

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 092 109**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **19 00674**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 04 B 35/634** (2019.12), B 01 J 37/34, B 33 Y 70/00,
B 33 Y 10/00

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 COMPOSITION ET PROCÉDÉ POUR FABRIQUER DES PIÈCES CONSTITUÉES PAR DES CÉRAMIQUES OXYDES OU DES PIÈCES HYBRIDES PAR UNE TECHNIQUE DE STÉRÉO-LITHOGRAPHIE.

②2 Date de dépôt : 25.01.19.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 31.07.20 Bulletin 20/31.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 08.12.23 Bulletin 23/49.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
Etablissement public — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BELLEVILLE Philippe, DIERAERT
Axel, PINTAULT Bruno et SANCHEZ Clément.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
Etablissement public.

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

FR 3 092 109 - B1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION ET PROCÉDÉ POUR FABRIQUER DES PIÈCES CONSTITUÉES PAR DES CÉRAMIQUES OXYDES OU DES PIÈCES HYBRIDES PAR UNE TECHNIQUE DE STÉRÉOLITHOGRAPHIE.

Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne une composition pour fabriquer une pièce constituée par au moins une céramique oxyde, ou une pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques par une technique de stéréolithographie, notamment une technique de stéréolithographie laser.
- [0002] Cette composition peut être éventuellement dénommée composition photopolymérisable ou photoréticulable.
- [0003] L'invention a trait, en outre, à un procédé pour fabriquer une pièce constituée par au moins une céramique oxyde, ou une pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques par une technique de stéréolithographie qui met en œuvre la dite composition.
- [0004] Le domaine technique de l'invention peut être défini comme celui de la fabrication, préparation de pièces en céramiques oxydes ou de pièces hybrides par la technique de stéréolithographie, notamment par la technique de stéréolithographie laser.

Technique antérieure

- [0005] La stéréolithographie est une technique de fabrication additive couche par couche permettant d'élaborer des architectures complexes grâce à la photopolymérisation d'une composition photosensible, photopolymérisable, comprenant une résine photosensible, photopolymérisable, à une longueur d'onde définie.
- [0006] Souvent, le terme résine est utilisé pour désigner l'ensemble de la composition photopolymérisable, photosensible comprenant les précurseurs des céramiques et les autres constituants, et non pas seulement la résine photosensible photopolymérisable seule.
- [0007] L'appellation « stéréolithographie laser » (SLA) concerne la technique dans laquelle la photo-polymérisation est induite par un rayonnement laser, par exemple un rayonnement laser UV.
- [0008] Différentes variantes de cette technique existent, telles que par exemple la photopolymérisation par projection de masque (« *Digital Light Processing* » ou « *DLP* » en langue anglaise), ou la photopolymérisation grâce à la combinaison de deux photons (« *Two Photon Polymerization* » ou « *2PP* ») par exemple.
- [0009] La stéréolithographie laser, développée dans les années 1980 (voir par exemple le

brevet US-A-4,575,330) a initialement permis d'élaborer des pièces totalement organiques.

[0010] Puis, au début des années 2000, ce procédé a été utilisé pour fabriquer des pièces en céramiques.

[0011] Pour cela, des précurseurs des céramiques sont incorporés dans la composition photosensible avant de réaliser l'impression par stéréolithographie de la pièce souhaitée.

[0012] Les précurseurs des céramiques sont des poudres des céramiques ou des composés précurseurs des céramiques dits composés précéramiques tels que des polymères précéramiques. Ces composés forment la céramique lors du traitement thermique.

[0013] La pièce obtenue à l'issue du procédé d'impression par stéréolithographie est appelée pièce crue.

[0014] Ensuite, au cours d'une étape de traitement thermique, la partie organique de la pièce crue est éliminée par déliantage alors que la partie inorganique est consolidée et densifiée par frittage.

[0015] À l'issue du procédé, une pièce en céramique possédant une architecture homothétique de la pièce crue initiale est obtenue. Les propriétés de la céramique dépendent principalement de sa nature chimique (oxyde, carbure, ou composé mixte), de sa géométrie, de sa densité et de sa microstructure.

[0016] L'architecture et la microstructure finales sont influencées par la composition de la résine, par le procédé d'impression et par le traitement thermique effectué.

[0017] L'élaboration de céramiques par stéréolithographie nécessite donc la formulation d'une composition contenant une résine photo-polymérisable ainsi que des précurseurs des céramiques. Lorsque ces précurseurs sont des poudres céramiques, telles que des poudres de silice, alumine ou zircone, un taux de charge d'environ 50% volumique est généralement nécessaire afin d'obtenir une céramique dense à l'issue de l'étape de traitement thermique.

[0018] Il faut également veiller à ce que la viscosité de la composition ne dépasse pas 3 Pa.s pour assurer un bon écoulement de la composition entre l'impression de deux couches successives.

[0019] Si le taux de charge est plus faible, la céramique aura une densité plus faible, et donc des propriétés mécaniques moindres. Des défauts peuvent également apparaître lors de l'étape de frittage. L'augmentation du taux de charge d'une résine implique une augmentation de sa viscosité. De plus, l'incorporation de particules céramiques dans la résine diminue la résolution d'impression qu'il est possible d'atteindre en raison de la diffraction du faisceau laser par les particules. La diffraction est due à la différence d'indice optique entre la résine (compris entre 1,3 et 1,5) et les particules céramiques (1,5 pour la silice, 1,7 pour l'alumine, 1,85 pour la zircone).

[0020] Ces deux éléments, à savoir la viscosité et la diffraction limitent la complexité des

pièces qu'il est possible d'élaborer par stéréolithographie, notamment par SLA.

- [0021] La formulation de la résine de stéréolithographie, notamment de SLA, est primordiale pour maîtriser les réactions de polymérisation, ce qui influence directement la géométrie de la pièce imprimée.
- [0022] Deux types de polymères sont principalement utilisés en tant que résines de stéréolithographie, à savoir : les résines à base de polymères époxydes ou vinyliques et celles à base de polymères de type acrylate. Les formulations de résines de SLA à base de polymères acrylates sont les plus utilisées lors de l'élaboration de céramiques par SLA en raison de leur plus faible viscosité et de la grande réactivité des fonctions acrylates. De plus, la polymérisation de type radicalaire est déclenchée à partir de la décomposition d'un photo-amorceur radicalaire. Ces photo-amorceurs se caractérisent par un haut taux d'initiation. Il existe une très grande diversité de polymères acrylates. Plus la chaîne carbonée est longue et plus le nombre de fonctions acrylate est élevé, plus le polymère est visqueux et sa réticulation sera d'autant plus importante après polymérisation. Les propriétés mécaniques de la pièce crue sont alors plus élevées et son module d'élasticité est plus faible comparés à ceux d'un polymère avec une fonctionnalité ou une longueur de chaîne carbonée plus courte. Cependant, le retrait apparaissant lors de la polymérisation est d'autant plus important lorsque la fonctionnalité des monomères augmente. De plus, pour une fonctionnalité et une longueur de chaîne élevée, la vitesse de polymérisation est plus élevée et la flexibilité diminue, ce qui se traduit par un volume polymérisé plus important, et donc une diminution de la résolution d'impression.
- [0023] Une imprimante de stéréolithographie, notamment de stéréolithographie SLA, et un procédé d'impression, qui sont utilisés pour préparer une pièce crue, sont schématisés sur la figure 1 décrite plus loin.
- [0024] On note que, sur cette Figure, la pièce imprimée est disposée sur la face inférieure du plateau d'impression.
- [0025] Une telle disposition permet l'impression de pièces creuses, mais en contrepartie une forte adhérence entre le plateau d'impression et la pièce imprimée est nécessaire. De plus, la pièce s'autosupporte durant le procédé. La pièce crue doit donc posséder des propriétés mécaniques suffisantes pour ne pas casser durant l'impression. L'impression de pièces contenant des poudres céramiques nécessite des propriétés mécaniques encore plus élevées en raison du poids induit par la présence des poudres.
- [0026] Plus la fraction volumique de poudre est élevée, plus les propriétés mécaniques doivent être élevées. Il est donc primordial de contrôler la formulation des compositions, photosensibles, photopolymérisables pour conserver la meilleure résolution d'impression possible tout en garantissant que les propriétés mécaniques soient suffisantes pour réaliser l'impression complète de la pièce.

- [0027] La nature chimique, la taille, la géométrie, le taux de charge et la répartition granulométrique des poudres utilisées sont des paramètres qui influencent la viscosité de la composition photosensible.
- [0028] La demande WO-A2-03/066326 un procédé de préparation de pièces céramiques en zircon ou alumine à partir d'une résine chargée entre 50 et 60 %_{vol} en poudre céramique. Ces suspensions ont une viscosité supérieure à 10 000 Pa.s (pour une vitesse de cisaillement de 0,1 s⁻¹). Il n'est pas possible d'imprimer des géométries complexes à partir de ces préparations.
- [0029] La plupart des procédés de stéréolithographie, notamment de stéréolithographie SLA de l'art antérieur, mettent en œuvre en tant que précurseurs, des poudres micrométriques de céramiques oxydes.
- [0030] Avec de telles poudres micrométriques, il est possible de préparer des compositions photoréticulables avec des taux de charge (teneur en poudre céramique) élevés, par exemple de 50% volumique.
- [0031] De telles compositions conviennent bien pour la préparation de pièces massives dans lesquelles une finesse des détails n'est pas recherchée. On peut en effet utiliser alors une composition très visqueuse.
- [0032] Mais si la composition est visqueuse, on n'arrive pas à obtenir une impression d'une grande finesse, avec un niveau de détail faible, par exemple inférieur à 250 microns, voire à 200 microns, et une faible résolution, par exemple inférieure à 50 microns.
- [0033] Si toutefois on prépare des compositions comprenant des poudres micrométriques permettant d'obtenir des pièces avec une impression fine, alors ces pièces sont fragiles.
- [0034] Il serait intéressant d'utiliser, en tant que précurseurs, des poudres nanométriques de céramiques oxydes.
- [0035] En effet, les poudres nanométriques présentent l'avantage de pouvoir être frittées à une température de frittage inférieure celle des particules micrométriques.
- [0036] Les pièces obtenues avec des poudres nanométriques ont une microstructure plus fine, un niveau de détail plus fin que les pièces obtenues avec des poudres micrométriques, et leurs propriétés mécaniques sont meilleures.
- [0037] Cependant, avec les poudres nanométriques, on ne parvient pas à obtenir des compositions qui ont, à la fois, un taux de charge suffisamment élevé, par exemple supérieur ou égal à 25% ou 30% en masse, pour posséder de bonnes propriétés mécaniques, et une viscosité faible pour préparer des pièces ayant des architectures complexes, et un niveau de détail d'impression minimal c'est-à-dire une grande finesse et une faible résolution.
- [0038] Autrement dit, avec les poudres micrométriques, on peut avoir des compositions avec un taux de charge plus important qu'avec les poudres nanométriques, donc avec une viscosité plus importante et les pièces obtenues ont une finesse moindre, tandis

qu'avec les poudres nanométriques, on n'arrive pas à avoir un taux de charge suffisant, par exemple supérieur ou égal à 25% ou 30% en masse et une viscosité faible.

[0039] En d'autres termes, l'utilisation d'une seule population de particules de tailles nanométriques ne permet pas d'élaborer des résines à haut taux de charge (par exemple supérieur à 25% ou 30% en masse) suffisamment fluides (présence d'un écoulement de la résine entre l'impression de deux couches) pour l'élaboration d'architectures complexes.

