemple faisceau laser, rayonnement infrarouge, rayonnement UV), le résultat étant que les particules de poudre impactées par le rayonnement fondent. Les particules fondues coalescent et se solidifient pour conduire à la formation d'une masse solide. Ce procédé peut produire, de manière simple, des articles 3D par l'irradiation répétée d'une succession de couches de poudre fraîchement appliquées.

[0004] La qualité des pièces fabriquées ainsi que leurs propriétés mécaniques dépendent des caractéristiques de la poudre de polymère. Les polymères thermoplastiques sont appréciés pour être utilisés pour les applications contraignantes en température et/ou en mécaniques, voire chimiques. Les polymères thermoplastiques élastomères s'avèrent particulièrement intéressants : ils combinent dans un même polymère des propriétés mécaniques à une très bonne résistance au vieillissement thermique ou sous UV, ainsi qu'une faible densité, qui permettent ainsi l'élaboration de pièces légères et souples.

[0005] Cependant, ces poudres de polymère thermoplastique doivent être adaptées pour être mises en œuvre dans les dispositifs de frittage.

- [0006] Par exemple, la poudre doit pouvoir être convoyée et former un lit uniforme, sans s'agglomérer ni former d'amas ou de crevasses.
- [0007] L'ajout d'un additif tel qu'un agent d'écoulement peut améliorer dans une certaine mesure les propriétés d'écoulement.
- [0008] Pour réaliser un frittage, il est connu de maintenir le lit de poudre à une température comprise dans une fenêtre de travail, comprise entre la température de cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f) de la poudre pour assurer une bonne cohésion entre les couches de l'objet en cours de fabrication et éviter les phénomènes de déformation. Il est donc préférable d'utiliser un polymère dont l'écart entre la T_f et la T_c est le plus grand possible, pour élargir la fenêtre de travail, et ainsi rendre sa mise en œuvre dans un procédé de frittage plus aisé.
- [0009] Par « fenêtre de travail » on entend la plage de température du lit de poudre à laquelle le frittage est effectivement possible.
- [0010] Cependant, il a été observé que pour certaines compositions de poudre à base de polymère thermoplastique semi-cristallin, le frittage n'est pas toujours possible même si l'écart T_f - T_c du polymère est suffisamment grand. La fenêtre de travail peut être étroite (*e.g.* inférieure à 5°C) ou inexistante.
- [0011] Il existe donc un besoin de fournir une composition à base de poudre de polymère thermoplastique, notamment de polymère thermoplastique élastomère, qui permet de fabriquer des articles de bonne qualité, ayant des bonnes propriétés mécaniques et des dimensions et des contours précis et bien définis, notamment en permettant de travailler avec une fenêtre de travail plus large, et de mettre en œuvre le procédé de manière plus aisée.
- [0012] Par ailleurs, on a observé des problèmes de cohésion du lit de poudre pendant le frittage. Plus spécifiquement, les pièces en cours de fabrication peuvent s'enfoncer à l'intérieur du lit de poudre et remonter sur ses bords, ce qui empêche l'achèvement de leur fabrication.
- [0013] On cherche donc à fournir une composition de poudre qui permet de renforcer la cohésion du lit pour éviter l'enfoncement des pièces dans le lit de poudre lors du frittage.
- [0014] Il existe également un besoin de fournir une telle composition de poudre de polymère thermoplastique ayant une bonne recyclabilité.
- [0015] La présente invention permet de répondre aux besoins exprimés ci-dessus.

Résumé de l'invention

- [0016] Selon un premier aspect, la présente invention concerne une composition pour la construction d'un article tridimensionnel (3D) couche par couche, par frittage de la composition, provoqué par un rayonnement électromagnétique, la composition

comprenant :

- une poudre de polymère thermoplastique semi-cristallin ;
- une cire, la cire ayant un point de goutte supérieur à la température de cristallisation (T_c) du polymère thermoplastique semi-cristallin ;
- et optionnellement un agent d'écoulement.

[0017] Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, le polymère thermoplastique semi-cristallin (TP sc) est un élastomère.

[0018] La composition de la présente invention permet de construire des articles 3D présentant une bonne définition et une homogénéité sur l'ensemble de la pièce concernant ses propriétés physiques, mécaniques voire chimiques.

[0019] Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère TP sc est choisi parmi :

- un polyamide,
- un homopolymère ou copolymère de fluorure de vinylidène (PVDF),
- un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers (PEBA),
- un polyuréthane thermoplastique (TPU),
- un copolymère à blocs polyesters et à blocs polyéthers (COPE), et
- leurs mélanges.

[0020] De préférence, le polymère TP sc est un élastomère, choisi parmi :

- un PEBA,
- un TPU,
- un COPE, et
- leurs mélanges.

[0021] La cire peut être notamment choisie parmi les cires de polyoléfines, les cires d'origine végétales ou animales ainsi que leurs mélanges, par exemple, la cire peut être choisie parmi les cires de polyéthylène et de polypropylène, les cires de polytétrafluoroéthylène, les cires de cétones, les cires d'acide, les cires d'acide partiellement estérifié, les cires d'anhydride d'acide, les cires d'ester, les cires d'aldéhydes, les cires d'amides, leurs dérivés ainsi que leurs mélanges.

[0022] L'invention concerne également un procédé de préparation de la composition décrite ci-dessus comprenant :

- la fourniture d'un polymère TP sc, de préférence sous forme de poudre, et
- la mise en contact du polymère TP sc avec une cire et optionnellement l'agent d'écoulement.

[0023] Selon un mode de réalisation, la mise en contact du polymère TP sc avec la cire est effectuée en mélangeant à sec.

[0024] Selon un mode de réalisation, la mise en contact du polymère TP sc avec la cire est effectuée :

- en dissolvant la cire dans un solvant approprié pour former une solution de cire ;

- en mélangeant ladite solution de cire avec le polymère TP sc pour former une dispersion ; et
- en retirant le solvant de ladite dispersion, par exemple par évaporation, pour obtenir le polymère TP sc enrobé de cire.

- [0025] L'invention concerne également l'utilisation de la composition décrite ci-dessus, pour la construction d'un article 3D couche-par-couche, par frittage de la composition provoqué par un rayonnement électromagnétique, de préférence par un rayonnement laser.
- [0026] L'invention concerne également un article 3D fabriqué à partir de la composition décrite ci-dessus, de préférence par construction couche-par-couche par frittage provoqué par un rayonnement électromagnétique, de préférence par un rayonnement laser.
- [0027] Dans le cadre de la présente invention, il a été observé que l'utilisation de la cire dans la composition augmente la largeur de la fenêtre de travail par rapport à la même composition sans cire et permet ainsi de réaliser une fabrication par frittage avec un large choix de compositions à base de polymère TP sc, même ceux avec une fenêtre de travail étroite ou inexistante.
- [0028] Ceci est particulièrement intéressant dans le cas où la composition comprend en outre un agent d'écoulement.
- [0029] Par ailleurs, il a été observé que l'utilisation de la cire permet d'augmenter la cohésion du lit de poudre lors de frittage, et ainsi d'éviter que les pièces fabriquées s'enfoncent à l'intérieur du lit de poudre et se déforment. Ceci constitue un autre avantage de la présente invention.
- [0030] Ainsi, selon un autre aspect, l'invention concerne l'utilisation d'une cire pour augmenter la cohésion du lit de poudre de polymère TP sc dans un procédé de frittage par un rayonnement électromagnétique, de préférence par un rayonnement laser.
- [0031] La composition selon l'invention présente en outre une bonne recyclabilité.
- [0032] Sans vouloir être lié à une théorie particulière, il semble que la cire, à la température du lit de poudre, adhère aux particules de polymère, ce qui permet l'augmentation de la cohésion du lit de poudre ; une fois le frittage effectué, et lorsque la température du lit de poudre diminue, la cire se rigidifie et se décolle des particules de polymère non frittées, ce qui permet de les recycler et de les réutiliser.
- [0033] Selon un aspect, l'invention concerne l'utilisation d'une cire particulière dans une composition de poudre à base de polymère TP sc pour améliorer la recyclabilité des poudres dans une construction des articles 3D par frittage.
- [0034] Selon un autre aspect, l'invention concerne un procédé de construction d'articles par frittage utilisant une composition telle que décrite ci-dessus où le procédé comprend une étape de recyclage des poudres non-frittées.

- [0035] Selon un mode de réalisation, la composition est réutilisée dans plusieurs constructions successives.
- [0036] Selon encore un autre aspect, l'invention concerne l'article 3D obtenu à partir d'une composition comprenant des poudres de polymère TP sc recyclées.

