



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN  
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2020/04/21

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2021/10/21

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08L 71/10* (2006.01),  
*B29C 64/165* (2017.01), *B33Y 70/10* (2020.01),  
*C08K 3/013* (2018.01), *C08K 3/04* (2006.01),  
*C08K 7/06* (2006.01), *C08L 79/08* (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:  
SAFRAN, FR

(72) Inventeurs/Inventors:  
PICCIRELLI, NICOLA, FR;  
TERRIAULT, DANIEL, CA;  
OTERA NAVAS, IVONNE, CA;  
DIOUF LEWIS, AUDREY, CA;  
IERVOLINO, FILIPPO, CA;  
ABDERRAFI, YAHYA, CA

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION POUR FABRICATION ADDITIVE

(54) Title: COMPOSITION FOR ADDITIVE MANUFACTURING

(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne une composition pour fabrication additive caractérisée en ce qu'elle comprend : - un mélange polymérique comprenant une polyétheréthercétone et un polyétherimide, et - des fibres de carbone.



## **Abrégé**

### **Composition pour fabrication additive**

5 L'invention concerne une composition pour fabrication additive caractérisée en ce qu'elle comprend :

- un mélange polymérique comprenant une polyétheréthercétone et un polyétherimide, et
- des fibres de carbone.

10

## Description

### Titre de l'invention : Composition pour fabrication additive

#### Domaine technique

- 5 La présente invention se rapporte au domaine de la fabrication additive dite également impression 3D, et plus particulièrement aux compositions et aux procédés utiles pour une telle technologie.

#### Technique antérieure

- 10 Dans le domaine aéronautique, la problématique de réduire la masse des matériaux constitutifs des aéronefs afin d'en réduire la consommation en carburant amène à rechercher de nouveaux matériaux. En particulier, il est proposé de remplacer les structures métalliques par des composites à base de polymères, plus légers que les structures métalliques. Toutefois, les polymères doivent présenter des propriétés physico-chimiques et mécaniques compatibles avec les spécifications du domaine
- 15 aéronautique.

- Les polyétheréthercétones (PEEK pour l'acronyme anglais « Poly Ether Ether Ketone ») ou les polyétherimides (PEI pour l'acronyme anglais « Poly Ether Imide ») figurent parmi les polymères ayant des performances thermomécaniques élevées. Néanmoins, bien que très supérieures à d'autres polymères, leurs propriétés
- 20 mécaniques restent insuffisantes pour répondre aux besoins du domaine aéronautique. Pour augmenter la résistance mécanique des polymères, il est souvent proposé de les combiner avec un additif tel que des nanotubes, du graphène, des fibres de carbone ou de verre ou encore de l'alumine.

- La fabrication additive est une méthode de fabrication qui permet de simplifier
- 25 considérablement la fabrication de structures complexes, pour des coûts réduits, et compatibles avec de nombreux matériaux, notamment les polymères. Pour la fabrication additive à partir de polymères, la méthode de dépôt de couches sous forme fondue est souvent retenue.

- Néanmoins, il est difficile d'utiliser, dans un procédé de fabrication, des polymères
- 30 avec les additifs précités qui permettent d'en renforcer les propriétés mécaniques, car ces additifs nuisent à la fluidité du polymère d'une part, et d'autre part, il est

souvent observé des phénomènes d'encrassement voire d'obstruction des buses d'impression utilisées pour le dépôt au-delà d'une concentration en additif supérieure à 10 % en masse.

Il n'est donc actuellement pas possible d'obtenir facilement par fabrication additive  
5 une pièce ou un revêtement en un polymère qui présente des propriétés mécaniques très élevées.

### **Exposé de l'invention**

L'invention vise précisément à répondre au problème industriel précité.

Dans un premier mode de réalisation, l'invention concerne une composition pour  
10 fabrication additive comprenant :

- un mélange polymérique comprenant un polyétheréthercétone et un polyétherimide et,
- des fibres de carbone.

Les deux polymères présentent une bonne miscibilité et des propriétés mécaniques  
15 complémentaires. Les inventeurs ont ainsi constaté qu'en mélangeant des polyétherimides avec des polyétheréthercétone, il est possible d'obtenir un mélange polymérique dont les propriétés sont particulièrement avantageuses en termes de facilité d'extrusion, de propriétés physico-chimiques et de résistance en température. En particulier, la température de transition vitreuse du mélange  
20 polymérique est supérieure à celle de la polyétheréthercétone seule, et la force de mélange nécessaire pour l'extrusion est diminuée comparativement au polyétherimide seul.