[0040] Il existe donc, au regard de ce qui précède, un besoin pour une composition pour fabriquer une pièce constituée par au moins une céramique oxyde ou une pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques, par une technique de stéréolithographie, notamment une technologie mettant en œuvre un rayonnement UV tel que la stéréolithographie SLA, qui présente un taux de charge élevé, une viscosité faible, par exemple inférieure ou égale à 5 Pa.s à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 1 Pa.s à 20°C, pour une vitesse de cisaillement de 50 s⁻¹, et qui permette ainsi de préparer des pièces aux géométries, architectures, complexes avec un niveau de détail d'impression et une résolution minimales, et avec d'excellentes propriétés mécaniques (à savoir notamment des pièces résistantes et manipulables).

[0041] Il existe, en outre, au regard de ce qui précède, un besoin pour une composition pour fabriquer une pièce constituée par au moins une céramique oxyde ou une pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques, par une technique de stéréolithographie qui ne présente pas les défauts, inconvénients et désavantages des compositions de l'art antérieur, et qui résolve les problèmes posés par les compositions de l'art antérieur.

[0042] Le but de la présente invention est de fournir une composition pour fabriquer une pièce constituée par au moins une céramique oxyde ou une pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques, par une technique de stéréolithographie, qui réponde entre autres aux besoins mentionnés plus haut et qui remplisse les exigences et critères énumérés plus haut pour une telle composition.

Exposé de l'invention

[0043] Ce but, et d'autres encore, sont atteints, conformément à l'invention, par une composition photopolymérisable pour fabriquer une pièce constituée par au moins une céramique oxyde, ou une pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques, par une technique de stéréolithographie, ladite composition comprenant :

- au moins un composé organique photopolymérisable ;
- au moins un photo-initiateur (photoamorceur);

- au moins un précurseur de la céramique oxyde ;

caractérisée en ce que :

- ladite composition comprend de 25% à 70% en masse, de préférence de 25% à 60% en masse, de préférence encore de 30% à 60% en masse, mieux de 40% à 60% en masse, mieux encore de 50% à 60% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, du au moins un précurseur de la céramique oxyde (ce pourcentage est généralement dénommé taux de charge) ; et en ce que :

- ledit au moins un précurseur de la céramique oxyde comprend, de préférence est constitué par, un mélange comprenant, de préférence constitué par, une poudre nanométrique de la céramique oxyde, et au moins un autre élément choisi parmi une poudre micrométrique de la céramique oxyde et un composé précéramique de la céramique oxyde ;

- étant entendu que pour déterminer la masse du au moins un précurseur de la céramique oxyde, la masse du composé précéramique de la céramique oxyde est ramenée à la masse de la céramique oxyde susceptible d'être obtenue à partir de ce composé précéramique de la céramique oxyde.

[0044] Le but de l'invention est atteint quel que soit l'autre élément présent dans la composition selon l'invention.

[0045] La quantité totale de précurseur de la céramique oxyde peut être appelée taux de charge (en % en masse de la composition).

[0046] La viscosité de la composition selon l'invention est généralement inférieure ou égale à 5 Pa.s à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 1 Pa.s à 20°C, pour une vitesse de cisaillement de 50 s⁻¹.

[0047] Cette viscosité est mesurée avec un viscosimètre standard de laboratoire.

[0048] Les termes « composé précéramique de la céramique oxyde » sont clairs pour l'homme du métier.

[0049] Les composés précéramique de la céramique oxyde sont bien entendus différents des céramiques oxydes et des poudres de ces céramiques oxydes.

[0050] Ces composés précéramiques de la céramique oxyde sont généralement des composés organométalliques ou organométalloïdes.

[0051] Ces composés précéramiques de la céramique oxyde peuvent être généralement définis comme des composés qui peuvent donner une céramique oxyde généralement lors d'un traitement thermique.

[0052] Par poudre micrométrique, on entend que cette poudre est constituée par des particules présentant une taille moyenne en nombre de 1 à 10 µm, de préférence de 3 à 10 µm.

[0053] Cette taille peut être mesurée par une technique de diffusion dynamique de la lumière avec un granulomètre laser (voir plus bas), et/ou par observation au Microscope élec-

tronique à balayage (MEB) et/ou au microscope électronique à transmission (MET).

- [0054] Par poudre nanométrique, on entend que cette poudre est constituée par des particules présentant une taille moyenne en nombre de 10 à 150 nm, de préférence de 20 à 30 nm.
- [0055] Cette taille peut être mesurée par une technique de diffusion dynamique de la lumière avec un granulomètre laser (voir plus bas), et/ou par observation au Microscope électronique à balayage (MEB) et/ou au microscope électronique à transmission (MET).
- [0056] Éventuellement, les particules de la poudre nanométrique de la céramique oxyde et/ou poudre micrométrique de la céramique oxyde peuvent être fonctionnalisées par greffage.
- [0057] La composition selon l'invention permet notamment de fabriquer des pièces mécaniquement résistantes, avec une faible conductivité thermique et thermique car sans carbone (pour les pièces constituées par au moins une céramique oxyde), aux architectures complexes avec un faible niveau de détail, par exemple inférieur ou égal à 250 μm , voire à 200 μm et une haute résolution, par exemple de +/- 50 μm .
- [0058] Par niveau de détail, on entend la plus petite taille des motifs imprimés.
- [0059] Par résolution, on entend la différence entre la taille des motifs imprimés souhaitée et la taille qui est effectivement obtenue dans la pièce fabriquée.
- [0060] Ledit au moins un précurseur de la céramique oxyde peut comprendre, de préférence être constitué par, un mélange comprenant, de préférence constitué par, une poudre nanométrique de la céramique oxyde et une poudre micrométrique de la céramique oxyde.
- [0061] Des compositions photopolymérisables pour la stéréolithographie comprenant la combinaison d'une poudre nanométrique d'une céramique oxyde et d'une poudre micrométrique de la céramique oxyde, autrement dit une population bimodale de particules, ne sont ni décrites ni suggérées dans l'art antérieur.
- [0062] Il s'est avéré, de manière surprenante, selon l'invention, que la formulation de compositions qui sont très chargées en poudres de précurseurs, par exemple jusqu'à 40% en masse, 50% en masse, voire 60% en masse, tout en étant fluides, était possible en utilisant une répartition, population bimodale de particules.
- [0063] Par composition fluide, on entend que ces compositions ont la viscosité précisée plus haut.
- [0064] Ces compositions permettent de préparer des pièces céramiques aux architectures complexes et mécaniquement résistantes (manipulables).
- [0065] Ces pièces ont notamment un niveau de détail imprimable faible, notamment inférieur à 200 μm et une résolution minimale, notamment meilleure que 50 μm .
- [0066] Ces pièces présentent également un faible retrait, notamment inférieur à 20% linéaire.

- [0067] Avantageusement, le mélange comprenant, de préférence constitué par, une poudre nanométrique de la céramique oxyde et une poudre micrométrique de la céramique oxyde peut comprendre, de préférence être constitué par, de 5% à 50% en masse, de préférence de 10% à 30% en masse, par rapport à la masse du mélange, de la poudre nanométrique de la céramique oxyde et de 50% à 95% en masse, de préférence de 70% à 90% en masse, par rapport à la masse du mélange de la poudre micrométrique de la céramique oxyde.
- [0068] En particulier, dans les plages préférées de 10% à 30% en masse, par rapport à la masse du mélange, de la poudre nanométrique de la céramique oxyde et de 70% à 90% en masse par rapport à la masse du mélange de la poudre micrométrique de la céramique oxyde, on a l'assurance que la composition peut avoir un taux de charge global important, par exemple supérieur ou égal à 40% en masse, et une viscosité suffisamment faible (inférieure ou égale à 5 Pa.s, de préférence inférieure ou égale à 1 Pa.s pour une vitesse de cisaillement de 50 s⁻¹) pour élaborer des pièces aux architectures complexes et résistantes (manipulables), alors que ce n'est pas toujours le cas avec un mélange en dehors de ces plages préférées et comprenant par exemple 60% en masse par rapport à la masse du mélange de la poudre micrométrique de la céramique oxyde et 40% en masse, par rapport à la masse du mélange, de la poudre nanométrique de la céramique oxyde.
- [0069] Pour un taux de charge identique (par exemple 40% en masse), les propriétés mécaniques d'une pièce en céramique élaborée à partir d'une composition contenant un mélange bimodal de poudre dans la proportion 70% en masse de poudre micrométrique/30% en masse de poudre nanométrique sont les plus élevées, comparées à d'autres répartitions granulométriques telles que 90% en masse de poudre micrométrique/10% en masse de poudre nanométrique ou 80% en masse de poudre micrométrique/20% en masse de poudre nanométrique.
- [0070] Ou bien ledit au moins un précurseur de la céramique oxyde peut comprendre, de préférence être constitué par, un mélange comprenant, de préférence constitué par, une poudre nanométrique de la céramique oxyde, et un composé précéramique de la céramique oxyde.
- [0071] Des compositions photopolymérisables pour la stéréolithographie comprenant la combinaison d'une poudre nanométrique d'une céramique oxyde et d'un composé précéramique de la céramique oxyde ne sont ni décrites ni suggérées dans l'art antérieur.
- [0072] Il s'est avéré, là-aussi de manière surprenante, que l'utilisation de précurseurs « hybrides » comprenant la combinaison d'une poudre nanométrique d'une céramique oxyde et d'un composé précéramique de la céramique oxyde conduit à des pièces avec des architectures complexes et de bonnes propriétés mécaniques, et ce même pour un faible taux de précurseur (par exemple inférieur 40 % en masse).

- [0073] Avantageusement, ledit au moins un précurseur de la céramique oxyde peut comprendre, de préférence être constitué par, un mélange comprenant, de préférence constitué par :
- un mélange d'une poudre nanométrique de la céramique oxyde et d'une poudre micrométrique de la céramique oxyde, et
 - un composé précéramique de la céramique oxyde.
- [0074] C'est-à-dire que le précurseur comprend alors la combinaison d'un composé précéramique de la céramique oxyde et d'une population bimodale de particules.
- [0075] Le rapport de la quantité de poudre nanométrique de la céramique oxyde ou du mélange de la poudre nanométrique de la céramique oxyde et de la poudre micrométrique de la céramique oxyde à la quantité de composé précéramique (ou vice et versa) module la microstructure finale de la céramique.
- [0076] Le retrait peut également être contrôlé par ce rapport. Il peut être supérieur à 35% linéaire.
- [0077] Avantageusement, la composition peut comprendre, de préférence être constituée par, de 40% à 90% en masse, de préférence de 50% à 75% en masse, par exemple 50% en masse, par rapport à la masse totale de la composition de la poudre nanométrique de la céramique oxyde ou du mélange de la poudre nanométrique de la céramique oxyde et de la poudre micrométrique de la céramique oxyde; et de 10% à 60% en masse, de préférence de 25% à 50% en masse, par exemple 50% en masse, par rapport à la masse totale de la composition du composé précéramique de la céramique oxyde.
- [0078] L'utilisation de cette composition hybride permet, à taux de charge identique, d'atteindre des niveaux de détails plus fins que lorsque le précurseur comprend uniquement des poudres céramiques.
- [0079] Les dimensions de la pièce crue après impression sont identiques à celles d'une pièce dont le précurseur comprend uniquement des poudres céramiques.
- [0080] Le retrait observé lors du frittage est cependant plus important, ce qui explique pourquoi le niveau de détail réalisable est plus fin. Plus le taux de conversion du composé précéramique est faible, plus le retrait observé lors du frittage augmente.
- [0081] Le niveau de détail réalisable ainsi que les propriétés mécaniques de la céramique dépendent de plusieurs paramètres. Pour un taux de charge équivalent (par exemple de 40% en masse), le niveau de détail réalisable est plus fin lorsque la proportion de composés précéramiques tel que des polymères précéramiques augmente.
- [0082] La formulation d'une composition à un taux de charge élevé, par exemple de 40% en masse, est surtout possible en utilisant uniquement des poudres nanométriques et des composés précurseurs précéramiques tels que des polymères précéramiques, mais également en utilisant une distribution de poudres céramiques bimodale (utilisation de poudres micrométriques et nanométriques).