Polymère thermoplastique semi-cristallin

- [0037] Le polymère thermoplastique selon l'invention est semi-cristallin. Par « polymère thermoplastique semi-cristallin », on entend un polymère thermoplastique qui présente :
- une température de cristallisation (T_c) déterminée selon la norme ISO 11357-3 :2013, lors de l'étape de refroidissement à une vitesse de 20K/min en DSC (calorimétrie différentielle à balayage ou « differential scanning calorimetry ») ;
 - une température de fusion (T_f) déterminée selon la norme ISO 11357-3:2013 lors de l'étape de chauffe à une vitesse de 20 K/min en DSC ; et
 - et une enthalpie de fusion (ΔH_f) déterminée selon la norme ISO 11357-3 : 2013 lors de l'étape de chauffe à une vitesse de 20 K/min en DSC, qui est supérieure à 5 J/g, de préférence supérieure à 10 J/g, par exemple supérieure à 20 J/g et est généralement inférieure à 200 J/g, de préférence inférieure à 150 J/g, par exemple inférieure à 100 J/g, ou inférieure à 50 J/g.
- [0038] Le polymère thermoplastique semi-cristallin de l'invention peut avoir une T_f de 100 à 300°C, et de préférence de 120 à 200°C. Cette T_f correspond à la première chauffe.
- [0039] Le polymère TP sc peut avoir une T_c de 40 à 250°C, et de préférence de 45 à 200°C, par exemple de 45 à 150°C.
- [0040] Typiquement, les T_f et T_c sont déterminées directement à partir de la poudre de TP sc.
- [0041] Lorsqu'il s'agit d'un mélange de polymères, nous considérons comme T_f , la T_f la plus basse dans le mélange de polymères, et comme T_c , la T_c la plus élevée dans le mélange de polymères.
- [0042] L'écart entre la T_c et la T_f du polymère TP sc est de préférence supérieur ou égal à 20°C, de préférence supérieur ou égal à 30°C, de préférence encore supérieur ou égal à 40°C, ou à 50°C, ou à 60°C, ou à 70°C, ou à 80°C.
- [0043] Le polymère TP sc de l'invention peut notamment être choisi parmi les polyamides, PVDF, PEBA, TPU, COPE et leurs mélanges.
- ### **Polyamide**
- [0044] Selon un mode de réalisation, le polymère thermoplastique semi-cristallin est un polyamide semi-cristallin (PA sc). Il peut s'agir d'un homopolyamide ou d'un copolyamide, ou encore d'un mélange de ceux-ci.
- [0045] Ainsi, le polyamide selon l'invention peut être obtenu par la polymérisation d'un

monomère (homopolyamide) ou d'au moins deux monomères différents (copolyamide) choisis parmi :

- les monomères de type aminoacides ou acides aminocarboxyliques, et de préférence les acides α,ω -aminocarboxyliques ;
- les monomères de type lactames ayant de 3 à 18 atomes de carbone sur le cycle principal et pouvant être substitués ;
- les monomères de type « *diamine.diacide* » issus de la réaction entre une diamine aliphatique ayant de 4 à 36 atomes de carbone, de préférence de 4 à 18 atomes de carbone et un diacide carboxylique ayant de 4 à 36 atomes de carbone, de préférence de 4 à 18 atomes de carbone ; et
- leurs mélanges, avec des monomères à nombre de carbone différent dans le cas de mélanges entre un monomère de type aminoacide et un monomère de type lactame.

[0046] Le terme « *monomère* » dans la présente description doit être pris au sens d'« *unité répétitive* ». En effet, le cas où une unité répétitive du polyamide (PA) est constituée de l'association d'un diacide avec une diamine est particulier. On considère que c'est l'association d'une diamine et d'un diacide, c'est-à-dire le couple diamine.diacide (en quantité équimolaire), qui correspond au monomère. Cela s'explique par le fait qu'individuellement, le diacide ou la diamine n'est qu'une unité structurale, qui ne suffit pas à elle seule à polymériser.

[0047] Concernant les monomères de type aminoacides, à titre d'exemples d' α,ω -aminoacides, on peut citer ceux ayant de 4 à 18 atomes de carbone, tels que les acides aminocaproïque, 7-aminoheptanoïque, 11-aminoundécanoïque, N-heptyl-11-aminoundécanoïque et 12-aminododécanoïque.

[0048] Concernant les monomères de type lactames, à titre d'exemples, on peut citer ceux ayant de 3 à 18 atomes de carbone sur le cycle principal et pouvant être substitués. On peut citer par exemple le β,β -diméthylpropiolactame, le α,α -diméthylpropiolactame, l'amylo lactame, le caprolactame aussi appelé lactame 6, le capryllactame aussi appelé lactame 8, l'oenantholactame et le lauryllactame aussi appelé lactame 12.

[0049] Concernant les monomères de type « *diamine.diacide* » :

[0050] A titre d'exemples d'acide dicarboxylique, on peut citer les acides ayant de 4 à 36 atomes de carbone. On peut citer par exemple, l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide isophtalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphtalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide sulphisophtalique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés) et l'acide dodécanedioïque $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$, et l'acide tétradécanedioïque.

[0051] On entend plus particulièrement par dimères d'acides gras ou acides gras dimérisés, le produit de la réaction de dimérisation d'acides gras (contenant généralement 18

atomes de carbone, souvent un mélange d'acide oléique et/ou linoléique). Il s'agit de préférence d'un mélange comprenant de 0 à 15 % de monoacides en C18, de 60 à 99 % de diacides en C36, et de 0,2 à 35 % de triacides ou polyacides en C54 ou plus.

- [0052] A titre d'exemple de diamine, on peut citer les diamines aliphatiques ayant de 4 à 36 atomes, de préférence de 4 à 18 atomes, pouvant être aryliques et/ou cycliques saturées. A titre d'exemples on peut citer l'hexaméthylènediamine, la pipérazine (abrégée « Pip »), l'aminoéthylènepiperazine, la tétraméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la décaméthylène diamine, la dodécaméthylène diamine, le 1,5 diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, les polyols diamine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyl pentaméthylènediamine (MPMD), la bis(aminocyclohexyl) méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM), le p-bis(aminocyclohexyl)-méthane couramment dénommé « PACM », la méthaxylyènediamine, et le bis-p aminocyclohexylméthane.
- [0053] A titre d'exemples de diamines.diacides, on peut citer plus particulièrement ceux résultant de la condensation de la 1,6-hexaméthylènediamine avec un diacide carboxylique ayant de 6 à 36 atomes de carbone et ceux résultant de la condensation de la 1,10-décaméthylènediamine avec un diacide ayant de 6 à 36 atomes de carbone.
- [0054] A titre d'exemples de monomères de type « *diamine.diacide* », on peut citer notamment les monomères : 66, 610, 611, 612, 614, 618. On peut citer les monomères résultant de la condensation de la décanediamine avec un diacide en C6 à C36, notamment les monomères : 1010, 1012, 1014, 1018. Dans la notation numérale XY, X représente le nombre d'atomes de carbone issu des résidus de diamine, et Y représente le nombre d'atomes de carbone issu des résidus de diacide, de façon conventionnelle.
- [0055] Le homopolyamide est typiquement un homopolyamide aliphatique, de préférence un homopolyamide aliphatique linéaire.
- [0056] Le copolyamide peut être aliphatique, aromatique ou semi-aromatique.
- [0057] Selon un mode de réalisation, le PA sc est un copolyamide semi-aromatique, par exemple de formule X/YAr, tel que décrit dans EP1505099, notamment de formule A/XT dans laquelle A est choisi parmi un motif obtenu à partir d'un aminoacide, un motif obtenu à partir d'un lactame et un motif répondant à la formule (diamine.diacide).
- [0058] A titre d'exemples de (co)polyamides, on peut citer : PA 410, PA 4T, PA 66, PA 46, PA 610, PA 612, PA 11, PA 12, PA 910, PA 912, PA 913, PA 914, PA 915, PA 916, PA 918, PA 936, PA 1010, PA 1012, PA 1013, PA 1014, PA 1210, PA 1212, PA 1213, PA 1214, PA 614, PA 613, PA 615, PA 616, PA 618, PA MXD6, PA MXD10, PA 12T, PA 10T, PA 9T, PA 18T, PA 6T/66, PA 66/6T/6I, PA 6/6T. XT désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation d'une diamine en Cx et de l'acide téréphtalique, avec x représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine en Cx, x

étant compris entre 6 et 36, avantageusement entre 9 et 18, notamment un polyamide de formule A/6T, A/9T, A/10T ou A/11T, A étant tel que défini ci-dessus, en particulier un polyamide choisi parmi MPMDT/6T, /10T, 5T/10T, 11/BACT, 11/6T/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T, BACT/10T, BACT/6T, BACT/10T/6T, 11/BACT/6T, 11/MPMDT/6T, 11/MPMDT/10T, 11/BACT/10T, 11/MXDT/10T, et 11/5T/10T, T correspondant à l'acide téréphtalique, MXD correspondant à la m-xylylène diamine, MPMD correspondant à la méthylpentaméthylène diamine, et BAC correspondant au bis(aminométhyl)cyclohexane.

- [0059] Selon un mode de réalisation préférentiel, le polyamide est choisi parmi le polyamide (PA) 11, le PA 12 ou le PA 6.
- [0060] Le homopolyamide ou le copolyamide dans le cadre de l'invention est un polymère TP sc ayant une Tc, une Tf et une ΔH_f telles que définies ci-dessus.