De plus, l'introduction de fibres de carbone dans le mélange polymérique pour arriver à une telle composition permet d'obtenir un module d'Young très supérieur à  
25 celui du mélange polymérique tout en conservant une bonne imprimabilité, même à des forts taux de charge en fibres de carbone.

Les fibres de carbone comme additifs permettant d'augmenter les propriétés mécaniques du mélange polymérique sont aussi choisies en raison de leur masse peu élevée compatible avec l'application recherchée. De plus, les fibres de carbone  
30 ne sont pas sujettes aux phénomènes d'intrication, même à de fortes concentrations, contrairement aux nanotubes de carbone. Ainsi, les fibres de carbone restent

dispersées dans le mélange polymérique ce qui permet d'obtenir des propriétés mécaniques homogènes dans l'ensemble de la pièce obtenue par fabrication additive à partir d'une composition de l'invention.

De préférence, le mélange polymérique comprend au moins 50 % en masse de polyétheréthercétone par rapport à la masse totale du mélange polymérique.

De préférence, le mélange polymérique comprend au plus 50 % en masse de polyétherimide par rapport à la masse totale du mélange polymérique.

Dans un mode de réalisation, le mélange polymérique comprend entre 50 % et 90 % en masse de polyétheréthercétone et entre 10 % et 50 % en masse de polyétherimide par rapport à la masse totale du mélange polymérique.

Comme illustré dans les exemples ci-après, dans les proportions ci-dessus, les compositions obtenues présentent une faible viscosité qui permet une bonne répartition des fibres de carbone dans le mélange polymérique.

De plus, les interactions surfaciques entre le polyétherimide et les fibres de carbone favorisent une répartition homogène des fibres dans le mélange polymérique.

De préférence, le mélange polymérique ne comprend pas d'autre polymère que la polyétheréthercétone et le polyétherimide.

De manière alternative, le mélange polymérique peut comprendre un ou plusieurs autres polymères tels que le polyéthercétonecétone (PEKK), le polyaryléthercétone (PAEK) ou encore le polyphénylsulfone (PPSU).

De préférence, la polyétheréthercétone est choisie parmi les polyétheréthercétone ayant une viscosité à l'état fondu inférieure à 90 Pa.s.

De préférence, le polyétherimide est choisi parmi les polyétherimides ayant une viscosité dynamique inférieure à 500 Pa.s à 385°C et pour un taux de déformation en cisaillement de 100 s<sup>-1</sup>.

Les inventeurs ont constaté que le choix d'une polyétheréthercétone et d'un polyétherimide de faible viscosité permet un mélange polymérique dont l'homogénéisation peut être faite aisément. De plus, cette faible viscosité des polymères permet à la composition de rester compatible avec des procédés de fabrication additive même à de fortes concentrations en fibres de carbone.

De préférence, la composition comprend une concentration supérieure, de préférence strictement supérieure, à 30 % en masse de fibres de carbone par rapport à la masse totale du mélange polymérique. Mieux la composition comprend une concentration massique des fibres comprise entre strictement plus de 30 % et 50 % en masse par rapport à la masse totale du mélange polymérique. Ainsi qu'il ressort des exemples ci-après, une telle concentration en fibres de carbone permet d'augmenter les propriétés mécaniques de la composition tout en conservant une viscosité compatible avec des procédés de fabrication additive.

De préférence, les fibres de carbone ont une longueur variant de 25  $\mu\text{m}$  à 25 mm. Un tel choix de longueur des fibres permet d'une part une bonne imprimabilité de la composition, en évitant notamment les phénomènes d'obstruction des têtes d'impression et assure d'autre part une bonne rigidité au produit obtenu par fabrication additive.

Dans un autre mode de réalisation, l'invention concerne un procédé de fabrication d'une pièce ou d'un revêtement par un procédé de fabrication additive comprenant au moins une étape de dépôt d'une composition telle que décrite ci-dessus sous forme fondue.

Par exemple, le dépôt de la composition peut avoir lieu sous forme d'un dépôt successif de filaments de composition sous forme fondue.