- [0083] Le niveau de détail qu'il est possible d'imprimer avec ces compositions est inférieur ou égal à 250, voire inférieur ou égal à 200 μm . Les dimensions globales de la pièce sont également plus petites comparé à une structure équivalente imprimée à partir de précurseurs de type poudre céramique en raison du retrait induit par la conversion du composé précurseur précéramique en céramique.
- [0084] De plus, l'anisotropie des dimensions lors de l'impression et l'anisotropie du retrait lors du frittage entraînent une augmentation de la fraction volumique solide de la structure préparée à partir de précurseurs hybrides, comparé à la même structure réalisée uniquement à partir de précurseurs inorganiques de type poudre céramique. En conséquence, les propriétés mécaniques de cette céramique sont supérieures.
- [0085] Pour un taux de charge global déterminé, par exemple de 40% en masse, il est possible d'utiliser uniquement des particules nanométriques et des composés précéramiques tels que des polymères précéramiques pour obtenir le meilleur compromis entre propriétés mécaniques et niveau de détail fin, mais il est aussi possible d'utiliser une distribution de poudres céramiques bimodale et des composés précéramiques. Lorsque le taux de poudre augmente, le niveau de détail qu'il est possible d'imprimer diminue et les propriétés mécaniques augmentent, et lorsque le taux de composés précéramiques tels que des polymères précéramiques est trop important, les propriétés mécaniques de la céramique peuvent être dégradées.
- [0086] Avantagement, la céramique oxyde peut être choisie parmi les oxydes de métaux, les oxydes de métalloïdes, les oxydes mixtes de métaux et/ou de métalloïdes, et les mélanges desdits oxydes de métaux, oxydes de métalloïdes, et oxydes mixtes de métaux et/ou de métalloïdes.
- [0087] La céramique oxyde peut être choisie notamment parmi les oxydes et oxydes mixtes de métaux de transition comme la zircone, l'oxyde de titane, et l'oxyde de titane-hafnium ; la silice ; l'alumine ; et leurs mélanges.
- [0088] Avantagement, le composé précéramique de la céramique oxyde telle que la silice, peut être choisi parmi les polysiloxanes ; les géopolymères par exemple les géopolymères aluminosilicates; les silsesquioxanes ; et leurs mélanges. Parmi les polysiloxanes (ou silicones), on peut citer les composés disponibles auprès de la société WACKER® sous la dénomination de SILRES®, tels que le SILRES® H44, qui sont des résines silicones, plus exactement des polysiloxanes hautement réticulés avec des groupes organiques latéraux.
- [0089] Avantagement, la composition peut comprendre de 30% à 75% en masse, de préférence de 40% à 60% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, du au moins un composé organique photopolymérisable.
- [0090] Avantagement, le au moins un composé organique photopolymérisable peut être choisi parmi les composés organiques photopolymérisables comprenant au moins une

fonction choisie parmi les fonctions acrylate, époxy, uréthane, et vinyle.

[0091] Le composé organique photopolymérisable peut être choisi notamment parmi les polyacrylates (généralement non polymères) comprenant plus de deux fonctions acrylates, tels que le triacrylate de pentaérythritol, ou le tétraacrylate de pentaérythritol ; les polymères comprenant au moins deux fonctions acrylates, tels que les diacrylates de poly(éthylèneglycol) ; les composés non polymères comprenant une ou deux fonctions acrylates, dits diluants réactifs, tels que le diacrylate de 1,6-hexanediol(HDDA) et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle ; et leurs mélanges.

[0092] En particulier, la composition peut comprendre au moins un premier composé organique photopolymérisable choisi parmi les polyacrylates (généralement non polymères) comprenant plus de deux fonctions acrylates tels que le triacrylate de pentaérythritol, ou le tétraacrylate de pentaérythritol et les polymères comprenant au moins deux fonctions acrylates tels que les diacrylates de poly(éthylèneglycol) ; et au moins un second composé organique photopolymérisable choisi parmi les composés non polymères comprenant une ou deux fonctions acrylates, dits diluants réactifs, tels que le diacrylate de 1,6-hexanediol(HDDA) et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle.

[0093] Avantagement, la composition peut comprendre de 10% à 60% en masse, de préférence de 20% à 40% en masse par rapport à la masse totale de la composition, du au moins un premier composé organique photopolymérisable, et de 10% à 50% en masse, de préférence de 20% à 40% en masse par rapport à la masse totale de la composition, du au moins un second composé organique photopolymérisable.

[0094] Le rapport en masse du premier composé organique photopolymérisable au second composé organique polymérisable peut être de 2/1 à 1/1, par exemple de 1/1.

[0095] Autrement dit, les composés organiques photopolymérisables, photoréticulables, peuvent être classés en deux catégories, à savoir :

- Les polyacrylates à haute fonctionnalité (par exemple 2 ou plus de 2 fonctions acrylates) et/ou à longues chaînes carbonées, tels que les Poly(éthylène glycol) diacrylate 700, le Pentaérythritol triacrylate ou le Pentaérythritol tétraacrylate. Plus le nombre de fonctions acrylate est élevé, et plus la chaîne carbonée est longue, plus le réseau polymère sera réticulé et les propriétés mécaniques seront d'autant plus élevées. En contrepartie, le volume polymérisé est plus important, ce qui se traduit par une augmentation de la taille minimale qu'il est possible d'imprimer. Le retrait durant la polymérisation augmente avec la fonctionnalisation du polymère.

- Les monoacrylates ou les polyacrylates à faible fonctionnalité (par exemple 1 ou 2 fonctions acrylate) et courtes chaînes carbonées, tels que le 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) ou le 2-hydroxyethyl acrylate (HEA). Ces composés ont un rôle de diluant réactif.

[0096] Le niveau de détail qu'il est possible d'imprimer ainsi que la résolution dépend di-

rectement de la proportion de ces composés. La composition selon l'invention peut être adaptée pour imprimer des architectures complexes. Le niveau de détail qu'il est possible d'imprimer sera d'autant plus petit que le taux du second composé organique photopolymérisable (diluant réactif) sera élevé. Il faut cependant que les propriétés mécaniques de la pièce crue soient suffisantes pour supporter le procédé d'impression.

- [0097] Le taux du premier composé organique photopolymérisable (polyacrylate) doit donc être suffisamment élevé pour apporter ces propriétés mécaniques.
- [0098] Comme on l'a indiqué plus haut, le rapport en masse du premier composé organique photopolymérisable au second composé organique polymérisable est de préférence 1/1, ce qui permet d'obtenir à la fois, un niveau de détail faible et de bonnes propriétés mécaniques de la pièce crue.
- [0099] Avantagement, la composition comprend de 0,05% à 1,00% en masse de la masse de la composition du au moins un photo-initiateur.
- [0100] La réticulation des acrylates, notamment, a lieu par polymérisation radicalaire. Ces réactions sont initiées à partir d'un photo-initiateur de type radicalaire. Les mécanismes reposent sur l'excitation du photo-initiateur par absorption d'un photon tel qu'un photon UV, puis sur la génération d'un radical lors du mécanisme de désexcitation. Le photo-initiateur doit avoir un haut taux d'initiation pour assurer un haut taux de conversion de la réaction radicalaire, et donc une bonne résolution d'impression. Il doit également absorber à la longueur d'onde du rayonnement photonique, par exemple à la longueur d'onde d'émission du laser de l'imprimante de SLA.
- [0101] De tels photo-initiateurs sont connus de l'homme du métier.
- [0102] On peut citer par exemple le composé disponible auprès de la société CIBA® sous la dénomination de Irgacure® 819, qui est le bis(2,4,6 – triméthylbenzoyl)-phénylphosphinoxyde.
- [0103] Avantagement, la composition peut comprendre en outre au moins un agent absorbant les UV, de préférence en une quantité de 0,05% à 1% en masse de la masse de la composition.
- [0104] De tels agents absorbant les UV sont connus de l'homme du métier.
- [0105] On peut citer par exemple le composé disponible auprès de la société SIGMA-ALDRICH® sous la dénomination de SUDAN® 1, qui est le 1-(phénylthiazényl)naphtalène-2-ol, ou le composé connu sous la dénomination de Absorbant UV 133.
- [0106] Avantagement, la composition peut comprendre en outre au moins un agent dispersant, de préférence en une quantité de 1% à 5% en masse, de préférence encore en une quantité de 2% à 4% en masse de la masse de la composition.
- [0107] L'agent dispersant peut être notamment le Bis[2-(méthacryloyloxy)éthyle]

phosphate.

- [0108] L'utilisation d'un agent dispersant favorise l'obtention d'une composition fluide. Le dispersant limite également la sédimentation des particules, augmentant ainsi la durée d'utilisation de la composition.
- [0109] De préférence, l'agent dispersant est utilisé en combinaison avec une concentration élevée de diluant réactif ce qui favorise encore plus l'obtention d'une composition fluide.
- [0110] Les particules de la poudre nanométrique de la céramique oxyde et/ou de la poudre micrométrique de la céramique oxyde peuvent être fonctionnalisées par greffage, par exemple avec un composé comme le méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)-propyle.
- [0111] Ces particules greffées peuvent notamment éventuellement remplacer l'agent dispersant, ou être utilisé en complément de celui-ci.
- [0112] Avantagusement, la composition peut comprendre en outre au moins un agent plastifiant, de préférence, ledit agent plastifiant est choisi parmi les glycols comme le polyéthylène glycol, les phtalates comme le phtalate de dibutyle, et le glycérol.
- [0113] L'invention concerne, en outre, un procédé pour fabriquer une pièce constituée par au moins une céramique oxyde, ou une pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques, par une technique de stéréolithographie, comprenant les étapes successives suivantes :
- a) on met en contact un support avec une couche de la composition décrite dans ce qui précède;
 - b) on expose une ou des zones choisies de la couche de la composition à un rayonnement photonique moyennant quoi on obtient une première couche polymérisée localement de la pièce ;
 - c) on met en contact la première couche polymérisée localement avec une couche de la composition photopolymérisable décrite dans ce qui précède ;
 - d) on expose une ou des zones choisies de ladite couche de la composition à un rayonnement photonique moyennant quoi on obtient une deuxième couche polymérisée localement de la pièce ;
 - e) on répète les étapes c) et d) le nombre de fois nécessaire pour que les couches polymérisées localement constituent une pièce à l'état cru ;
 - f) on sépare la pièce à l'état cru du support ;
 - g) éventuellement, à l'issue de l'étape e) et/ou de l'étape f) on nettoie la pièce à l'état cru en la mettant en contact avec un solvant organique, choisi de préférence parmi les alcools tels que l'éthanol, les propanols et leurs mélanges ;
 - h) éventuellement on sèche la pièce nettoyée à l'état cru;
 - i) on effectue un traitement thermique pour éliminer totalement les constituants organiques de la pièce à l'état cru et pour fritter et densifier la pièce à l'état cru

moyennant quoi on obtient une pièce constituée par au moins une céramique oxyde ; ou bien on effectue un traitement thermique pour éliminer partiellement les constituants organiques de la pièce à l'état cru moyennant quoi on obtient une pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques.