Polymère de fluorure de vinylidène (PVDF)

- [0061] Selon un mode de réalisation, le polymère thermoplastique semi-cristallin est un PVDF.
- [0062] Le PVDF peut être un homopolymère ou un copolymère.
- [0063] Le terme « copolymère » désignant ici de manière générique les polymères obtenus par polymérisation du VDF avec au moins un autre comonomère, i.e. des polymères ayant des unités de répétition issues du VDF et d'au moins un autre comonomère. De préférence, il s'agit d'un copolymère au sens strict, c'est-à-dire ayant des unités de répétition issues du VDF et d'un seul autre comonomère.
- [0064] De préférence le comonomère (ou les comonomères) est un alcène halogéné, et de préférence encore un alcène fluoré. On peut citer notamment les propènes ou éthylènes halogénés, et plus particulièrement le fluoroéthylène (ou fluorure de vinyle), les chlorofluoroéthylènes (1-chloro-1-fluoroéthylène et 1-chloro-2-fluoroéthylène), le trifluoroéthylène, les chlorodifluoroéthylènes (notamment 1-chloro-2,2-difluoroéthylène), le 1-bromo-2,2-difluoroéthylène, le bromotrifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, les trifluoropropènes (notamment le 3,3,3-trifluoropropène), les tétrafluoropropènes (notamment le 2,3,3,3-tétrafluoropropène), les chlorotrifluoropropènes (notamment le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène), les pentafluoropropènes (notamment le 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ou le 1,2,3,3,3-pentafluoropropène) et l'hexafluoropropène appelé aussi hexafluoropropylène. Il peut également s'agir d'un perfluoroalkylvinyléther, de formule générale $R_f-O-CF-CF_2$, R_f étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4. Des exemples préférés sont le PPVE (perfluoropropylvinyléther) et le PMVE (perfluorométhylvinyléther).
- [0065] Le PVDF peut être obtenu par des méthodes de polymérisation connues comme la polymérisation en solution, en émulsion ou en suspension. Selon un mode de réalisation, il est préparé par un procédé de polymérisation en émulsion en l'absence

d'agent tensioactif fluoré.

- [0066] Le PVDF, lorsqu'il s'agit d'un copolymère, peut être homogène ou hétérogène, et de préférence homogène. Un copolymère homogène présente une structure de chaînes uniforme, la répartition statistique des comonomères ne variant pas entre les chaînes polymères. Dans un copolymère hétérogène, les chaînes polymères présentent une distribution en teneur moyenne en comonomères de type multimodale ou étalée : il comprend donc des chaînes polymères riches en un comonomère et des chaînes polymères pauvres en ledit comonomère. Un exemple de PVDF hétérogène figure dans le document WO 2007/080338.
- [0067] Un copolymère homogène peut être préparé par un procédé en une seule étape, dans lequel les comonomères sont injectés progressivement en conservant un rapport massique entre eux constant.
- [0068] Selon un mode de réalisation préférentiel, le polymère est un polymère TP sc élastomère choisi parmi un copolymère PEBA, un TPU, un COPE.
- [0069] De préférence, le thermoplastique élastomère présente une dureté instantanée inférieure ou égale à 40 Shore D, de préférence encore inférieure ou égale à 35 Shore D. Les mesures de dureté peuvent être effectuées selon la norme ISO 868 : 2003.
- [0070] **Copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers (PEBA)**
- [0071] Selon un mode de réalisation, le polymère thermoplastique semi-cristallin est un copolymère « PEBA », il peut s'agir de préférence, d'un copolymère linéaire (non réticulé).
- [0072] Les PEBA résultent de la polycondensation de blocs polyamides à extrémités réactives avec des blocs polyéthers à extrémités réactives, telle que, entre autres la polycondensation :
- 1) de blocs polyamides à bouts de chaîne diamines avec des blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques ;
 - 2) de blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines, obtenues par exemple par cyanoéthylation et hydrogénation de blocs polyoxyalkylène α,ω -dihydroxylées aliphatiques appelés polyétherdiols ;
 - 3) de blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides.
- [0073] Les blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne. Les blocs polyamides à bouts de chaînes diamines proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'une diamine limiteur de chaîne.
- [0074] On peut utiliser avantageusement trois types de blocs polyamides.

- [0075] Selon un premier type, les blocs polyamides proviennent de la condensation d'un diacide carboxylique, en particulier ceux ayant de 4 à 20 atomes de carbone, de préférence ceux ayant de 6 à 18 atomes de carbone, et d'une diamine aliphatique ou aromatique, en particulier celles ayant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence celles ayant de 6 à 14 atomes de carbone.
- [0076] A titre d'exemples d'acides dicarboxyliques, on peut citer, les acides butanedioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, octadécanedicarboxylique et les acides téréphtalique et isophtalique, mais aussi les acides gras dimérisés.
- [0077] A titre d'exemples de diamines, on peut citer la tétraméthylène diamine, l'hexaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylène diamine.
- [0078] Avantagement, des blocs polyamides PA 412, PA 414, PA 418, PA 610, PA 612, PA 614, PA 618, PA 912, PA 1010, PA 1012, PA 1014 et PA 1018 sont utilisés.
- [0079] Dans la notation PA XY, X représente le nombre d'atomes de carbone issu des résidus de diamine, et Y représente le nombre d'atomes de carbone issu des résidus de diacide, de façon conventionnelle.
- [0080] Selon un deuxième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'un ou plusieurs acides α,ω -aminocarboxyliques et/ou d'un ou plusieurs lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone. A titre d'exemples de lactames, on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame. A titre d'exemples d'acide α,ω -aminocarboxylique, on peut citer les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque.
- [0081] Avantagement les blocs polyamides du deuxième type sont des blocs de PA 11 (polyundécanamide), de PA 12 (polydodécanamide) ou de PA 6 (polycaprolactame). Dans la notation PA X, X représente le nombre d'atomes de carbone issus des résidus d'acide amino.
- [0082] La condensation selon ce type peut être réalisée en présence d'un limiteur de chaîne, par exemple, un diacide carboxylique ayant de 4 à 12 atomes de carbone ou d'une diamine.
- [0083] Selon un troisième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide α,ω -aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique.
- [0084] Dans ce cas, on prépare les blocs polyamide PA par polycondensation :
- de la ou des diamines aliphatiques linéaires ou aromatiques ayant X atomes de carbone ;
 - du ou des diacides carboxyliques ayant Y atomes de carbone ; et
 - du ou des comonomères {Z}, choisis parmi les lactames et les acides

α,ω -aminocarboxyliques ayant Z atomes de carbone et les mélanges équimolaires d'au moins une diamine ayant X1 atomes de carbone et d'au moins un diacide carboxylique ayant Y1 atomes de carbones, (X1, Y1) étant différent de (X, Y),

- ledit ou lesdits comonomères {Z} étant introduits dans une proportion pondérale allant avantageusement jusqu'à 50%, de préférence jusqu'à 20%, encore plus avantageusement jusqu'à 10% par rapport à l'ensemble des monomères précurseurs de polyamide ;

- en présence d'un limiteur de chaîne choisi parmi les diacides carboxyliques.

[0085] Avantageusement, on utilise comme limiteur de chaîne le diacide carboxylique ayant Y atomes de carbone, que l'on introduit en excès par rapport à la stœchiométrie de la ou des diamines.

[0086] Selon une variante de ce troisième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins deux acides α,ω -aminocarboxyliques ou d'au moins deux lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou d'un lactame et d'un acide aminocarboxylique n'ayant pas le même nombre d'atomes de carbone en présence éventuelle d'un limiteur de chaîne.

[0087] A titre d'exemples d'acide α,ω -aminocarboxylique aliphatique, on peut citer les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque.

[0088] A titre d'exemples de lactame, on peut citer le caprolactame, l'oënantholactame et le lauryllactame.

[0089] A titre d'exemples de diamines aliphatiques, on peut citer l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine et la triméthylhexaméthylène diamine.

[0090] A titre d'exemples de diacides aliphatiques, on peut citer les acides butane-dioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécane-dicarboxylique, les acides gras dimérisés. Ces acides gras dimérisés ont de préférence une teneur en dimère d'au moins 98% ; de préférence ils sont hydrogénés ; il s'agit par exemple des produits commercialisés sous la marque "PRIPOL®" par la société "CRODA", ou sous la marque EMPOL® par la société BASF, ou sous la marque Radiacid® par la société OLEON, et des polyoxyalkylènes α,ω -diacides.

[0091] A titre d'exemples de diacides aromatiques, on peut citer les acides téréphtalique (T) et isophtalique (I).

[0092] A titre d'exemples de blocs polyamides du troisième type, on peut citer les suivants :
 - le PA 66/6, où 66 désigne des motifs hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique et 6 désigne des motifs résultant de la condensation du caprolactame ;
 - le PA 66/610/11/12, où 66 désigne l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique, 610 désigne l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide sébacique, 11 désigne des motifs résultant de la condensation de l'acide aminoundécanoïque et 12

désigne des motifs résultant de la condensation du lauryllactame.

- [0093] Les notations PA X/Y, PA X/Y/Z, etc. se rapportent à des copolyamides dans lesquels X, Y, Z, etc. représentent des unités homopolyamides telles que décrites ci-dessus.
- [0094] Avantagement, les blocs polyamides du copolymère utilisé dans l'invention comprennent des blocs de polyamide PA 6, PA 11, PA 12, PA 54, PA 59, PA 510, PA 512, PA 513, PA 514, PA 516, PA 518, PA 536, PA 64, PA 69, PA 610, PA 612, PA 613, PA 614, PA 616, PA 618, PA 636, PA 104, PA 109, PA 1010, PA 1012, PA 1013, PA 1014, PA 1016, PA 1018, PA 1036, PA 10T, PA 124, PA 129, PA 1210, PA 1212, PA 1213, PA 1214, PA 1216, PA 1218, PA 1236, PA 12T, ou des mélanges ou copolymères de ceux-ci ; et de préférence comprennent des blocs de polyamide PA 6, PA 11, PA 12, PA 610, PA 1010, PA 1012, ou des mélanges ou copolymères de ceux-ci.
- [0095] Les blocs polyéthers sont constitués de motifs d'oxyde d'alkylène.
- [0096] Les blocs polyéthers peuvent notamment être des blocs issus de PEG (polyéthylène glycol) c'est à dire constitués de motifs oxyde d'éthylène, et/ou des blocs issus de PPG (propylène glycol) c'est à dire constitués de motifs oxyde de propylène, et/ou des blocs issus de PO3G (polytriméthylène glycol) c'est-à-dire constitués de motifs polytriméthylène ether de glycol, et/ou des blocs issus de PTMG c'est à dire constitués de motifs tetraméthylène de glycol appelés aussi polytétrahydrofurane. Les copolymères PEBA peuvent comprendre dans leur chaîne plusieurs types de polyéthers, les copolyéthers pouvant être à blocs ou statistiques.
- [0097] On peut également utiliser des blocs obtenus par oxyéthylation de bisphénols, tels que par exemple le bisphénol A. Ces derniers produits sont décrits notamment dans le document EP 613919.
- [0098] Les blocs polyéthers peuvent aussi être constitués d'amines primaires éthoxylées. A titre d'exemple d'amines primaires éthoxylées on peut citer les produits de formule :
- [0099] [Chem.1]
- $$\begin{array}{c}
 \text{H} \text{---} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m \text{---} \text{N} \text{---} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{---} \text{H} \\
 | \\
 (\text{CH}_2)_x \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$
- [0100] dans laquelle m et n sont des entiers compris entre 1 et 20 et x un entier compris entre 8 et 18. Ces produits sont par exemple disponibles dans le commerce sous la marque NORAMOX® de la société CECA et sous la marque GENAMIN® de la société CLARIANT.
- [0101] Les blocs polyéthers peuvent comprendre des blocs polyoxyalkylènes à bouts de