De préférence, le procédé de fabrication d'une pièce ou d'un revêtement par un procédé de fabrication additive comprend en outre, et préalablement à l'étape de dépôt de la composition, une étape d'extrusion de la composition.

Cette étape d'extrusion permet d'obtenir une dispersion homogène des fibres de carbone dans le mélange polymérique, et ainsi de garantir l'homogénéité des pièces ou revêtements obtenus.

De préférence, l'extrusion est réalisée entre 360°C et 420°C. Ce choix permet d'assurer une bonne fluidité du mélange polymérique pendant l'étape d'extrusion et assure un mélange homogène des fibres de carbone dans le mélange polymérique.

Le procédé de fabrication additive décrit ci-dessus permet indifféremment d'obtenir une pièce ou un revêtement à la surface d'un substrat grâce à la composition de l'invention.

L'invention n'est pas limitée ni par la forme ou la dimension des pièces à obtenir, ni par la nature des substrats qui peuvent être revêtus.

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne un procédé de fabrication d'une pièce ou d'un revêtement par fabrication additive comprenant au moins une étape de dépôt d'une composition telle que définie ci-dessus.

De préférence, dans un mode de réalisation, un tel procédé peut comprendre, préalablement à l'étape de dépôt, une étape d'extrusion d'une composition telle que décrite ci-dessus.

Par exemple une telle extrusion peut être réalisée à une température comprise entre 360°C et 420°C

Selon des aspects de l'invention concerne également l'impression de pièces aéronautiques à l'aide d'une composition telle que décrite ci-avant. En particulier de telles pièces aéronautiques peuvent être : des composites de hautes propriétés mécaniques, des structures imprimées sur substrat courbé en composite, des panneaux acoustiques des brackets en composites, des moules pour la mise en forme de composites par moulage par transfert de résine.

### **Brève description des dessins**

[Fig. 1] La figure 1 représente schématiquement une étape d'un procédé selon un mode de réalisation de l'invention.

[Fig. 2] La figure 2 représente schématiquement une étape d'un procédé selon un mode de réalisation de l'invention.

[Fig. 3] La figure 3 est une photographie obtenue par microscopie électronique à balayage d'une composition selon un mode de réalisation après extrusion.

[Fig. 4] La figure 4 est une photographie obtenue par microscopie électronique à balayage d'un filament obtenu par fabrication additive à partir d'une composition selon l'invention.

[Fig. 5] La figure 5 est un résultat d'analyse de thermogravimétrie relative à l'exemple 4.

[Fig. 6] La figure 6 est un résultat d'analyse de thermogravimétrie relative à l'exemple 4.

## Description des modes de réalisation

L'invention va à présent être décrite au moyen des figures qui ne sont présentes qu'à titre illustratif et ne doivent pas être interprétées comme limitant l'invention.

Comme décrit ci-dessus la présente invention concerne une composition pour fabrication additive comportant un mélange polymérique, comprenant une polyétheréthercétone et un polyétherimide, et des fibres de carbone.

Comme précisé ci-dessus, les polyétheréthercétone sont de préférence choisis parmi celles ayant une viscosité inférieure à 90 Pa.s à l'état fondu, par exemple à 400 °C. A ce titre, la polyétheréthercétone disponible sous la dénomination commerciale Victrex 90G, convient à l'invention.

De même, les polyétherimides sont de préférence choisis parmi ceux ayant une viscosité inférieure à 500 Pa.s à 385 °C avec un taux de déformation en cisaillement de 100 s<sup>-1</sup>. A ce titre, la polyétherimide disponible sous la dénomination commerciale Ultem 1010, convient à l'invention.

La composition comprend en outre des fibres de carbone. Par exemple, les fibres de carbone disponibles sous la dénomination commerciale CF-Zoltek PX35-85, qui ont une longueur moyenne de 6 mm, conviennent à l'invention.

De préférence, le procédé de fabrication additive dans lequel est utilisé une composition telle que décrite ci-dessus est une méthode de dépôt d'une composition sous forme fondue, aussi appelée FDM pour l'acronyme anglais « Fused Deposition Modeling ».

La figure 1 décrit une première étape d'un procédé de l'invention.

Dans une première étape d'un tel procédé, une composition telle que décrite ci-dessus, peut être introduite dans une extrudeuse 1.