- [0114] Le procédé selon l'invention se différencie des procédés de l'art antérieur essentiellement par la composition photopolymérisable spécifique, selon l'invention, décrite plus haut.
- [0115] Le procédé selon l'invention présente donc tous les effets et avantages inattendus déjà exposés plus haut et inhérents, dus, à cette composition.
- [0116] La pièce constituée par au moins une céramique oxyde contient généralement moins de 100 ppm (massique) de carbone. Ce taux très faible de carbone résiduel constitue une des différences fondamentales qui existent entre les pièces préparées par le procédé selon l'invention et les pièces préparées par les procédés de l'art antérieur.
- [0117] On peut considérer que cette pièce est en oxyde pur.
- [0118] Cette pièce constituée par au moins une céramique oxyde, en oxyde pur, et qui contient peu ou pas de carbone, a donc de bonnes propriétés d'isolation thermique et électrique.
- [0119] La pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques comprend plus de 10% massique de carbone, généralement ladite pièce hybride comprend plus de 10% massique de carbone, et au maximum 50% massique de carbone.
- [0120] Une telle pièce hybride présente l'avantage d'être moins rigide que la pièce constituée par au moins une céramique oxyde, de posséder une certaine souplesse, flexibilité, ce qui peut présenter un certain intérêt dans certaines applications.
- [0121] Les étapes c) et d) peuvent être répétées de 1 à 2000 fois, de préférence de 2 à 1000 fois, de préférence encore de 3 à 600 fois, mieux de 4 à 500 fois.
- [0122] Avantageusement, le rayonnement photonique peut être un rayonnement UV, de préférence un rayonnement laser UV.
- [0123] Avantageusement, lors de l'étape i), le traitement thermique pour éliminer totalement les constituants organiques de la pièce à l'état cru et pour fritter densifier la pièce à l'état cru peut comprendre un palier à une température de palier 800°C à 1700°C, de préférence de 1100°C à 1300°C, par exemple de 1200°C, pendant une durée de 1 à 10 heures, par exemple de 5 heures ; et le traitement thermique pour éliminer partiellement les constituants organiques de la pièce à l'état cru peut comprendre un palier à une température de 100°C à 500°C, de préférence de 100°C à 200°C, de préférence encore de 150°C à 200°C pendant une durée de 1 à 10 heures, par exemple de 5 heures .
- [0124] Avantageusement, lors de l'étape i), lors du traitement thermique pour éliminer to-

talement les constituants organiques de la pièce à l'état cru et pour fritter densifier la pièce à l'état cru, la température de palier est atteinte en une durée de 10 à 40 heures (montée lente) par exemple de 30 heures, de préférence en observant un ou plusieurs paliers intermédiaires à des températures inférieures à la température de pâleur. Ce ou ces palier(s) intermédiaires peuvent avoir une durée de 3 à 5 heures.

[0125] Le traitement thermique peut être réalisé sous une atmosphère d'air, sous une atmosphère d'un gaz neutre tel que l'argon, ou sous atmosphère réductrice.

[0126] Avantagement, la pièce constituée par au moins une céramique oxyde ou la pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques peuvent comprendre une structure tridimensionnelle dense, ou une structure tridimensionnelle poreuse à porosité ouverte pouvant servir de matrice (treillis) hôte tridimensionnelle poreuse à porosité ouverte.

[0127] La pièce constituée par au moins une céramique oxyde ou la pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques peuvent jouer le rôle de renfort céramique à structure tridimensionnelle poreuse à porosité ouverte formant une matrice ou treillis recevant un isolant thermique tel qu'un aérogel ou une mousse métallique.

[0128] La pièce constituée par au moins une céramique oxyde ou la pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques avec une structure tridimensionnelle poreuse à porosité ouverte peut être fonctionnalisée par des groupements chimiques, par exemple par des groupements fonctionnels possédant des propriétés optiques, par exemples des propriétés phosphorescentes ou luminescentes.

[0129] La pièce constituée par au moins une céramique oxyde ou la pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques peuvent être un catalyseur.

[0130] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui suit, notamment de modes de réalisation particuliers de l'invention. Cette description détaillée étant faite à titre illustratif et non limitatif en relation avec les dessins joints.

Brève description des dessins

[0131] [fig.1] montre, au moyen de vues schématiques en coupe ; verticale, les différentes étapes d'un procédé de fabrication, d'impression d'une pièce par stéréolithographie SLA.

[0132] Ce procédé peut être notamment le procédé selon l'invention pour fabriquer une pièce en au moins une céramique oxyde par une technique de stéréolithographie SLA.

[0133] [fig.2] montre le hachurage, et les contours réalisés par le laser lors du processus de polymérisation d'une couche.

[0134] [fig.3] montre un fichier numérique utilisé pour l'impression des cylindres micro-

structures des exemples.

- [0135] [fig.4] est une vue schématique en coupe verticale qui montre la première étape de nettoyage qui peut être utilisée dans le procédé selon l'invention, et qui est notamment utilisée dans les exemples.
- [0136] [fig.5] est un graphique qui représente un cycle thermique de déliantage-frittage mis en œuvre dans le procédé selon l'invention.
- [0137] En abscisse est porté le temps (en heures), et en ordonnée est portée la température (en °C).
- [0138] [fig.6] est une photographie de la pièce, qui est un cylindre microstructuré, fabriquée dans l'exemple 1.
- [0139] Les carreaux que l'on voit sur cette photographie ont un côté de 2,54 cm (1 pouce).
- [0140] [fig.7] est une photographie qui montre la pièce, qui est un cylindre microstructuré, fabriquée dans l'exemple 2 (à gauche) et la pièce, qui est un cylindre microstructuré, fabriquée dans l'exemple 3 (à droite).
- [0141] [fig.8] est une photographie de la pièce, qui est un cylindre microstructuré, fabriquée dans l'exemple 4.
- [0142] Les carreaux que l'on voit sur cette photographie ont un côté de 2,54 cm (1 pouce).
- [0143] [fig.9] est une photographie de la pièce, qui est un cylindre microstructuré, fabriquée dans l'exemple 5.
- [0144] Les carreaux que l'on voit sur cette photographie ont un côté de 2,54 cm (1 pouce).
- [0145] [fig.10] est une photographie, vue du dessus de la pièce, qui est un cylindre microstructuré, fabriquée dans l'exemple 5.
- [0146] **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**
- [0147] La description détaillée qui suit est essentiellement faite en relation avec le procédé selon l'invention, ce procédé mettant en œuvre la composition selon l'invention, telle qu'elle a été décrite plus haut.
- [0148] En outre, la description qui suit est plutôt faite dans le cadre d'une photopolymérisation par un rayonnement UV émise par un laser, mais il est bien évident que l'invention n'y est pas limitée et que la photopolymérisation pourrait être réalisée par des rayonnements autres que le rayonnement UV, par exemple par un rayonnement visible.
- [0149] De la même manière, le rayonnement n'est pas limité aux rayonnements émis par un laser, et pourrait être un rayonnement émis par exemple par un projecteur dit projecteur « DLP » (« *Digital Light Process* »).
- [0150] La fabrication, impression d'une pièce crue par stéréolithographie laser SLA est présentée sur la Figure 1. Il s'agit donc des étapes a) à e) du procédé revendiqué.
- [0151] Le procédé montré sur la figure 1 est mis en œuvre avec un appareil, à savoir une imprimante, comprenant un plateau d'impression (11), un bac transparent (12) à la

lumière laser UV, comprenant un fond transparent (13). Le bac reçoit une composition, résine photopolymérisable (14).

- [0152] L'appareil comprend en outre un laser UV (15) disposé sous le fond transparent (13) du bac (12) pour émettre un rayonnement laser UV, par exemple d'une longueur d'onde de 405 nm, et un miroir pivotant (16) également disposé sous le fond transparent (13) du bac (12) pour diriger le faisceau émis par le laser (15) et pour que le faisceau (17) émis par le laser (15) irradie la résine selon un tracé, motif, défini dans le plan X, Y.
- [0153] Sur la Figure 1, le laser UV (15) est disposé sous le fond transparent (13) du bac (12), mais il est bien évident que le laser pourrait être disposé différemment par exemple au-dessus du bac (12) et du plateau d'impression, auquel cas la pièce crue est imprimée sur la face supérieure du plateau d'impression et non sur la face inférieure du plateau d'impression comme représenté sur la Figure 1.
- [0154] Ce procédé comprend les étapes successives suivantes :
- Étape 1 : le plateau d'impression (11) descend dans le bac de résine (12), à une distance comprise par exemple entre 5 et 100 μm du fond du bac (13).
 - Étape 2 : le faisceau laser (17) émis par le laser (15) et dirigé par le miroir (16) irradie la résine (14) selon un tracé, motif, défini automatiquement par l'imprimante, qui utilise les informations contenues dans un fichier numérique (voir Figure 2). A l'issue de cette étape, la première couche de l'objet à imprimer est polymérisée (18).
 - Étape 3 : le plateau (11) remonte pour permettre l'écoulement de la résine non polymérisée qui se trouve sous le plateau (11).
 - Étape 4 : le plateau (11) redescend dans le bac (12) de résine (14). La distance entre la dernière couche imprimée (18) et le fond (13) du bac est comprise par exemple entre 5 et 100 μm . Comme lors de l'étape 2, le faisceau laser (17) irradie la résine (14) pour permettre la polymérisation de la couche suivante (19). Le motif de cette dernière (19) n'est pas forcément le même que celui de la première couche (18).
 Ensuite, on répète les étapes 3 et 4 (par exemple de 1 à 2000 fois, de préférence de 2 à 1000 fois, de préférence encore de 3 à 600 fois, mieux de 4 à 500 fois) jusqu'à l'obtention de la pièce finale entière avec toutes les couches (110).
 - Étape 5 : La pièce entière crue (110) est imprimée sous le plateau d'impression (11).
- [0155] A l'issue de l'impression, on obtient donc des pièces crues imprimées.
- [0156] La pièce entière crue imprimée peut ensuite être détachée du plateau d'impression.
- [0157] La pièce entière crue imprimée peut ensuite être nettoyée pour éliminer la résine non polymérisée.
- [0158] Ce nettoyage peut être réalisé en mettant en contact (par exemple immersion, plongée dans un bain du solvant) la pièce encore accrochée au plateau d'impression (Figure 4)

ou détachée du plateau d'impression avec un solvant organique.

- [0159] Ce solvant organique est choisi de préférence parmi les alcools, de préférence encore parmi les alcools aliphatiques de 1 à 10C comme l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol, les butanols et leurs mélanges. L'isopropanol est préféré.
- [0160] Le nettoyage peut comprendre plusieurs étapes successives réalisées sur la pièce crue imprimée encore accrochée ou plateau d'impression ou détachée du plateau d'impression. Ces étapes peuvent utiliser le même solvant ou des solvants différents et/ou avoir la même durée ou des durées différentes.
- [0161] Par exemple, le nettoyage peut comprendre une première étape au cours de laquelle la pièce crue imprimée toujours accrochée au plateau d'impression est mise en contact avec un premier solvant organique (par exemple par immersion, plongée dans un bain du solvant). Lors de cette première étape, la résine non polymérisée va se détacher de la pièce crue imprimée et, par exemple, sédimenter au fond du récipient ou se trouve le bain. Cette première étape peut durer de 15 minutes à 60 minutes, par exemple 30 minutes environ.
- [0162] Le nettoyage peut ensuite comprendre une seconde étape de nettoyage au cours de laquelle la pièce crue imprimée qui a été détachée du plateau d'impression est mise en contact avec un second solvant (par exemple par immersion, plongée dans un bain du solvant) pour finir de dissoudre toute la résine non polymérisée.
- [0163] Cette seconde étape peut être par exemple d'une durée comprise entre 1h et 12h. Plus l'architecture de la pièce est complexe, plus la durée du nettoyage et notamment de cette seconde étape est longue pour assurer un bon nettoyage.
- [0164] Séchage des pièces crues imprimées nettoyées.
- [0165] Le séchage des pièces crues imprimées nettoyées peut être réalisé à l'air libre. Les pièces peuvent être sèches par exemple en 1 h environ.
- [0166] Un durcissement de la pièce crue est observé durant cette étape, la polymérisation de la résine se poursuivant durant ce laps de temps.
- [0167] Déliantage et frittage des pièces crues imprimées et nettoyées.
- [0168] Comme on l'a déjà précisé plus haut, le traitement thermique pour éliminer totalement les constituants organiques de la pièce à l'état cru et pour fritter densifier la pièce à l'état cru peut comprendre un palier à une température de 800°C à 1700°C, de préférence de 1100°C à 1300°C, par exemple de 1200°C, pendant une durée de 1 à 10 heures, par exemple de 5 heures ; et le traitement thermique pour éliminer partiellement les constituants organiques de la pièce à l'état cru peut comprendre un palier à une température de 100°C à 500°C, de préférence de 100°C à 200°C, de préférence encore de 150°C à 200°C.
- [0169] Le traitement thermique peut être réalisé sous une atmosphère d'air, sous une atmosphère d'un gaz neutre, ou sous atmosphère réductrice.