chaînes NH₂, de tels blocs pouvant être obtenus par cyanoacétylation de blocs polyoxy-alkylène α,ω -dihydroxylés aliphatiques appelées polyétherdiols. Plus particulièrement, les produits commerciaux Jeffamine ou Elastamine peuvent être utilisés (par exemple Jeffamine® D400, D2000, ED 2003, XTJ 542, produits commerciaux de la société Huntsman, également décrits dans les documents JP 2004346274, JP 2004352794 et EP 1482011).

- [0102] Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit aminés pour être transformés en polyéthers diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques.
- [0103] Une méthode générale de préparation en deux étapes des copolymères PEBA ayant des liaisons esters entre les blocs PA et les blocs PE est connue et est décrite, par exemple, dans le document FR 2846332. Une méthode générale de préparation des copolymères PEBA ayant des liaisons amides entre les blocs PA et les blocs PE est connue et décrite, par exemple, dans le document EP 1482011. Les blocs polyéthers peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne diacide pour préparer les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique (procédé en une étape).
- [0104] Bien entendu, la désignation PEBA dans la présente description de l'invention se rapporte aussi bien aux PEBAX® commercialisés par Arkema, aux Vestamid® commercialisés par Evonik®, aux Grilamid® commercialisés par EMS, qu'aux Pelestat® type PEBA commercialisés par Sanyo ou à tout autre PEBA d'autres fournisseurs.
- [0105] Si les copolymères à blocs décrits ci-dessus comprennent généralement au moins un bloc polyamide et au moins un bloc polyéther, la présente invention couvre également tous les copolymères comprenant deux, trois, quatre (voire plus) blocs différents choisis parmi ceux décrits dans la présente description, dès lors que ces blocs comportent au moins des blocs polyamides et polyéthers.
- [0106] Par exemple, le copolymère selon l'invention peut comprendre un copolymère segmenté à blocs comprenant trois types de blocs différents (ou « tribloc »), qui résulte de la condensation de plusieurs des blocs décrits ci-dessus. Ledit tribloc est de préférence choisi parmi les copolyétheresteramides et les copolyétheramideuréthanes.
- [0107] Des copolymères PEBA particulièrement préférés dans le cadre de l'invention sont les copolymères comportant des blocs : PA 11 et issus de PEG ; PA 11 et issus de PTMG ; PA 12 et issus de PEG ; PA 12 et issus de PTMG ; PA 1010 et issus de PEG ; PA 1010 et issus de PTMG ; PA 610 et issus de PTMG ; PA 610 et issus de PEG ; PA 6 et issus de PEG ; PA 6 et issus de PTMG.
- [0108] La masse molaire moyenne en nombre des blocs polyamides dans le copolymère PEBA vaut de préférence de 100 à 20000 g/mol, plus préférentiellement de 200 à 10000 g/mol, encore plus préférentiellement de 200 à 2000 g/mol. Dans des modes de

réalisations, la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyamides dans le copolymère PEBA vaut de 100 à 200 g/mol, ou de 200 à 500 g/mol, ou de 500 à 1000 g/mol, ou de 1000 à 1500 g/mol, ou de 1500 à 2000 g/mol, ou de 2000 à 2500 g/mol, ou de 2500 à 3000 g/mol, ou de 3000 à 3500 g/mol, ou de 3500 à 4000 g/mol, ou de 4000 à 5000 g/mol, ou de 5000 à 6000 g/mol, ou de 6000 à 7000 g/mol, ou de 7000 à 8000 g/mol, ou de 8000 à 9000 g/mol, ou de 9000 à 10000 g/mol, ou de 10000 à 11000 g/mol, ou de 11000 à 12000 g/mol, ou de 12000 à 13000 g/mol, ou de 13000 à 14000 g/mol, ou de 14000 à 15000 g/mol, ou de 15000 à 16000 g/mol, ou de 16000 à 17000 g/mol, ou de 17000 à 18000 g/mol, ou de 18000 à 19000 g/mol, ou de 19000 à 20000 g/mol.

[0109] La masse molaire moyenne en nombre des blocs polyéthers vaut de préférence de 100 à 6000 g/mol, plus préférentiellement de 200 à 3000 g/mol, encore plus préférentiellement de 800 à 2500 g/mol. Dans des modes de réalisations, la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyéthers vaut de 100 à 200 g/mol, ou de 200 à 500 g/mol, ou de 500 à 800 g/mol, ou de 800 à 1000 g/mol, ou de 1000 à 1500 g/mol, ou de 1500 à 2000 g/mol, ou de 2000 à 2500 g/mol, ou de 2500 à 3000 g/mol, ou de 3000 à 3500 g/mol, ou de 3500 à 4000 g/mol, ou de 4000 à 4500 g/mol, ou de 4500 à 5000 g/mol, ou de 5000 à 5500 g/mol, ou de 5500 à 6000 g/mol.

[0110] La masse molaire moyenne en nombre est fixée par la teneur en limiteur de chaîne. Elle peut être calculée selon la relation :

$$[0111] \quad M_n = n_{\text{monomère}} \times MW_{\text{motif de répétition}} / n_{\text{limiteur de chaîne}} + MW_{\text{limiteur de chaîne}}$$

[0112] Dans cette formule, $n_{\text{monomère}}$ représente le nombre de moles de monomère, $n_{\text{limiteur de chaîne}}$ représente le nombre de moles de limiteur (par exemple diacide) en excès, $MW_{\text{motif de répétition}}$ représente la masse molaire du motif de répétition, et $MW_{\text{limiteur de chaîne}}$ représente la masse molaire du limiteur (par exemple diacide) en excès.

[0113] La masse molaire moyenne en nombre des blocs polyamides et des blocs polyéthers peut être mesurée avant la copolymérisation des blocs par chromatographie sur gel perméable (GPC).

[0114] Le rapport massique des blocs polyamides par rapport aux blocs polyéthers du copolymère PEBA peut notamment valoir de 0,1 à 20. Ce rapport massique peut être calculé en divisant la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyamides par la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyéthers.

[0115] Ainsi, le rapport massique des blocs polyamides par rapport aux blocs polyéthers du copolymère PEBA peut être de 0,1 à 0,2 ; ou de 0,2 à 0,3 ; ou de 0,3 à 0,4 ; ou de 0,4 à 0,5 ; ou de 0,5 à 1 ; ou de 1 à 2 ; ou de 2 à 3 ; ou de 3 à 4 ; ou de 4 à 5 ; ou de 5 à 7 ; ou de 7 à 10 ; ou de 10 à 13 ; ou de 13 à 16 ; ou de 16 à 19 ; ou de 19 à 20.

[0116] Des gammes de 2 à 19, et plus spécifiquement de 4 à 10, sont particulièrement préférées.

[0117] **Copolymère à blocs polyesters et à blocs polyéthers (COPE)**

[0118] Selon un mode de réalisation, le polymère TP sc est un COPE, aussi appelé copoly-étherester.

[0119] Les COPE selon l'invention incluent donc tout polymère thermoplastique élastomère comprenant au moins un bloc polyéther (PE), et au moins un bloc polyester PES (homopolymère ou copolyester).

[0120] Les COPE comprennent des blocs PE souples issus de polyétherdiols et des blocs polyesters rigides qui résultent de la réaction d'au moins un diacide carboxylique avec au moins un motif diol court allongeur de chaîne. Les blocs PES et les blocs PE sont reliés par des liaisons esters résultant de la réaction des fonctions acides de l'acide dicarboxylique avec les fonctions OH du polyétherdiol. Le diol court allongeur de chaîne peut être choisi dans le groupe constitué du néopentylglycol, et des glycols aliphatiques de formule $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ dans laquelle n est un entier valant de 2 à 10. L'enchaînement des polyéthers et des diacides forme les blocs souples alors que l'enchaînement du glycol ou du butane diol avec les diacides forme les blocs rigides du copolyétherester. Avantagusement, les diacides sont des acides dicarboxyliques aromatiques ayant de 8 à 14 atomes de carbone. Jusqu'à 50 % en mole de l'acide aromatique dicarboxylique peut être remplacé par au moins un autre acide aromatique dicarboxylique ayant de 8 à 14 atomes de carbone, et/ou jusqu'à 20 % en mole peut être remplacé par un acide aliphatique dicarboxylique ayant de 2 à 14 atomes de carbone. A titre d'exemple d'acides aromatiques dicarboxyliques, on peut citer l'acide téréphtalique, isophtalique, bibenzoïque, naphtalène dicarboxylique, l'acide 4,4'-diphénylédicarboxylique, l'acide bis(p-carboxyphényl) méthane, l'éthylène bis p-benzoïque acide, l'acide 1-4 tétraméthylène bis(p-oxybenzoïque), l'acide éthylène bis (p-oxybenzoïque), l'acide 1,3-triméthylène bis (p-oxybenzoïque). A titre d'exemple de glycols, on peut citer l'éthylène glycol, le 1,3-triméthylène glycol, le 1,4-tétraméthylèneglycol, le 1,6-hexaméthylène glycol, le 1,3 propylène glycol, le 1,8 octaméthylèneglycol, le 1,10-décaméthylène glycol.