Dans le mode de réalisation illustré, l'extrudeuse 1 peut être du type double vis.

Par exemple, l'extrusion peut être réalisée entre 360°C et 420°C.

La rotation des vis peut être comprise entre 50 tours par minute et 120 tours par minute, et le temps de mélange peut être compris entre 5 min et 30 min.



L'extrusion permet un excellent mixage des différents composants de la composition et ainsi une meilleure homogénéisation des fibres de carbone dans le mélange polymérique.

5 A l'issue de l'extrusion, la composition 2 obtenue peut se présenter sous forme d'un fil de diamètre compris entre 1,50 mm et 1,95 mm.

La figure 2 représente une imprimante 3D pouvant permettre la fabrication d'un objet par fabrication additive à partir d'une composition telle que décrite ci-dessus.

Par exemple, le corps de l'imprimante 4 peut être approvisionné par la composition sous forme d'un fil 3. Un tel fil est de préférence directement obtenu par extrusion de  
10 la composition 2, comme décrit relativement à la figure 1.

Le corps de l'imprimante 4 est connecté à une tête d'impression 5 qui permet le dépôt de la composition à l'état fondu.

Par exemple, la tête d'impression 5 peut avoir une température comprise entre la température ambiante et 450°C.

15 Au cours du procédé de fabrication additive selon l'invention, le corps de l'imprimante 4 peut être chauffé à des températures comprises entre la température ambiante et 200°C.

Une température plus élevée que la température ambiante dans le corps de l'imprimante permet en particulier de réduire la délamination et d'augmenter  
20 l'adhésion de surface entre les filaments de composition une fois ceux-ci déposés sous forme fondue.

## **Exemples**

### Exemple 1 : Quantités de fibres de carbone introduites

25 Dans une extrudeuse à deux vis sont introduites une quantité donnée de polyétheréthercétone de dénomination commerciale Victrex 90G, et des fibres de carbone de dénomination commerciale CF-Zoltek PX35-85 en des quantités différentes, de sorte que plusieurs échantillons avec des concentrations en fibres de carbone différentes sont réalisés.

L'extrusion est réalisée à une température comprise entre 380°C et 420°C avec une vitesse de rotation des vis de 100 tours par minute et un temps de mixage de 10 minutes.

Le fil de polyétheréthercétone obtenu à l'issue de l'extrusion est introduit dans une imprimante 3D de référence commerciale AonM2. La température d'impression est de 410°C. Un filament de 15 cm et d'un diamètre de 0,6 mm est imprimé et soumis à un test de traction réalisé sur une machine MTS insight et analysé par une méthode de corrélation d'images (DIC pour l'acronyme anglais « Digital image correlation »).

Le tableau 1 regroupe les résultats de la détermination du module d'Young obtenu pour les différents échantillons réalisés.

[Tableau 1]

Echantillon	Concentration massique de fibres de carbone (%)	Module d'Young (GPa)
1	0	2,91
2	30	13,04
3	40	17,88
4	50	13,86

Le tableau 1 montre tout d'abord que, lorsque des fibres de carbone sont présentes, les propriétés mécaniques sont grandement augmentées comparativement au polymère seul.

Les résultats montrent également que des conditions optimales sont obtenues pour une concentration en fibres de carbone d'environ 40 %.

Enfin, il est observé qu'une concentration massique de 50 % en fibres de carbone ne nuit pas à l'imprimabilité de la composition.

## Exemple 2 : Ratio polyétheréthercétone / polyétherimide

Des filaments de 15 cm et d'un diamètre de 0,6 mm ont été synthétisés par fabrication additive avec différentes compositions, dans des conditions similaires à

l'exemple 1. Les modules d'Young des filaments obtenus ont été déterminés dans par un test identique à celui de l'exemple 1.

La polyétheréthercétone est le produit de dénomination commerciale Victrex 90G tandis que le polyétherimide est le produit Ultem 1010.

- 5 Les résultats des caractérisations sont présentés dans le tableau 2.