- [0170] Les microstructures des pièces fabriquées dépendent du cycle du frittage effectué. Un cycle de déliantage lent avec plusieurs paliers (par exemple à des températures de 300°C et 550°C) est préconisé pour limiter le taux de carbone résiduel dans la céramique finale, particulièrement dans le cas où des composés précéramiques, tels que des polymères précéramiques sont utilisés. Les températures de frittage doivent être adaptées selon le précurseur et la répartition granulométrique utilisées. En raison de la faible température de pyrolyse des composés céramiques, tels que les polymères précéramiques, qui est généralement de 800°C à 1000°C, la température de frittage des pièces hybrides est bien plus faible que celle utilisée lors du frittage des pièces constituées uniquement par une céramique oxyde.
- [0171] En outre, en raison de la température de frittage plus faible des poudres nanométriques (qui est d'environ 900°C pour la silice) et des phases cristallines pouvant se former pendant le cycle thermique, les propriétés mécaniques de la céramique finale dépendent alors de la température de frittage.
- [0172] Pour une pièce composée d'un mélange bimodal de particules de céramiques oxydes par exemple de silice, avec par exemple une répartition 70% en masse de particules micrométriques μm / 30% en masse de particules nanométriques, il est conseillé d'effectuer le frittage à 1150°C pour éviter notamment la formation de la phase cristalline cristobalite à partir de 1200°C.
- [0173] Cette température augmente lorsque la proportion de particules micrométriques augmente.
- [0174] Un cycle de déliantage-frittage est présenté sur la figure 5.
- [0175] Ce cycle avec un palier de frittage à 1200°C est utilisé lorsque les pièces sont élaborées à l'aide d'un mélange de poudre micrométrique et nanométrique.
- [0176] Le cycle a été défini à l'aide d'analyses dilatométriques et d'analyses thermogravimétriques. L'ensemble du cycle est effectué dans un four fourni par la société Pyrox®.
- [0177] La température du palier de frittage a été optimisée en fonction des résultats des caractérisations mécaniques qui ont été effectuées sur des pièces de même composition.
- [0178] Des températures de palier de frittage de 1150°C, 1200°C, 1250°C et 1300°C ont été étudiées et la température de 1200°C (indiquée sur la Figure 5) et la température de 1150°C ont été retenues eu égard à la meilleure tenue mécanique et à la moindre déformation de la pièce obtenue lorsque l'on utilise ces températures.
- [0179] Le cycle présenté sur la Figure 5 comprend une première rampe en températures jusqu'à 250°C à une vitesse de 35°C/h.
- [0180] Un palier correspondant à une première de déliantage d'une durée de 5 heures est ensuite effectué à cette température de 250°C.
- [0181] Une seconde montée en température jusqu'à 500°C à une vitesse de 35°C/h est ensuite effectué.

- [0182] Puis, un palier correspondant à une seconde étape de déliantage est effectué pendant 3 heures à cette température de 500°C.
- [0183] Enfin, une montée en température jusqu'à la température du palier de frittage, à savoir 1200°C sur la Figure 5 (mais la température de 1150°C peut être aussi utilisée) dans est effectué à la vitesse de 100°C/h.
- [0184] Le palier de frittage est d'une durée de 5 heures.
- [0185] Le refroidissement a ensuite lieu à une vitesse de 100°C/h jusqu'à 20°C.
- [0186] Ce cycle de frittage de la Figure 5 peut être également utilisé lorsque les pièces sont élaborées avec un précurseur comprenant un mélange d'un polymère précéramique et un mélange d'une poudre micrométrique et d'une poudre nanométrique.
- [0187] Dans le cas de l'élaboration de pièces à partir de poudre nanométrique et de polymère précéramique, des températures de frittages de 1150°C et 1200°C peuvent être utilisées. Les vitesses de rampes et les durées de paliers restent inchangées.
- [0188] L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.
- [0189] Dans ces exemples, on fabrique des pièces en céramique oxyde, plus exactement en silice, avec des compositions selon l'invention en utilisant le procédé selon l'invention.
- [0190] Dans ce qui suit, on décrit comment, dans les exemples, pour fabriquer des pièces en céramique, on prépare tout d'abord une composition, formulation, résine photoréticulable pour la SLA puis on utilise cette composition pour fabriquer, imprimer des pièces crues à l'aide d'une machine de stéréolithographie SLA, puis on nettoie les pièces crues imprimées, puis on sèche les pièces crues imprimées nettoyées, et enfin on réalise le déliantage et le frittage des pièces crues imprimées et nettoyées.
- [0191] Matières premières.
- [0192] Les poudres de silice de tailles micrométriques proviennent d'IMERYS Fused Minerals (USA). Les poudres sphériques (dénommées Teco-Sphere AM) sont amorphes, avec une distribution en taille comprise entre 1 et 10 micromètres et un d_{50} de 3,8 μm .
- [0193] Les poudres de tailles nanométriques proviennent de GetNanoMaterials (France). Les nanopoudres (dénommées $\text{SiO}_2-100\text{-C1}$) sont amorphes, avec une taille élémentaire comprise entre 15 et 30 nanomètres, et forment des agglomérats sphériques de diamètre compris entre 1 et 2 μm .
- [0194] La taille des particules a été estimée par une technique de diffusion dynamique de la lumière avec un granulomètre laser Malvern Zetasizer® Nano-ZS. Les mesures sont effectuées la technique appelée Spectroscopie par Corrélation de Photon (PCS). Cette technique consiste en la mesure de la diffraction et de la diffusion d'un faisceau monochromatique par une solution colloïdale des particules contenue dans une cuve d'analyse. La vitesse à laquelle les particules se déplacent, grâce au mouvement

Brownien, est ainsi mesurée. Cette vitesse permet ensuite d'en déduire la dimension des particules mesurées.

- [0195] On a également effectué des observations des poudres nanométriques et micrométriques à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET) ou à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Le protocole pour la préparation des échantillons est identique pour une observation à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET) ou à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB).
- [0196] Les particules sont mises en solution dans l'éthanol et le mélange est mis sous agitation à l'aide d'une table vibrante. Une petite fraction du mélange est alors prélevée et déposée sur le support adapté à l'observation (scotch carbone ou grille MET). Le solvant est évaporé à l'air libre et température ambiante, et le support est ensuite directement observé.
- [0197] L'observation de la poudre de silice nanométrique au microscope électronique à transmission montre que la poudre de silice nanométrique forme des agglomérats sphériques de diamètre compris entre 1 et 1,5 μm environ. La taille élémentaire des particules formant les agglomérats est comprise entre 20 et 30 nm.
- [0198] L'observation de la poudre de silice micrométrique est effectuée avec un microscope électronique à balayage.
- [0199] Plusieurs tailles de particules peuvent être identifiées à l'aide des images MEB. Des particules de diamètres compris entre 0,8 et 3,7 μm sont observées majoritairement, ces particules pouvant former des agglomérats de taille plus élevée.
- [0200] Préparation de la composition, formulation, résine photoréticulable pour la SLA.
- [0201] Les quantités adéquates de composés organiques photopolymérisables (acrylates) et de dispersant sont tout d'abord mélangées dans un premier récipient du type pot en plastique à l'aide d'un agitateur mécanique RW20 de la société IKA® durant 15 à 30 minutes. La vitesse de rotation est fixée entre 220 et 450 rotations par minutes (rpm).
- [0202] Pendant la durée de ce mélange, les quantités adéquates de précurseurs, à savoir de poudre de silice nanométrique, et de poudre de silice micrométrique et/ou de polymères précurseur précéramiques sont pesées successivement et ajoutées dans un second récipient. Les précurseurs ajoutés dans le second récipient sont ensuite mélangés manuellement à l'aide d'une spatule pour homogénéiser légèrement le mélange.
- [0203] Le mélange préparé dans le second récipient est ensuite ajouté petit à petit à l'aide d'une spatule dans le premier récipient contenant les composés organiques photopolymérisables (acrylates) et de dispersant, sous agitation mécanique. La vitesse de rotation est comprise entre 350 et 550 rpm. L'ajout lent du mélange préparé dans le second récipient évite une augmentation subite de la viscosité de la résine et assure une

meilleure homogénéité comparée au cas où les différents types de précurseurs sont ajoutés rapidement et successivement. L'ajout de 100 g de mélange de précurseurs dans 150 g de composés organiques photopolymérisables (et de dispersant) a lieu en 1 à 2 heures. Le mélange finalement obtenu est ensuite laissé sous agitation pendant 30 minutes à une vitesse comprise entre 350 et 550 rpm.

- [0204] Les masses adéquates de photo-amorceur et d'absorbeur UV sont ajoutées en dernier dans le mélange précédemment obtenu, toujours sous agitation. L'agitation de la résine se poursuit pendant 30 minutes.
- [0205] La résine est ensuite dégazée sous une cloche à vide (verrerie hermétique reliée à une pompe primaire). La durée du dégazage est comprise entre 15 minutes et 30 minutes jusqu'à disparition complète de la mousse et des bulles qui se forment à la surface de la résine durant le dégazage.
- [0206] La résine est ensuite placée sur un tourne-rouleau à l'abri de la lumière jusqu'à son utilisation dans l'imprimante de stéréolithographie.
- [0207] Cela permet de poursuivre l'homogénéisation de la résine et évite la sédimentation des particules. Dans le cas où la résine est utilisée plusieurs jours après son élaboration, la résine peut être stockée sans agitation, il est cependant préconisé de la placer une à deux heures avant son utilisation sur le tourne-rouleau.
- [0208] Description de la machine de stéréolithographie SLA utilisée dans les exemples et de l'impression des pièces crues à l'aide de cette machine.
- [0209] Le procédé d'impression par SLA mis en œuvre est sensiblement tel que décrit dans ce qui précède, notamment en relation avec la Figure 1.
- [0210] L'appareil, machine utilisé est le modèle 028J de la société Digital Wax Systems DWS® de Thiene (Italie).
- [0211] La longueur d'onde d'émission du laser est de 402 nm. Les principaux composants de la machine sont :
- le plateau d'impression qui est la partie mobile de l'imprimante.
 - le bac contenant la résine préparée comme décrit plus haut.
 - le laser et le jeu de miroirs (dans la partie capotée de l'imprimante).
- [0212] L'imprimante DWS® est pilotée par le logiciel FICTOR®, également développé par DWS.
- [0213] Le fichier numérique mis en œuvre dans ce logiciel, spécialement mis au point pour la fabrication des pièces des exemples est présenté sur la Figure 3.
- [0214] Les dimensions du plateau d'impression sont de 6,5cm x 6,5cm x 9cm (L x l x h)
- [0215] Les paramètres d'impressions sont gérés à l'aide du logiciel Fictor.
- [0216] Lors du processus de polymérisation d'une couche, le laser va d'abord réaliser un hachurage (21) avant de réaliser des contours (22) comme cela est représenté sur la Figure 2.