[0121] Les COPE sont des copolymères ayant des motifs PE dérivés de polyétherdiols tels que définis précédemment, par exemple le polyéthylène glycol (PEG), le polypropylène glycol (PPG), le polytriméthylène glycol (PO3G) ou le polytétraméthylène glycol (PTMG), et des motifs PES issus de la réaction d'un diacide carboxylique tel que l'acide téréphtalique avec un glycol, éthane diol ou 1,4-butanediol. De tels copoly-étheresters sont décrits dans les brevets EP402883 et EP405227.

Polyuréthane thermoplastique (TPU)

[0122] Selon un mode de réalisation, le polymère thermoplastique semi-cristallin est un TPU, i.e. un copolymère à blocs polyuréthanes (PU) et blocs polyéthers (PE), aussi appelé polyétheruréthane.

- [0123] Les TPU résultent de la condensation de blocs PE souples qui sont des polyétherdiols et de blocs rigides PU. Les blocs PU et les blocs PE sont reliés par des liaisons résultant de la réaction des fonctions isocyanates du polyuréthane avec les fonctions -OH du polyétherdiol.
- [0124] Par PU au sens de l'invention on entend les produits issus de la réaction d'au moins un diisocyanate pouvant être choisi parmi les diisocyanates aromatiques (ex: MDI, TDI) et/ou les diisocyanates aliphatiques (ex: HDI ou hexaméthylènediisocyanate) avec au moins un diol court. Ce diol court allongeur de chaîne peut être choisi parmi les glycols cités plus haut dans la description des copolyétheresters. Les PU entrant dans la composition des copolymères selon l'invention peuvent comprendre tous types de polyols, et en particulier ceux d'origine renouvelable, tels que les polyols issus de l'amidon (érythritol, sorbitol, maltitol, mannitol), les polyols dérivant de sucres tels que la saccharose (isomalt, xylitol), les polyols issus du maïs, du soja, du coton, du colza, du tournesol ou de l'arachide (glycerol, propylène glycol, éthylène glycol, coproduit de réaction de production de biodiésel). A titre d'autres exemples de polyols pouvant entrer dans la composition de ces polyuréthanes, on peut également citer le polyéthylène glycol (PEG), le poly(1,2-propylène glycol) (PPG), le poly(1,3-propylène glycol) (PO3G), le polytétraméthylène glycol (PTMG).
- [0125] Selon un mode de réalisation, le polymère thermoplastique semi-cristallin élastomères peut aussi être choisi parmi les copolymères à blocs styréniques (TPS), les élastomères thermoplastiques de polyoléfines (TPO), les vulcanisats thermoplastiques (TPV). Des exemples de matériaux commerciaux provenant des polymères thermoplastiques élastomères commerciaux sont par exemple les produits CAWITON®, THERMOLAST K®, THERMOLAST M®, Sofprene®, Dryflex® et Laprene® (TPS), les Desmopan® ou Elastollan® (TPU), les Santoprene®, Termoton®, Solprene®, THERMOLAST V®, Vegaprene®, ou Forprene® (TPV), et les For-Tec E® ou Engage. Ninjaflex® (TPO).
- [0126] Selon un mode de réalisation, le polymère thermoplastique semi-cristallin est un polymère choisi parmi les homopolymères et copolymères de polyoxymethylene (POM), le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polytéréphtalate d'éthylène (PET), le polytéréphtalate de butylène (PBT), les polyphthalamides (PPA), et le poly(p-phénylènetéréphtalamide).

Cire

- [0127] La cire utilisée dans l'invention peut être notamment choisie parmi les cires de polyoléfines, les cires d'origine végétales ou animales ainsi que leurs mélanges.
- [0128] La cire telle que précitée est généralement constituée de composés hydrocarbonés comprenant de 10 à 100 atomes de carbone, de préférence de 15 à 60 atomes de carbone.

- [0129] Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, la cire est une cire du type précité fonctionnalisée pouvant comprendre au moins un groupement polaire choisi parmi un ester, un éther, un acide, un anhydride d'acide, un carboxylate, un amide, une amine ou un alcool.
- [0130] Sans vouloir être liée à une théorie particulière, il semble que ces groupements polaires sont susceptibles d'interagir avec le polymère TP sc en créant une liaison faible sur les surfaces de la poudre de polymère TP sc, par exemple, de type hydrogène, Van der Waals ce qui permet d'améliorer la cohésion de la poudre et d'augmenter la dureté de lit de poudre notamment à la température de construction.
- [0131] De préférence, la cire utilisée dans le cadre de l'invention a un indice d'acide allant de 2 à 100, de préférence 3 à 90 mg KOH/g. Lorsqu'on emploie un polymère TP sc du type polyamide ou PEBA dans le cadre de la présente invention, il a été observé que plus l'indice d'acide de la cire est élevé, plus la cohésion du lit de poudre est forte pour les cires ayant des points de goutte similaires.
- [0132] Selon un mode de réalisation, la cire peut être choisie parmi les cires de polyéthylène et de polypropylène, les cires de polytétrafluoroéthylène, les cires de cétones, les cires d'acide, les cires d'acide partiellement estérifiées, les cires d'anhydride d'acide, les cires d'ester, les cires d'aldéhydes, les cires d'amide, leurs dérivés ainsi que leurs mélanges.
- [0133] Les cires peuvent être typiquement mélangées à sec ou à l'état fondu.
- [0134] Les cires de polyoléfines peuvent être des homopolymères d'éthylène et/ou de propylène et/ou de 1-butène. Elles peuvent également être des copolymères d'éthylène et de propylène. Selon un mode de réalisation, les polyoléfines peuvent être des polyoléfines linéaires ou ramifiées ayant de 20 à 200 atomes de carbone, et de préférence de 40 à 100 atomes de carbone. Elles peuvent également être substituées par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques. Des exemples de telles polyoléfines incluent le 1-hexène, le 1-octène ou le 1-octadécène, le styrène. Par exemple, une cire de polyoléfines utilisée dans le cadre de cette invention est la cire « *Crayvallac WNI495* [®] » commercialisée par la société ARKEMA.
- [0135] Selon un mode de réalisation, la cire peut être une cire dérivée de pétrole brut, telle que les paraffines. Les cires de paraffine contiennent essentiellement d'hydrocarbures à chaîne droite et peuvent également contenir des hydrocarbures ramifiés, tels que les isoparaffines et autres matières ramifiées, et des cycloalcanes, tels que les cycloparaffines et autres matières cycliques.
- [0136] Selon un mode de réalisation, les cires de polyoléfines peuvent être fonctionnalisées avec des anhydrides d'acides tel que l'anhydride maléique. Par exemple, une telle cire est la cire « *Ceridust 8020* [®] » commercialisée par la société CLARIANT.
- [0137] Les cires d'amides peuvent être des composés préparés par réaction de l'ammoniac

ou de l'éthylènediamine avec des acides gras saturés et/ou insaturés tels que l'acide stéarique, l'acide gras de suif, l'acide palmitique, l'acide érucique. Les cires d'amides également peuvent inclure des composés amides tels que le N-bromosuccinimide. Par exemple, une telle cire est la cire « *Crayvallac WN1265*® » commercialisée par la société ARKEMA.

- [0138] Selon un mode de réalisation, les cires de polyoléfines peuvent être mélangées avec des cires d'amides. Par exemple, de telles cires sont : la cire « *Crayvallac WN1135*® » commercialisée par la société ARKEMA, la cire « *Ceridust 9615A*® » commercialisée par la société CLARIANT.
- [0139] Selon un mode de réalisation, la cire peut être choisie parmi les dérivés d'acides gras, tels que les sels d'acides gras comprenant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 16 à 60 atomes de carbone, et encore de préférence de 24 à 36 atomes de carbone. De préférence, il s'agit des sels d'acides saturés alcanomonocarboxyliques, de préférence linéaires, tels que l'acide montanique et l'acide stéarique. De préférence encore, il s'agit des sels de calcium et/ou de sodium et/ou de magnésium. Par exemple, de telles cires sont la cire « *Licomont NAV101*® » commercialisée par la société CLARIANT, le stéarate de calcium et/ou de magnésium. Alternativement, les dérivés d'acides gras peuvent comprendre des acides gras partiellement ou totalement estérifiés. De préférence, il s'agit des acides gras comprenant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 16 à 60 atomes de carbone, et encore de préférence de 24 à 36 atomes de carbone. De préférence, il s'agit des acides saturés alcanomonocarboxyliques, de préférence linéaires, tel que l'acide montanique. On peut citer comme exemple de ce type de cire, la cire « *Ceridust 5551*® » commercialisée par la société CLARIANT.
- [0140] Selon un mode de réalisation, la cire peut comprendre des sels d'acides saturés alcanomonocarboxyliques de calcium et/ou de sodium et/ou de magnésium. Selon un mode de réalisation, la cire ne comprend pas ces sels.
- [0141] Les cires végétales peuvent comprendre par exemple les dérivés de l'huile de ricin, fonctionnalisés ou non. Comme cire dérivée de l'huile de ricin on peut citer la cire « *Crayvallac PC*® » commercialisée par la société ARKEMA, et la cire « *Jagrowax 100*® » commercialisée par la société Jayant Agro-Organics.
- [0142] Selon l'invention, la cire a un point de goutte supérieur à la température de cristallisation (T_c) du polymère TP sc.
- [0143] On entend par « *point de goutte* » la température à laquelle la cire passe d'un état semi-solide à l'état liquide dans des conditions de test spécifiques. Le point de goutte est mesuré selon la norme ASTM D 3954 – 1994 (2004).
- [0144] De préférence, la cire selon l'invention peut avoir un point de goutte supérieur à la T_f du polymère TP sc d'au plus 30°C, et de préférence d'au plus 20°C. Par exemple cette

différence peut être de 1 à 5°C ; ou de 5 à 10°C ; ou de 10 à 15°C ; ou de 15 à 20°C ; ou de 20 à 25°C ; ou de 25 à 30°C.