[Tableau 2]

Polyétheréthercétone (% du mélange polymérique)	Polyétherimide (% du mélange polymérique)	Concentration massique de fibres de carbone (%)	Module d'Young (GPa)
100	0	0	2,91
		30	13,04
90	10	0	2,9
		30	11,88
80	20	0	3,39
		30	14,05
70	30	0	2,70
		30	11,41
60	40	0	2,82
		30	13,99
50	50	0	3,03
		30	10,56
40	60	0	3,04
		30	10,87
0	100	0	3,59
		30	10,07

- 10 Comme en exemple 1, l'ajout de fibres de carbone permet toujours l'augmentation du module d'Young du matériau obtenu par fabrication additive.

Les meilleures performances mécaniques sont obtenues pour un mélange polymérique comprenant une concentration en polyétheréthercétone comprise entre 60 % et 90 % et une concentration en polyétherimide comprise entre 40 % et 10 %.

- 15 Ici encore, il n'est observé aucune difficulté d'impression des différentes compositions, même pour des concentrations massiques en fibres de carbone de 30 %.

Exemple 3 : Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les figures 3 et 4 représentent des photographies obtenues par microscopie électronique à balayage.

Les échantillons ont tous une concentration massique de fibres de carbone de 30 % en masse par rapport à la masse totale du mélange polymérique.

- 5 La figure 3 est obtenue pour un mélange polymérique contenant 90 % de polyétheréthercétone et 10 % de polyétherimide obtenu après extrusion.

La figure 4 est obtenue pour un mélange polymérique contenant 70 % de polyétheréthercétone et 30 % de polyétherimide obtenu après extrusion après impression 3D, dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1.

- 10 Les figures 3 et 4 montrent la bonne homogénéité de la répartition des fibres de carbone dans le mélange polymérique à tous les stades de la préparation, ainsi qu'un bon mouillage du mélange polymérique sur les fibres de carbone.

#### Exemple 4 : Caractérisation de la température de dégradation des compositions

- 15 Différents polymères et mélanges polymériques, chargés en fibres de carbone ou non ont été soumis à une analyse thermogravimétrique.

La figure 5 montre les résultats d'une telle analyse thermogravimétrique pour une polyétheréthercétone seule (Vitrex90G) 51, un polyétherimide seul (Ultem 1010) 52 et un mélange polyétheréthercétone/polyétherimide dans un ratio massique 70/30 53.

- 20 La figure 6 montre les résultats d'une analyse similaire à celle de la figure 5 mais pour une polyétheréthercétone seule (Vitrex381G) 61, un polyétherimide seul (Ultem 1010) 62 et un mélange polyétheréthercétone/polyétherimide dans un ratio massique 70/30 tous les trois chargés avec 30 % en masse de fibres de carbone (fibres de carbone CF-Zoltek PX35-85).

- 25 Ces deux analyses montrent d'une part que la température de décomposition du mélange polymérique est supérieure à 500°C et est comprise entre celle du polyétherimide et celle de la polyétheréthercétone. Cette température est compatible avec une application pour la fabrication additive, notamment puisqu'elle est supérieure aux températures atteintes dans les têtes d'impression.

D'autre part, la température de décomposition est peu modifiée par l'introduction dans le mélange polymérique des fibres de carbone, ce qui permet de conclure que le mélange polymérique peut être utilisé pour de la fabrication additive, notamment aux températures atteintes dans les têtes d'impression.

## Revendications

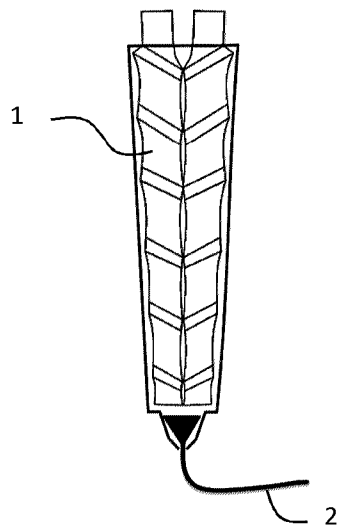
- [Revendication 1] Composition pour fabrication additive caractérisée en ce qu'elle comprend :
- 5       - un mélange polymérique comprenant une polyétheréthercétone et un polyétherimide, et
- des fibres de carbone.
- [Revendication 2] Composition pour fabrication additive selon la revendication 1 dans laquelle le mélange polymérique comprend entre 50 %
- 10       et 90 % en masse de polyétheréthercétone et entre 10 % et 50 % en masse de polyétherimide par rapport à la masse totale du mélange polymérique.
- [Revendication 3] Composition pour fabrication additive selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans laquelle le mélange polymérique ne comprend que du polyétheréthercétone et du polyétherimide.
- 15       [Revendication 4] Composition pour fabrication additive selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le polyétheréthercétone a une viscosité inférieure à 90 Pa.s à l'état fondu.
- [Revendication 5] Composition pour fabrication additive selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le polyétherimide a une
- 20       viscosité inférieure à environ 500 Pa.s à 385 ° C et à un taux de déformation en cisaillement de 100 s<sup>-1</sup>.
- [Revendication 6] Composition pour fabrication additive selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la concentration massique des fibres de carbone est comprise entre strictement plus de 30 % en masse
- 25       et 50 % en masse par rapport à la masse totale du mélange polymérique.
- [Revendication 7] Composition pour fabrication additive selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle les fibres de carbone ont une longueur variant de 25 microns à 25 mm.
- [Revendication 8] Procédé de fabrication d'une pièce ou d'un revêtement
- 30       par fabrication additive comprenant au moins une étape de dépôt d'une composition telle que définie par l'une quelconque des revendications 1 à 6 sous forme fondue.