- [0217] Les distances entre les passages laser du hachurage, des contours, etc. peuvent être modifiées par le logiciel FICTOR®.
- [0218] Les différents paramètres pouvant être modifiés sont les suivants :
- « Nombre de blocs de fabrication » : l'imprimante laisse le choix à l'utilisateur de modifier les paramètres laser lors d'une même impression. A titre d'exemple, il est donc possible de commander à l'imprimante d'augmenter la vitesse du laser une fois qu'elle aura réalisé les 4 premières couches ou d'augmenter le nombre de contours une fois qu'elle aura atteint la 17ème couche.
 - « Jusqu'à Z » (« *To Z* ») : ce paramètre correspond à la hauteur de la pièce jusqu'à laquelle le laser utilisera les paramètres du bloc en cours.
 - « Couches » (« *Layers* ») correspond au nombre de couches que va réaliser l'imprimante avant de passer au bloc suivant, ce paramètre est calculé automatiquement en fonction du To Z et de l'épaisseur de couche.
 - « Couche » (« *Slice* ») : ce paramètre correspond à l'épaisseur de chaque couche, on peut aussi l'interpréter comme le pas sur l'axe Z. Selon le format de fichier utilisé, il se peut que la valeur du « *Slice* » ne puisse être changée.
 - « Nombre de contours » (« *Contours Number* ») : le nombre de contours que réalisera l'imprimante. Si l'utilisateur entre une valeur supérieure ou égale à 1, l'imprimante réalisera le nombre de contours en conséquence. Il est possible d'entrer la valeur 0 pour n'avoir aucun contour mais aussi d'entrer la valeur -1 pour que l'imprimante ne réalise pas de hachurage et seulement des contours.
 - « Indentation » : Il s'agit de la distance (23) entre le premier contour et le premier hachurage.
 - « Hachurage » (« *Hatching* ») : ce paramètre correspond à l'espace (24) entre deux passages de laser dans la zone d'hachurage.
 - « Compensation Z » (« *Z Compensation* ») : lors de l'impression d'une pièce, de manière générale, sa hauteur sera toujours plus grande que la valeur demandée. Ce paramètre vient partiellement compenser ce défaut.
 - « Vitesse du Laser » (« *Laser Speed* ») : il s'agit d'un paramètre important à prendre en compte, car il permet de moduler la densité d'énergie que reçoit la résine.
- [0219] Plus la vitesse est lente, plus la résine reçoit une quantité importante d'énergie.
- [0220] On peut également contrôler le laps de temps entre deux passages du laser.
- [0221] Toutes les pièces fabriquées dans les exemples ont été fabriquées avec des paramètres identiques. Ces paramètres sont les suivants :
- [0222] - Pas Z : 50 µm
- Bloc 1 : 4 couches.
- [0223] * Nombre de contours : 3
* Indentation : 30 µm

- * Hachurage : 30 μm
- * Vitesse du laser : 258 mm/s

Le Bloc 1 correspond à l'impression des toutes premières couches. La vitesse du laser est très lente et permet l'accroche de la pièce sur le plateau d'impression.

- Bloc 2 : 561 couches
- * Nombre de contours : 1
- * Indentation : 30 μm
- * Hachurage: 30 μm
- * Vitesse du laser : 3000 mm/s.

Le Bloc 2 correspond véritablement à l'impression proprement dite de la pièce. La vitesse du laser est donc beaucoup plus rapide que lors du Bloc 1.

- [0224] Le fichier numérique utilisé pour la fabrication des pièces des exemples est présenté sur la Figure 3. Ce fichier numérique permet d'imprimer simultanément 9 cylindres microstructurés identiques ce qui montre que le procédé selon l'invention est parfaitement reproductible.
- [0225] Les cylindres sont composés de 565 couches, chacune d'une épaisseur de 50 μm . Les dimensions du cylindre sont 20,25 x 28,25 mm (ϕ x h)
- [0226] A l'issue de l'impression, on obtient des pièces crues imprimées.
- [0227] Nettoyage et post traitement des pièces crues imprimées.
- [0228] Une fois l'impression de la pièce crue terminée, le nettoyage de la pièce a lieu en deux étapes.
- [0229] La description de ce mode particulier de réalisation du nettoyage ne s'applique pas seulement aux exemples spécifiques qui suivent mais est d'application générale.
- [0230] Première étape de nettoyage.
- [0231] Cette étape est représentée sur la Figure 4.
- [0232] La pièce crue imprimée (41) toujours accrochée au plateau d'impression (42) est plongée dans un premier bain (43) de solvant de nettoyage de type alcool (l'isopropanol est préconisé, mais l'éthanol peut également être utilisé en tant que solvant) (le solvant spécifiquement utilisé dans les exemples est l'isopropanol) placé dans un récipient (44).
- [0233] Lors de cette première étape, la résine non polymérisée va se détacher de la pièce crue imprimée (41) et sédimenter au fond du récipient (44). Cette première étape dure 30 minutes environ.
- [0234] Seconde étape de nettoyage.
- [0235] La pièce crue imprimée est ensuite détachée du plateau d'impression et plongée dans un second bain de solvant pour finir de dissoudre toute la résine non polymérisée. Ce second bain est d'une durée comprise entre 1 h et 12 h (la durée spécifiquement utilisée dans les exemples est de 10 h). Plus l'architecture de la pièce est complexe,

plus la durée du bain est longue pour assurer un bon nettoyage.

[0236] Séchage des pièces crues imprimées nettoyées.

[0237] Le séchage des pièces crues imprimées nettoyées est réalisé à l'air libre.

[0238] Les pièces sont sèches en 1 h environ.

[0239] Un durcissement de la pièce crue est observé durant cette étape, la polymérisation de la résine se poursuivant durant ce laps de temps.

[0240] Déliantage et frittage des pièces crues imprimées et nettoyées.

[0241] Le cycle de déliantage-frittage est présenté sur la figure 5.

[0242] Ce cycle avec un palier de frittage à 1200°C est utilisé lorsque les pièces sont élaborées à l'aide d'un mélange de poudre micrométrique et nanométrique (Exemple 1).

[0243] Le cycle a été défini à l'aide d'analyses dilatométriques et d'analyses thermogravimétriques. L'ensemble du cycle est effectué dans un four fourni par la société Pyrox®.

[0244] La température du palier de frittage a été optimisée en fonction des résultats des caractérisations mécaniques qui ont été effectuées sur des pièces de même composition.

[0245] Des températures de palier de frittage de 1150°C, 1200°C, 1250°C et 1300°C ont été étudiées et la température de 1200°C (indiquée sur la Figure 5) et la température de 1150°C (voir plus bas) ont été retenues eu égard à la meilleure tenue mécanique et à la moindre déformation de la pièce obtenue lorsque l'on utilise ces températures.

[0246] Le cycle présenté sur la Figure 5 comprend une première rampe en températures jusqu'à 250°C à une vitesse de 35°C/h.

[0247] Un palier correspondant à une première étape de déliantage d'une durée de 5 heures est ensuite effectué à cette température de 250°C.

[0248] Une seconde montée en température jusqu'à 500°C à une vitesse de 35°C/h est ensuite effectué.

[0249] Puis, un palier correspondant à une seconde étape de déliantage est effectué pendant 3 heures à cette température de 500°C.

[0250] Enfin, une montée en température jusqu'à la température du palier de frittage, à savoir 1200°C sur la Figure 5 (mais la température de 1150°C a aussi été utilisée dans l'exemple 5), est effectué à la vitesse de 100°C/h.

[0251] Le palier de frittage est d'une durée de 5 heures.

[0252] Le refroidissement a ensuite lieu à une vitesse de 100°C/h jusqu'à 20°C.

[0253] Ce cycle de frittage de la Figure 5 est également utilisé lorsque les pièces sont élaborées avec un précurseur comprenant un mélange d'un polymère précéramique et un mélange d'une poudre micrométrique et d'une poudre nanométrique (exemple 4).

[0254] Dans le cas de l'élaboration de pièces à partir de poudre nanométrique et de polymère précéramique, des températures de frittage de 1150°C (Exemple 5) et 1200°C (Exemples 2 et 3) sont utilisées. Les vitesses de rampes et les durées de paliers

restent inchangées.

[0255] Dans tous les exemples le frittage est réalisé sous air.

EXEMPLES :

[0256] Exemple 1.

[0257] Dans cet exemple, on prépare des pièces en céramique oxyde, à savoir en silice.

[0258] La préparation de la composition, formulation, résine photoréticulable pour la SLA, la machine de stéréolithographie SLA utilisée, l'impression des pièces crues à l'aide de cette machine, le nettoyage des pièces imprimées, le séchage des pièces crues imprimées nettoyées, et enfin le déliantage et le frittage des pièces crues imprimées et nettoyées sont tels que décrits ci-dessus.

[0259] La composition, formulation, résine photoréticulable pour la SLA utilisée dans cet exemple comprend des précurseurs de céramiques qui sont uniquement des poudres céramiques micrométriques et nanométriques, avec un taux de charge global de 40% massique, et la répartition granulométrique suivante : 70% massique de poudre micrométrique et 30% massique de poudre nanométrique (« 70% μm / 30% nm »).

[0260] Cette composition, formulation, est décrite dans le Tableau 1 ci-dessous.

[0261] [Tableaux1]

	Pourcentage massique	Dénomination
<i>Diacrylate de Poly(éthylène glycol) 700</i>	29,215%	Monomère
<i>Diacrylate de 1,6-hexanediol</i>	29,215%	Monomère
<i>Irgacure 819</i>	0,6%	Photo-initiateur
<i>Sudan 1</i>	0,06%	Absorbeur UV
<i>Ester Phosphorique diacrylate</i>	1%	Dispersant
<i>Silice micrométrique</i>	28%	Poudre céramique précurseur de céramique
<i>Silice nanométrique</i>	12%	Poudre céramique précurseur de céramique

TABLEAU 1

[0262] La Figure 6 montre une photographie de la pièce, qui est un cylindre microstructuré, fabriquée dans cet exemple, à l'issue du traitement thermique de frittage.

[0263] La température de frittage est ici de 1200°C.

[0264] Le frittage est réalisé sous air.

[0265] La pièce obtenue est manipulable et n'est pas fragile.

[0266] Exemple 2.

[0267] Dans cet exemple, on prépare des pièces en céramique oxyde, à savoir en silice.

[0268] La préparation de la composition, formulation, résine photoréticulable, la machine de stéréolithographie utilisée, l'impression des pièces crues à l'aide de cette machine, le

nettoyage des pièces imprimées, le séchage des pièces crues imprimées nettoyées, et enfin le déliantage et le frittage des pièces crues imprimées et nettoyées sont tels que décrits ci-dessus.

[0269] La composition, formulation, résine photoréticulable pour la SLA utilisée dans cet exemple peut être appelée résine « hybride », car elle comprend des précurseurs de céramique (de silice) de deux types, à savoir (1) une poudre céramique nanométrique, et (2) un polymère précurseur précéramique.

[0270] La composition a un taux de charge global en précurseurs de céramiques de 40% massique, avec 30% massique de poudres céramiques nanométriques et 10% massique de polymère précurseur précéramique.

[0271] Cette composition, formulation, est décrite dans le Tableau 2 ci-dessous.

[0272] [Tableaux2]

Précurseur	Pourcentage massique	Dénomination
<i>Diacrylate de Poly(éthylène glycol) 700</i>	21,9%	Monomère
<i>Diacrylate de 1,6-hexanediol diacrylate</i>	36,26%	Monomère
<i>Irgacure® 819</i>	0,60%	Photo-initiateur
<i>Sudan 1</i>	0,06%	Absorbeur UV
<i>Ester Phosphorique diacrylate</i>	0,64%	Dispersant
<i>Silice nanométrique</i>	29,96%	Poudre céramique
<i>Silres® H44</i>	10,59%*	Polymère Précurseur précéramique

TABLEAU 2

[0273] *Le pourcentage massique indiqué prend en compte le taux de conversion du polymère précéramique en céramique, qui est de 50% massique.