- [0145] En particulier, la cire peut avoir un point de goutte de 60 à 180°C, et de préférence de 80 à 175°C. Par exemple ce point de goutte peut être de 60 à 65°C ; ou de 65 à 70°C ; ou de 70 à 75°C ; ou de 75 à 80°C ; ou de 80 à 85°C ; ou de 85 à 90°C ; ou de 90 à 95°C ; ou de 95 à 100°C ; ou de 100 à 105°C ; ou de 105 à 110°C ; ou de 110 à 115°C ; ou de 115 à 120°C ; ou de 120 à 125°C ; ou de 125 à 130°C ; ou de 130 à 135°C ; ou de 135 à 140°C ; ou de 140 à 145°C ; ou de 145 à 150°C ; ou de 150 à 155°C ; ou de 155 à 160°C ; ou de 160 à 165°C ; ou de 165 à 170°C ; ou de 170 à 175°C ; ou de 175 à 180°C.
- [0146] La présente invention propose d'utiliser une cire particulière, dont le point de goutte est supérieur à la Tc du polymère TP sc. Ainsi, la cire se trouve à l'état fondu ou au moins partiellement fondu à la température du lit de poudre, et peut augmenter la cohésion des poudres de polymère TP sc par une sorte de collage, ce qui a pour résultat d'augmenter la rigidité du lit de poudre et permet d'éviter l'enfoncement de la pièce dans le lit.
- [0147] Typiquement, le point de goutte de la cire est supérieur à la Tc du polymère TP sc d'au moins 5°C, de préférence d'au moins 10°C, de préférence d'au moins 15°C, et encore de préférence d'au moins 20°C. Par exemple, cette différence de température peut être de 5 à 10°C ; ou de 10 à 15°C ; ou de 15 à 20°C ; ou de 20 à 25°C ; ou de 25 à 30°C ; ou de 30 à 35°C ; ou de 35 à 40°C ; ou de 40 à 45°C ; ou de 45 à 50°C.

Composition de la poudre

- [0148] Selon la présente invention, la composition de la poudre est semi-cristalline, à savoir, la transformation en poudre du polymère TP sc et la préparation de la composition en poudre n'affectent pas le caractère semi-cristallin du polymère TP sc tel que défini ci-dessus.
- [0149] La composition selon l'invention peut comprendre le(s) polymère(s) TP sc dans une proportion massique de préférence supérieure ou égale à 80 %, ou à 81 %, ou à 82 %, ou à 83 %, ou à 84 %, ou à 85 %, ou à 86 %, ou à 87 %, ou à 88 %, ou à 89 %, ou à 90 %, ou à 91 %, ou à 92 %, ou à 93 %, ou à 94 %, ou à 95 %, ou à 96 %, ou à 97 %, ou à 98 %, ou à 99 %, ou à 99,1 %, ou à 99,2 %, ou à 99,3 %, ou à 99,4 %, ou à 99,5 %, ou à 99,6 %, ou à 99,7 %, ou à 99,8 %, ou à 99,9 %, ou à 99,91 %, ou à 99,92 %, ou à 99,93 %, ou à 99,94 %, ou à 99,95 %, ou à 99,96 %, ou à 99,97 %, ou à 99,98 %, ou à 99,99 %.
- [0150] Typiquement, les particules de polymère TP sc peuvent avoir une taille Dv50 de 40 à 150 µm, et de préférence de 50 à 100 µm. Par exemple, la taille Dv50 des particules de polymère TP sc peut être de 40 à 45 µm ; ou de 45 à 50 µm ; ou de 50 à 55 µm ; ou de 55 à 60 µm ; ou de 60 à 65 µm ; ou de 65 à 70 µm ; ou de 70 à 75 µm ; ou de 75 à 80

μm ; 80 à 85 μm ; ou de 85 à 90 μm ; ou de 90 à 95 μm ; ou de 95 à 100 μm ; ou de 100 à 105 μm ; ou de 105 à 110 μm ; ou de 110 à 115 μm ; ou de 115 à 120 μm ; ou de 120 à 125 μm ; ou de 125 à 130 μm ; ou de 130 à 135 μm ; ou de 135 à 140 μm ; ou de 140 à 145 μm ; ou de 145 à 150 μm .

- [0151] Typiquement, la composition comprend une cire à une teneur de 0,1 à 20 % en masse de la composition totale, de préférence de 0,5 à 10 %, et encore de préférence de 0,5 à 5 % en masse. Ainsi, cette teneur peut être de 0,1 à 0,2 % ; ou de 0,2 à 0,3 % ; ou de 0,3 à 0,4 % ; ou de 0,4 à 0,5 % ; ou de 0,5 à 1 % ; ou de 1 à 2 % ; ou de 2 à 4 % ; ou de 4 à 6 % ; ou de 6 à 8 % ; ou de 8 à 10 % ; ou de 10 à 12 % ; ou de 12 à 14 % ; ou de 14 à 16 % ; ou de 16 à 18 % ; ou de 18 à 20 %.
- [0152] La cire peut être présente dans la composition sous la forme de particules de cire. Typiquement, les particules de cire ont une taille moyenne (Dv50) de 1 à 30 μm , de préférence de 1 à 20 μm , et encore de préférence de 5 à 15 μm .
- [0153] De préférence, on choisit une cire dont la taille moyenne (Dv 50) est inférieure à celle du polymère TP sc dans la composition.
- [0154] La cire peut également avoir une taille Dv90 inférieure à 50 μm , et de préférence inférieure à 20 μm . Par exemple, la taille Dv90 des particules de cire peut être de 5 à 20 μm ; ou de 5 à 15 μm .
- [0155] Dans le cadre de la présente demande :
- le Dv50 correspond au seuil de la taille de particule pour lequel 50 % des particules (en volume) ont une taille inférieure au seuil, et 50 % des particules (en volume) ont une taille supérieure au seuil ;
 - le Dv90 correspond au seuil de la taille de particule pour lequel 90 % des particules (en volume) ont une taille inférieure au seuil, et 10 % des particules (en volume) ont une taille supérieure au seuil.
- [0156] Le Dv50 et le Dv90 sont mesurés selon la norme ISO 9276 - parties 1 à 6 : « Représentation de données obtenues par analyse granulométrique ». Il est possible d'utiliser par exemple un granulomètre laser (Sympatec Helos) et un logiciel (Fraunhofer) pour obtenir la distribution volumétrique d'une poudre et en déduire le Dv50 et le Dv90.
- [0157] Selon un mode de réalisation, la cire est présente dans la composition sous la forme d'un enrobage couvrant au moins partiellement les particules de la poudre de polymère TP sc.

Agent d'écoulement

- [0158] Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs agents d'écoulement.
- [0159] Par « *agent d'écoulement* » on entend un agent qui permet d'améliorer la coulabilité ainsi que le nivellement de la poudre de polymères thermoplastiques semi-cristallin lors du procédé de frittage.

- [0160] Il a été observé que la présence d'agent d'écoulement dans une composition à base de polymère TP sc peut réduire la fenêtre de travail, ce qui rend la construction plus difficile. Par ailleurs, on rencontre plus souvent le problème de cohésion du lit lorsqu'un agent d'écoulement est employé.
- [0161] L'utilisation de la cire dans la composition de l'invention s'avère particulièrement intéressante dans ces cas : elle permet d'élargir la fenêtre de travail et aussi d'éviter le problème de la cohésion du lit, permettant ainsi de réaliser une construction de manière plus aisée.
- [0162] L'agent d'écoulement peut être choisi parmi ceux couramment utilisés dans le domaine du frittage de poudres de polymères TP sc. Il est par exemple choisi parmi : les silices, notamment les silices précipitées, les silices hydratées, les silices vitreuses, les silices fumées, les silices pyrogénées, les oxydes vitreux, notamment les phosphates vitreux, les borates vitreux, l'alumine, tel que l'alumine amorphe, le TiO₂, les silicates de calcium, les silicates de magnésium, comme le talc, le mica, le kaolin, l'attapulgite et leurs mélanges.
- [0163] L'agent d'écoulement est généralement présent dans la composition à une teneur inférieure ou égale à 5 % en masse de la composition totale, de préférence inférieure ou égale à 3%. Typiquement, cette teneur peut être de 0,1 à 2,5 %, par exemple, de 0,1 à 2%, de préférence de 0,5 à 2%, ou de 0,5 à 1,5%.
- [0164] L'agent d'écoulement est généralement sous forme de poudre, de préférence de forme sensiblement sphérique.
- [0165] L'agent d'écoulement dans la composition de la poudre peut être sous forme de particules ayant une taille moyenne (Dv50) inférieure ou égale à 20 µm, de préférence inférieure ou égale à 15 µm, de préférence inférieure ou égale à 10 µm, et encore de préférence inférieure ou égale à 1 µm. Par exemple la taille Dv50 des particules de l'agent d'écoulement peut être de 10 nm à 100 nm, de 100 nm à 1 µm, de 1 µm à 20 µm.