[Revendication 9] Procédé de fabrication selon la revendication 8 comprenant, préalablement à l'étape de dépôt, une étape d'extrusion d'une composition telle que définie par l'une quelconque des revendications 1 à 6.

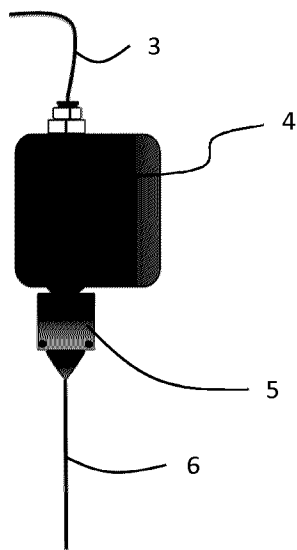
5 [Revendication 10] Procédé de fabrication selon la revendication 9 dans lequel l'extrusion est réalisée à une température comprise entre 360 °C et 420 °C.

10

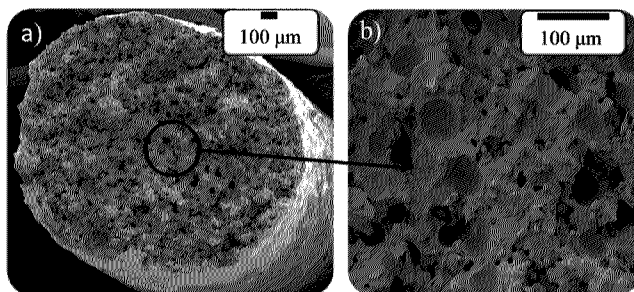
[Fig. 1]



[Fig. 2]

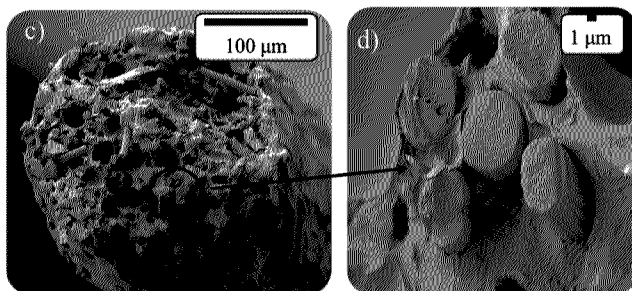


[Fig. 3]

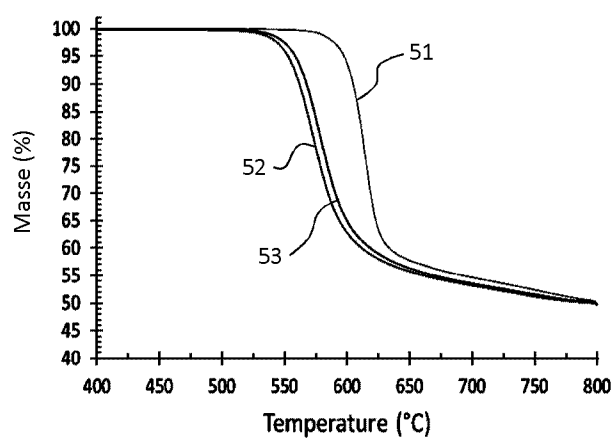




[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]