[0274] * Le *Silres® H44* est une résine silicone disponible auprès de la société WACKER®.

[0275] La Figure 7, à gauche, montre une photographie de la pièce, qui est un cylindre microstructuré, fabriquée dans cet exemple, à l'issue du traitement thermique de frittage.

[0276] La température de frittage est ici de 1200°C.

[0277] Le frittage est réalisé sous air.

[0278] La pièce obtenue est manipulable et n'est pas fragile.

[0279] Exemple 3.

[0280] Dans cet exemple, on prépare des pièces en céramique oxyde, à savoir en silice.

[0281] La préparation de la composition, formulation, résine photoréticulable, la machine de stéréolithographie utilisée, l'impression des pièces crues à l'aide de cette machine, le nettoyage des pièces imprimées, le séchage des pièces crues imprimées nettoyées, et enfin le déliantage et le frittage des pièces crues imprimées et nettoyées sont tels que décrits ci-dessus.

[0282] La composition, formulation, résine photoréticulable pour la SLA utilisée dans cet

exemple peut être appelée résine « hybride », car elle comprend des précurseurs de céramique (de silice) de deux types, à savoir (1) une poudre céramique nanométrique, et (2) un polymère précurseur précéramique.

[0283] La composition a un taux de charge global en précurseurs de céramiques de 40% massique, avec 25% massique de poudres céramiques (silice) nanométriques et 15% massique de polymère précurseur précéramique.

[0284] Cette composition, formulation, est décrite dans le Tableau 3 ci-dessous.

[0285] [Tableaux3]

Précurseur	Pourcentage massique	Dénomination
<i>Diacrylate de Poly(éthylène glycol) 700</i>	29,19%	Monomère
<i>Diacrylate de 1,6-hexanediol diacrylate</i>	29,51%	Monomère
<i>Irgacure 819</i>	0,58%	Photo-initiateur
<i>Sudan 1</i>	0,06%	Absorbeur UV
<i>Ester Phosphorique diacrylate</i>	0,63%	Dispersant
<i>Silice nanométrique</i>	26,14%	Poudre céramique
<i>Silres[®] H44</i>	13,89%*	Polymère Précurseur précéramique

TABLEAU 3

[0286] *Le pourcentage massique indiqué prend en compte le taux de conversion du polymère précurseur précéramique en céramique, qui est de 50% massique.

[0287] La Figure 7, à droite, montre une photographie de la pièce, qui est un cylindre micro-structuré, fabriquée dans cet exemple, à l'issue du traitement thermique de frittage.

[0288] La température de frittage est ici de 1200°C.

[0289] Le frittage est réalisé sous air.

[0290] Les conditions de préparation des pièces préparées dans les exemples 2 et 3 sont identiques (paramètres d'impressions, paramètres de frittages).

[0291] Seule la formulation de la résine diffère et explique la différence de dimensions observée. La pièce avec le plus haut taux de polymère précurseur précéramique a de plus petites dimensions en raison du retrait important engendré par ce composé lors du frittage.

[0292] La pièce obtenue est manipulable et n'est pas fragile.

[0293] Exemple 4.

[0294] Dans cet exemple, on prépare des pièces en céramique oxyde, à savoir en silice.

[0295] La préparation de la composition, formulation, résine photoréticulable, la machine de stéréolithographie utilisée, l'impression des pièces crues à l'aide de cette machine, le nettoyage des pièces imprimées, le séchage des pièces crues imprimées nettoyées, et enfin le déliantage et le frittage des pièces crues imprimées et nettoyées sont tels que

décrits ci-dessus.

- [0296] La composition, formulation, résine photoréticulable pour la SLA utilisée dans cet exemple peut être appelée résine « hybride », car elle comprend des précurseurs de céramiques de deux types, à savoir (1) des poudres céramiques micrométriques et nanométriques, et (2) un polymère précurseur précéramique.
- [0297] La composition a un taux de charge global en précurseurs de céramiques de 42% massique, avec 34% massique de poudres céramiques et 8% massique de polymère précurseur précéramique.
- [0298] La répartition granulométrique des poudres céramiques est la suivante : 80% massique de poudre micrométrique et 20% massique de poudre nanométrique (« 80% μm / 20% nm »).
- [0299] Cette composition, formulation, est décrite dans le Tableau 4 ci-dessous.
- [0300] [Tableaux4]

Précurseur	Pourcentage massique	Dénomination
<i>Diacrylate de Poly(éthylène glycol) 700</i>	28,33 %	Monomère
<i>Diacrylate de 1,6-hexanediol</i>	27,41 %	Monomère
<i>Irgacure 819</i>	0,57 %	Photoinitiateur
<i>Sudan 1</i>	0,06%	Absorbeur UV
<i>Ester Phosphorique diacrylate</i>	0,88 %	Dispersant
<i>Silice micrométrique</i>	27,47 %	Poudre céramique
<i>Silice nanométrique</i>	7,01 %	Poudre céramique
<i>Silres® H44</i>	8,27 %*	Précurseur précéramique

TABLEAU 4

- [0301] *Le pourcentage massique indiqué prend en compte le taux de conversion du polymère précéramique en céramique, qui est de 50% massique.
- [0302] La Figure 8 montre une photographie de la pièce, qui est un cylindre microstructure, fabriquée dans cet exemple à l'issue du traitement thermique de frittage.
- [0303] La température de frittage est ici de 1200°C.
- [0304] Le frittage est réalisé sous air.
- [0305] La pièce obtenue est manipulable et n'est pas fragile.
- [0306] Exemple 5.
- [0307] Dans cet exemple, on prépare des pièces en céramique oxyde, à savoir en silice.
- [0308] La préparation de la composition, formulation, résine photoréticulable, la machine de stéréolithographie utilisée, l'impression des pièces crues à l'aide de cette machine, le nettoyage des pièces imprimées, le séchage des pièces crues imprimées nettoyées, et enfin le déliantage et le frittage des pièces crues imprimées et nettoyées sont tels que

décrits ci-dessus.

[0309] La composition, formulation, résine photoréticulable pour la SLA utilisée dans cet exemple peut être appelée résine « hybride », car elle comprend des précurseurs de céramique (de silice) de deux types, à savoir (1) une poudre céramique nanométrique, et (2) un polymère précurseur précéramique.

[0310] La composition a un taux de charge global en précurseurs de céramiques de 37% massique, avec 23,5% massique de poudres céramiques (silice) nanométriques et 13,5% massique de polymère précurseur précéramique.

[0311] Cette composition, formulation, est décrite dans le Tableau V ci-dessous.

[0312] Il est à noter que cette composition, formulation est différente de celles des exemples 1 à 4 présentés précédemment, notamment en ce qui concerne la proportion des monomères photoréticulables et l'utilisation d'un absorbeur UV différent.

[0313] [Tableaux5]

Précurseur	Pourcentage massique	Dénomination
<i>Diacrylate de Poly(éthylène glycol) 700</i>	44,16%	Monomère
<i>Diacrylate de 1,6-hexanediol + diluant HEA</i>	17,55%	Monomère
<i>Irgacure 819</i>	0,58%	Photo-initiateur
<i>Absorbeur UV 133</i>	0,07%	Absorbeur UV
<i>Ester Phosphorique diacrylate</i>	0,56%	Dispersant
<i>Silice nanométrique</i>	23,54%	Poudre céramique
<i>Silres® H44</i>	13,55%*	Précurseur précéramique

TABLEAU 5

[0314] *Le pourcentage massique indiqué prend en compte le taux de conversion du polymère précéramique en céramique, qui est de 50% massique.

[0315] Les Figures 9 et 10 montrent des photographies de la pièce, qui est un cylindre microstructuré, fabriquée dans cet exemple, à l'issue du traitement thermique de frittage.

[0316] La température de frittage est ici de 1150°C.

[0317] Le frittage est réalisé sous air.

[0318] Les dimensions de cette pièce sont les suivantes : hauteur = 16,97 mm, diamètre Φ = 12,55 mm.

[0319] La pièce obtenue est manipulable et n'est pas fragile.

[0320] - Toutes les compositions, formulations, résines photoréticulables, des exemples ont une viscosité de 1 Pa.s à 20°C sous un cisaillement de 50 s⁻¹.

- Dans le Tableau 6 ci-dessous sont indiqués les niveaux de détail, à savoir les diamètres des filaments qui constituent les pièces préparées dans les exemples.

[0321]

[Tableaux6]

	Niveau de détail
Exemple 1	230 – 250 μm
Exemple 2	190 – 210 μm
Exemple 3	180 – 200 μm
Exemple 4	220 -250 μm
Exemple 5	200 – 230 μm

TABLEAU 6

[0322] On note que ce niveau de détail est très faible.

Revendications

- [Revendication 1] Composition pour fabriquer une pièce constituée par au moins une céramique oxyde, ou une pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques, par une technique de stéréolithographie, ladite composition comprenant :
- au moins un composé organique photopolymérisable ;
 - au moins un photo-initiateur;
 - au moins un précurseur de la céramique oxyde ;
- caractérisé en ce que :
- ladite composition comprend de 25% à 70% en masse, de préférence de 25% à 60% en masse, de préférence encore de 30% à 60% en masse, mieux de 40% à 60% en masse, mieux encore de 50% à 60% en masse par rapport à la masse totale de la composition, du au moins un précurseur de la céramique oxyde; et en ce que :
 - ledit au moins un précurseur de la céramique oxyde comprend, de préférence est constitué par, un mélange comprenant, de préférence constitué par, une poudre nanométrique de la céramique oxyde, et au moins un autre élément choisi parmi une poudre micrométrique de la céramique oxyde et un composé précéramique de la céramique oxyde ;
 - étant entendu que pour déterminer la masse du au moins un précurseur de la céramique oxyde, la masse du composé précéramique de la céramique oxyde est ramenée à la masse de la céramique oxyde susceptible d'être obtenue à partir de ce composé précéramique de la céramique oxyde.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit au moins un précurseur de la céramique oxyde comprend, de préférence est constitué par, un mélange comprenant, de préférence constitué par, une poudre nanométrique de la céramique oxyde et une poudre micrométrique de la céramique oxyde.
- [Revendication 3] Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit au moins un précurseur de la céramique oxyde comprend, de préférence est constitué par, un mélange comprenant, de préférence constitué par, une poudre nanométrique de la céramique oxyde, et un composé précéramique de la céramique oxyde.
- [Revendication 4] Composition selon la revendication 2, dans laquelle ledit au moins un précurseur de la céramique oxyde comprend, de préférence est constitué par, un mélange comprenant, de préférence constitué par :

- un mélange d'une poudre nanométrique de la céramique oxyde et d'une poudre micrométrique de la céramique oxyde, et
- un composé précéramique de la céramique oxyde.