Autres additifs

- [0166] La composition selon l'invention peut comprendre tout type d'additif approprié pour les poudres de polymères TP sc utilisées en frittage : notamment des additifs (sous forme de poudre ou non) qui contribuent à améliorer les propriétés de la poudre pour son utilisation en technologie d'agglomération et/ou des additifs permettant d'améliorer les propriétés, par exemple, les propriétés mécaniques (par exemple module, allongement à la rupture, résistance à l'impact) ou encore les propriétés esthétiques (couleur) des pièces tridimensionnelles fabriquées.
- [0167] Selon un mode de réalisation intéressant, la composition selon l'invention peut comprendre des additifs minéraux, par exemple, les minéraux carbonatés, notamment le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium, la dolomite, le calcite, le sulfate

de baryum, le sulfate de calcium, la dolomie, l'hydrate d'alumine, la wollastonite, la montmorillonite, la zéolite, la perlite, les nanocharges (charges de l'ordre du nanomètre) telles que les nano-argiles ou les nanotubes de carbone, du noir de carbone, des fibres de verre, des fibres de carbone, les additifs organiques telles que les poudres de polymère ayant une température de fusion supérieure à la température maximale subie par la composition lors du procédé de construction couche-par-couche, notamment celles de module supérieur à 1000 MPa.

[0168] Selon un mode de réalisation, la composition est dépourvue des additifs minéraux et des additifs organiques.

[0169] Les additifs du type précité peuvent être présents dans la composition de la poudre (y compris celles présentes le cas échéant dans les poudres de polymère TP sc) à une teneur massique inférieure ou égale à 60 %, de préférence inférieure ou égale à 30 %, de préférence encore inférieure ou égale à 1 %. Par exemple à une teneur massique de 0,05 à 60 % ; ou de 1 à 30 % ; ou de 1 à 20 % ; ou de 1 à 10 %.

[0170] La composition de l'invention peut aussi comprendre des colorants, des pigments pour la coloration, des pigments pour l'absorption infrarouge, des additifs anti-feu, les stabilisants antioxygène, les stabilisants à la lumière, les agents antichocs, les agents antistatiques, les agents ignifugeants, et leurs mélanges. Ces additifs sont, de préférence sous forme de poudre de Dv_{50} inférieur à 20 μm . Ces additifs peuvent être présents dans la composition à une teneur de 0,05 à 5 %.

[0171] Les additifs peuvent être mélangés au polymère TP sc avant et/ou après l'étape de broyage décrite ci-dessus.

Procédé de préparation de la composition

[0172] La composition selon l'invention comprend des poudres de polymère thermo-plastique semi-cristallin et d'au moins une cire.

[0173] Le procédé de préparation de la composition de la présente invention comprend une étape où on met en contact le polymère TP sc avec la cire, et optionnellement un agent d'écoulement.

[0174] Les polymères TP sc pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention sont pour la plupart disponibles dans le commerce, notamment sous forme de granulés, d'écailles ou de poudre grossière, qui peuvent être transformés aisément en poudre au moyen des procédés connus.

[0175] Généralement, la poudre de polymère TP sc peut être obtenue par un procédé de broyage.

[0176] De préférence, le polymère TP sc mis en contact avec la cire est sous forme de poudre ; alternativement, sous forme de granulés, d'écailles ou de poudre grossière, par exemple ayant une taille Dv_{50} supérieure à 250 μm (Dans ce cas, une étape de broyage et/ou de tamisage peut être effectuée.)

- [0177] Selon un mode de réalisation, la mise en contact du polymère TP sc avec la cire est effectuée en mélangeant à sec, c'est-à-dire en l'absence de solvant.
- [0178] Selon un mode de réalisation, la mise en contact du polymère TP sc avec la cire est effectuée selon les étapes suivantes :
- en dissolvant la cire dans un solvant approprié pour former une solution de cire pour former une solution de cire ;
 - en mélangeant ladite solution de cire avec le polymère TP sc pour former une dispersion ; et
 - en retirant le solvant de ladite dispersion, par exemple par évaporation, pour obtenir le polymère TP sc enrobé de cire.
- [0179] Le solvant approprié peut être un solvant connu de l'homme de métier pour pouvoir dissoudre une cire, par exemple, l'acétone, l'éthanol et/ou un solvant comprenant d'eau et d'un tensioactif.
- [0180] Le procédé de préparation peut comprendre une étape de broyage afin d'obtenir une poudre de polymère TP sc de granulométrie souhaitée.
- [0181] L'étape de broyage peut être effectuée avant et/ou après la mise en contact du polymère TP sc avec la cire.
- [0182] De préférence, le broyage est un broyage cryogénique connu de l'homme de métier. Ainsi, dans un premier temps, le polymère TP sc (ou le mélange de polymère TP sc et de cire) est refroidi à une température inférieure à la température de transition vitreuse du polymère TP sc. Cette température peut être de 10 à 50°C inférieure à la température de transition vitreuse du polymère TP sc. Ainsi, le mélange peut être refroidi à une température inférieure ou égale à -10°C, de préférence inférieure ou égale à -50°C, et encore de préférence inférieure ou égale à -80°C.
- [0183] Le refroidissement du polymère TP sc (ou du mélange de polymère TP sc et de cire) peut être effectué par exemple avec de l'azote liquide, ou avec du dioxyde de carbone liquide ou avec de la carboglace, ou avec de l'hélium liquide.
- [0184] L'étape de broyage peut être effectué dans un broyeur à broches contrarotatives (pin mill), un broyeur à marteaux (hammer mill) ou dans un broyeur tourbillonnant (whirl mill).
- [0185] Le procédé de préparation de composition selon l'invention peut ensuite comprendre une étape de tamisage. Le tamisage peut être effectué sur un tamis.
- [0186] Alternativement, après broyage, le procédé de préparation peut comprendre une étape de sélection pour obtenir le profil granulométrique souhaité. Typiquement, les poudres peuvent être dispersées par une roue de sélection et transportées par un air de classification. La poussière entraînée dans l'air est amenée à travers une roue de support et évacuée par une première sortie. Le produit grossier est rejeté par une roue de classification et transporté à une deuxième sortie. Le sélecteur peut comporter plusieurs

roues successives travaillant en parallèle.

[0187] Lorsque les additifs mentionnés ci-dessus (y compris l'agent d'écoulement) sont présents dans la composition, le polymère TP sc (ou le mélange de polymère TP sc et de cire) est mis en contact avec les additifs sous forme de poudre, (i.e. sous forme de simple mélange) avant ou après l'étape de broyage et/ou de tamisage.

[0188] Selon un mode particulier, certains additifs spécifiques, tels que les additifs minéraux peuvent être intégrées aux poudres de polymère TP sc par compoundage, notamment au stade de la fabrication des granulés de polymère TP sc destinés à être broyés.

[0189] Par ailleurs, pour certains polymères TP sc spécifiques, par exemple, les polyamides, un procédé dissolution-précipitation peut être envisagé pour la préparation de poudre. Dans ce cas particulier, la cire peut être introduit pendant le procédé dissolution-précipitation.

Procédé de frittage de la composition

[0190] La composition, telle que décrite ci-dessus, est utilisée pour un procédé de construction d'articles 3D couche-par-couche par frittage provoqué par un rayonnement électromagnétique, par exemple un rayonnement infrarouge, ultraviolet, ou de préférence un laser.

[0191] Selon le procédé, une fine couche de poudre est déposée sur une plaque horizontale maintenue dans une enceinte chauffée à une température appelée température de construction. Le terme « *température de construction* » (appelé aussi « température du lit ») 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. Cette température peut être inférieure à la température de fusion du polymère TP sc de moins de 50°C, de préférence de moins de 40°C, et encore de préférence de 20°C environ. Le rayonnement électromagnétique apporte par la suite l'énergie nécessaire à fritter les particules de poudre en différents points de la couche de poudre selon une géométrie correspondant à un objet (par exemple à l'aide d'un ordinateur ayant en mémoire la forme d'un objet et restituant cette dernière sous forme de tranches).

[0192] Ensuite, la plaque horizontale est abaissée d'une valeur correspondant à l'épaisseur d'une couche de poudre, et une nouvelle couche est déposée. Le rayonnement électromagnétique apporte l'énergie nécessaire à fritter les particules de poudre 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.

[0193] De préférence, la couche de poudre déposée sur une plaque horizontale (avant frittage) peut avoir une épaisseur de 20 à 200 µm, et de préférence de 50 à 150 µm. La couche de matériau aggloméré après frittage peut avoir une épaisseur de 10 à 150 µm, et de préférence de 30 à 100 µm.

[0194] De préférence, la composition de l'invention est utilisée dans un procédé de frittage sélectif par laser (SLS, Selective Laser Sintering, en anglais). La composition peut également être utilisée dans un procédé de frittage du type MJF (Multi Jet Fusion) et HSS (High Speed Sintering).

[0195] La composition de poudre selon l'invention, permet ainsi de fabriquer des articles tri-dimensionnels de bonne qualité, ayant des bonnes propriétés mécaniques et des dimensions et des contours précis et bien définis.

[0196] La composition de poudre, telle que décrite ci-dessus, peut être recyclée et réutilisée dans plusieurs constructions successives. Elle peut par exemple être utilisée telle qu'elle est ou en mélange avec d'autres poudres recyclées ou non.

[0197] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

EXEMPLES

[0198] Différentes poudres de copolymères PEBA sont mélangées optionnellement avec un agent d'écoulement (silice) à un taux de 1 % (pour le polymère A), 0 % (pour le polymère B) en poids et optionnellement avec une cire à un taux de 1 % en poids.

[0199] Le tableau ci-dessous comprend les différents PEBA utilisés dans le cadre de cet exemple.

[0200] [Tableaux1]

Polymères PEBA	A	B
Blocs polyamides	PA11	PA12
Masse molaire des blocs polyamides (g/mol)	600	5000
Blocs polyéthers	PTMG	PTMG
Masse molaire des blocs polyéthers (g/mol)	1000	250
Rapport massique	0,6	20
Température de cristallisation T _c (°C)	68	130
<i>Composition des polymères utilisés</i>		

[0201] Ainsi, les polymères A et B ont été mélangés avec de l'agent d'écoulement et avec une cire de sorte à former les compositions 1 à 11. Ces compositions ont été utilisées pour la fabrication d'articles tridimensionnels.

[0202]

[Tableaux2]

Compositions	Polymère	Cire	Point de goutte de la cire (°C)	Observation lors du passage à la machine
1	A	-	-	Enfoncement de l'objet
2	A	Crayvallac WN1135	151	OK
3	A	Crayvallac WN1495	110	OK
4	A	Crayvallac WN1265	145	OK
5	A	Ceridust 9615A	140	OK
6	A	Ceridust 8020	74	OK
7	B	-	-	Enfoncement de l'objet
8	B	Ceridust 9615A	140	OK
9	B	Ceridust 8020	74	Poudre s'agglomère,
<i>Composition de poudre de polymère et cire étudiées</i>				

[0203] Il a été constaté que la présence de cire ayant un point de goutte supérieur à la Tc du polymère permet le passage de la composition en machine de frittage de sorte à obtenir des articles 3D (compositions 2 à 6 et 8). L'absence de cire ne permet pas le passage de la composition à la machine de frittage (compositions 1 et 7). Dans les cas de la composition 8, il a été constaté que lorsque le point de goutte de la cire est inférieur à la Tc du polymère, la fabrication d'articles 3D n'était pas possible.

Revendications

- [Revendication 1] Composition pour la construction d'un article tridimensionnel (3D) couche par couche, par frittage de la composition, provoqué par un rayonnement électromagnétique, la composition comprenant :
- une poudre de polymère thermoplastique semi-cristallin ;
 - une cire, la cire ayant un point de goutte supérieur à la température de cristallisation (Tc) du polymère thermoplastique semi-cristallin;
 - et optionnellement un agent d'écoulement.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, dans laquelle la cire est choisie parmi les cires de polyoléfines, les cires d'origine végétales ou animales ainsi que leurs mélanges.
- [Revendication 3] Composition selon la revendication 2, dans laquelle la cire est choisie parmi les cires de polyéthylène et de polypropylène, les cires de polytétrafluoroéthylène, les cires de cétones, les cires d'acide, les cires d'acide partiellement estérifié, les cires d'anhydride d'acide, les cires d'ester, les cires d'aldéhydes, les cires d'amides, leurs dérivés ainsi que leurs mélanges.
- [Revendication 4] Composition selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle le polymère thermoplastique semi-cristallin est choisi parmi un polyamide, un homopolymère ou copolymère de fluorure de vinylidène (PVDF), un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers (PEBA), un polyuréthane thermoplastique (TPU), un copolymère à blocs polyesters et à blocs polyéthers (COPE) et leurs mélanges.
- [Revendication 5] Composition selon la revendication 4, dans laquelle le polymère thermoplastique semi-cristallin est élastomère choisi parmi un PEBA, un TPU, un COPE et leurs mélanges.
- [Revendication 6] Composition selon l'une des revendications 4 à 5, dans laquelle le polyamide est choisi parmi le polyamide (PA) 11, le PA 12, ou le PA 6.
- [Revendication 7] Composition selon l'une des revendications 4 à 5, dans laquelle les blocs polyamides du PEBA sont des blocs de PA 6, PA 11, PA 12, PA 610, PA 1010 ou PA 1012; et/ou dans laquelle les blocs polyéthers du PEBA sont des blocs issus de PEG (polyéthylène glycol), PPG (propylène glycol), PO3G (polytriméthylène glycol) ou PTMG (polytétrahydrofurane).
- [Revendication 8] Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la cire est présente à une teneur de 0,1 à 20 %, de préférence de 0,5 à 10 %, et encore de préférence de 0,5 à 5 % en masse de la composition

- totale.
- [Revendication 9] Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le point de goutte de la cire est supérieur à la température de cristallisation du polymère thermoplastique semi-cristallin d'au moins 5°C, de préférence d'au moins 10°C, de préférence d'au moins 15°C, et encore de préférence d'au moins 20°C.
- [Revendication 10] Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le point de goutte de la cire est supérieur de la température de fusion du polymère thermoplastique semi-cristallin d'au plus 30°C, et de préférence d'au plus 20°C.
- [Revendication 11] Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'agent d'écoulement est présent à une teneur inférieure ou égale à 5% en masse de la composition totale.
- [Revendication 12] Composition selon la revendication 11, dans laquelle l'agent d'écoulement est choisi parmi : les silices, notamment les silices précipitées, les silices hydratées, les silices vitreuses, les silices fumées, les silices pyrogénées, les oxydes vitreux, notamment les phosphates vitreux, les borates vitreux, l'alumine, tel que l'alumine amorphe, le TiO₂, les silicates de calcium, les silicates de magnésium, comme le talc, le mica, le kaolin, l'attapulgite et leurs mélanges.
- [Revendication 13] Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 12, pour la construction d'un article 3D couche-par-couche, par frittage de la composition provoqué par un rayonnement électromagnétique, de préférence par un rayonnement laser.
- [Revendication 14] Utilisation selon la revendication 13, dans laquelle la composition est réutilisée dans plusieurs constructions successives.
- [Revendication 15] Article 3D fabriqué à partir de la composition selon l'une des revendications 1 à 12, de préférence par construction couche-par-couche par frittage provoqué par un rayonnement électromagnétique, de préférence par un rayonnement laser.
- [Revendication 16] Utilisation d'une cire pour augmenter la cohésion du lit de poudre de polymère thermoplastique semi-cristallin, dans un procédé de frittage par un rayonnement électromagnétique, de préférence par un rayonnement laser.
- [Revendication 17] Utilisation d'une cire dans une composition de poudre à base de polymère thermoplastique semi-cristallin pour améliorer la recyclabilité des poudres dans une construction des articles 3D par frittage.
- [Revendication 18] Utilisation selon la revendication 16 ou 17, dans laquelle la cire et/ou le

polymère thermoplastique semi-cristallin sont tels que définis dans l'une des revendications 1 à 12.

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

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

 N° d'enregistrement
 national

 FA 873106
 FR 1911146

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	WO 2019/096806 A1 (EOS GMBH ELECTRO OPTICAL SYSTEMS [DE]) 23 mai 2019 (2019-05-23) * page 1;6;12, lignes 10-27;19-28;8-11 - pages 50-52;54; revendications 1-3; exemple 7; tableaux 15,16 * -----	1-18	C08L77/00 C08L77/12 C08L91/00 C08L23/00 C08K3/36 C08J3/12 B33Y70/00
X	US 2008/300353 A1 (MONSHEIMER SYLVIA [DE] ET AL) 4 décembre 2008 (2008-12-04) * pages 4;5-6, alinéa 41 - pages 7;8-9, alinéa 61; revendications 1-8,18,19; exemples 5,10 * -----	1-4,6,8, 9,13-18	B33Y80/00 B29C64/153
A	US 2006/189784 A1 (MONSHEIMER SYLVIA [DE] ET AL) 24 août 2006 (2006-08-24) * le document en entier * -----	1-18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B32B B29C C08G C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 juin 2020		Stefaniu, Cristina	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1911146 FA 873106**

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 **22-06-2020**
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 2019096806 A1	23-05-2019	WO 2019096805 A1 WO 2019096806 A1	23-05-2019 23-05-2019
US 2008300353 A1	04-12-2008	DE 10330591 A1 TW 200408679 A US 2008300353 A1	09-06-2004 01-06-2004 04-12-2008
US 2006189784 A1	24-08-2006	AU 2006200683 A1 CA 2536921 A1 CN 1821285 A DE 102005008044 A1 DE 202005021503 U1 EP 1693415 A2 EP 1845129 A1 ES 2427568 T3 ES 2721803 T3 JP 5273907 B2 JP 2006225664 A JP 2013079404 A KR 20060093065 A NZ 545297 A PL 1693415 T3 TW 200806710 A US 2006189784 A1	07-09-2006 19-08-2006 23-08-2006 31-08-2006 24-07-2008 23-08-2006 17-10-2007 31-10-2013 05-08-2019 28-08-2013 31-08-2006 02-05-2013 23-08-2006 31-08-2007 30-08-2019 01-02-2008 24-08-2006