- [Revendication 5] Composition selon la revendication 2 ou la revendication 4, dans laquelle le mélange comprenant, de préférence constitué par, une poudre nanométrique de la céramique oxyde et une poudre micrométrique de la céramique oxyde comprend, de préférence est constitué par, de 5% à 50% en masse, de préférence de 10% à 30% en masse, par rapport à la masse du mélange, de la poudre nanométrique de la céramique oxyde et de 50% à 95% en masse, de préférence de 70% à 90% en masse, par rapport à la masse du mélange de la poudre micrométrique de la céramique oxyde.
- [Revendication 6] Composition selon la revendication 3 ou la revendication 4, dans laquelle la composition comprend, de préférence est constituée par, de 40% à 90% en masse, de préférence de 50% à 75% en masse, par exemple 50% en masse, par rapport à la masse totale de la composition de la poudre nanométrique de la céramique oxyde ou du mélange de la poudre nanométrique de la céramique oxyde et de la poudre micrométrique de la céramique oxyde ; et de 10% à 60% en masse, de préférence de 25% à 50% en masse, par exemple 50% en masse, par rapport à la masse totale de la composition du composé précéramique de la céramique oxyde.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la céramique oxyde est choisie parmi les oxydes de métaux, les oxydes de métalloïdes, les oxydes mixtes de métaux et/ou de métalloïdes, et les mélanges desdits oxydes de métaux, oxydes de métalloïdes, et oxydes mixtes de métaux et/ou de métalloïdes.
- [Revendication 8] Composition selon la revendication 7, dans laquelle la céramique oxyde est choisie parmi les oxydes et oxydes mixtes de métaux de transition comme la zircone, l'oxyde de titane, et l'oxyde de titane-hafnium; la silice ; l'alumine ; et leurs mélanges.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé précéramique de la céramique oxyde est choisi parmi les polysiloxanes ; les géopolymères par exemple les géopolymères aluminosilicates; les silsesquioxanes ; et leurs mélanges.
- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend de 30% à 75% en masse, de préférence de 40% à 60% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, du au moins un

- composé organique photopolymérisable.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé organique photopolymérisable est choisi parmi les composés organiques photopolymérisables comprenant au moins une fonction choisie parmi les fonctions acrylate, époxy, uréthane, et vinyle.
- [Revendication 12] Composition selon la revendication 11, dans laquelle le composé organique photopolymérisable est choisi parmi les polyacrylates non polymères comprenant plus de deux fonctions acrylates, tels que le triacrylate de pentaérythritol, ou le tétraacrylate de pentaérythritol; les polymères comprenant au moins deux fonctions acrylates, tels que les diacrylates de poly(éthylèneglycol); les composés non polymères comprenant une ou deux fonctions acrylates, dits diluants réactifs, tels que le diacrylate de 1,6-hexanediol(HDDA) et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle; et leurs mélanges.
- [Revendication 13] Composition selon la revendication 12, dans laquelle la composition comprend au moins un premier composé organique photopolymérisable choisi parmi les polyacrylates non polymères comprenant plus de deux fonctions acrylates tels que le triacrylate de pentaérythritol, ou le tétraacrylate de pentaérythritol et les polymères comprenant au moins deux fonctions acrylates tels que les diacrylates de poly(éthylèneglycol); et au moins un second composé organique photopolymérisable choisi parmi les composés non polymères comprenant une ou deux fonctions acrylates, dits diluants réactifs, tels que le diacrylate de 1,6-hexanediol(HDDA) et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle.
- [Revendication 14] Composition selon la revendication 13, dans laquelle la composition comprend de 10% à 60% en masse, de préférence de 20% à 40% en masse par rapport à la masse totale de la composition du au moins un premier composé organique photopolymérisable, et de 10% à 50% en masse, de préférence de 20% à 40% en masse par rapport à la masse totale de la composition du au moins un second composé organique photopolymérisable.
- [Revendication 15] Composition selon la revendication 14, dans laquelle le rapport en masse du premier composé organique photopolymérisable au second composé organique polymérisable est de 2/1 à 1/1, par exemple de 1/1.
- [Revendication 16] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend en outre au moins un agent absorbant les UV, de préférence en une quantité de 0,05% à 1% en masse de la masse de la composition.
- [Revendication 17] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui

comprend en outre au moins un agent dispersant, de préférence en une quantité de 1% à 5% en masse, de préférence encore en une quantité de 2% à 4% en masse de la masse de la composition.

[Revendication 18] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend en outre au moins un agent plastifiant ; de préférence, ledit agent plastifiant est choisi parmi les glycols comme le polyéthylène glycol, les phtalates comme le phtalate de dibutyle, et le glycérol.

[Revendication 19] Procédé pour fabriquer une pièce constituée par au moins une céramique oxyde, ou une pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques, par une technique de stéréolithographie comprenant les étapes successives suivantes :

a) on met en contact un support avec une couche de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18;

b) on expose une ou des zones choisies de la couche de la composition à un rayonnement photonique moyennant quoi on obtient une première couche polymérisée localement de la pièce ;

c) on met en contact la première couche polymérisée localement avec une couche de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 ;

d) on expose une ou des zones choisies de ladite couche de la composition à un rayonnement photonique moyennant quoi on obtient une deuxième couche polymérisée localement de la pièce ;

e) on répète les étapes c) et d) le nombre de fois nécessaire pour que les couches polymérisées localement constituent une pièce à l'état cru ;

f) on sépare la pièce à l'état cru du support ;

g) éventuellement, à l'issue de l'étape e) et/ou de l'étape f) on nettoie la pièce à l'état cru en la mettant en contact avec un solvant organique, choisi de préférence parmi les alcools tels que l'éthanol, les propanols et leurs mélanges ;

h) éventuellement on sèche la pièce nettoyée à l'état cru;

i) on effectue un traitement thermique pour éliminer totalement les constituants organiques de la pièce à l'état cru et pour fritter et densifier la pièce à l'état cru moyennant quoi on obtient une pièce constituée par au moins une céramique oxyde ; ou bien on effectue un traitement thermique pour éliminer partiellement les constituants organiques de la pièce à l'état cru moyennant quoi on obtient une pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques.

- [Revendication 20] Procédé selon la revendication 19, dans lequel le rayonnement photonique est un rayonnement UV, de préférence un rayonnement laser UV.
- [Revendication 21] Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 et 20, dans lequel, lors de l'étape i), le traitement thermique pour éliminer totalement les constituants organiques de la pièce à l'état cru et pour fritter densifier la pièce à l'état cru comprend un palier à une température de 800°C à 1700°C, de préférence de 1100°C à 1300°C, par exemple de 1200°C, pendant une durée de 1 à 10 heures, par exemple de 5 heures ; et le traitement thermique pour éliminer partiellement les constituants organiques de la pièce à l'état cru comprend un palier à une température de 100°C à 500°C, de préférence de 100°C à 200°C, de préférence encore de 150°C à 200°C pendant une durée de 1 à 10 heures, par exemple de 5 heures.
- [Revendication 22] Procédé selon la revendication 21, dans lequel, lors de l'étape i), lors du traitement thermique pour éliminer totalement les constituants organiques de la pièce à l'état cru et pour fritter densifier la pièce à l'état cru, la température de palier est atteinte en une durée de 10 à 40 heures, par exemple de 30 heures, de préférence en observant un ou plusieurs paliers intermédiaires à des températures inférieures à la température de palier.
- [Revendication 23] Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 22, dans lequel le traitement thermique est réalisé sous une atmosphère d'air, sous une atmosphère d'un gaz neutre, ou sous atmosphère réductrice.
- [Revendication 24] Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, comprenant en outre, à l'issue de l'étape i), une étape au cours de laquelle la pièce constituée par au moins une céramique oxyde, ou la pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques, qui joue le rôle de renfort céramique à structure tridimensionnelle poreuse à porosité ouverte formant une matrice ou treillis, reçoit un isolant thermique tel qu'un aérogel ou une mousse métallique.
- [Revendication 25] Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, comprenant en outre, à l'issue de l'étape i), une étape au cours de laquelle la pièce constituée par au moins une céramique oxyde, ou la pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques, qui possède une structure tridimensionnelle poreuse à porosité ouverte, est fonctionnalisée par des groupements chimiques, par exemple par des groupements fonctionnels possédant des propriétés

optiques, par exemples des propriétés phosphorescentes ou lumineuses.

[Revendication 26] Pièce constituée par au moins une céramique oxyde, ou pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques, obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 25, dans laquelle la pièce constituée par au moins une céramique oxyde contient moins de 100 ppm de carbone, et la pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques comprend plus de 10% massique de carbone.

[Revendication 27] Pièce constituée par au moins une céramique oxyde, ou pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques selon la revendication 26, ou pièce constituée par au moins une céramique oxyde, ou pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques, obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 25, dans laquelle la pièce constituée par au moins une céramique oxyde ou la pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques comprennent une structure tridimensionnelle dense, ou une structure tridimensionnelle poreuse à porosité ouverte pouvant servir de matrice hôte tridimensionnelle poreuse à porosité ouverte.

[Revendication 28] Pièce constituée par au moins une céramique oxyde, ou pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques selon la revendication 26 ou 27, ou pièce constituée par au moins une céramique oxyde, ou pièce hybride comprenant au moins une céramique oxyde et des constituants organiques, obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 25, ladite pièce étant un catalyseur.

[Fig. 1]

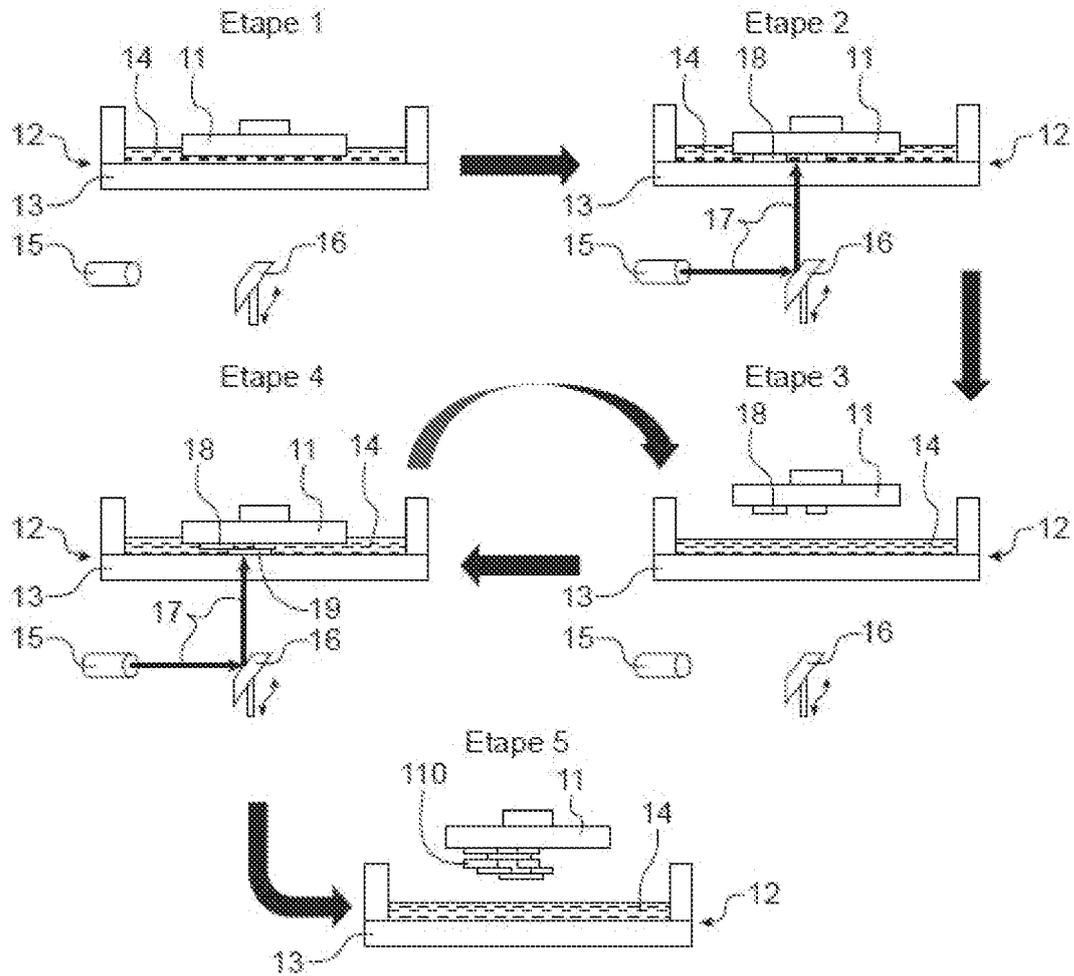


FIG.1

[Fig. 2]

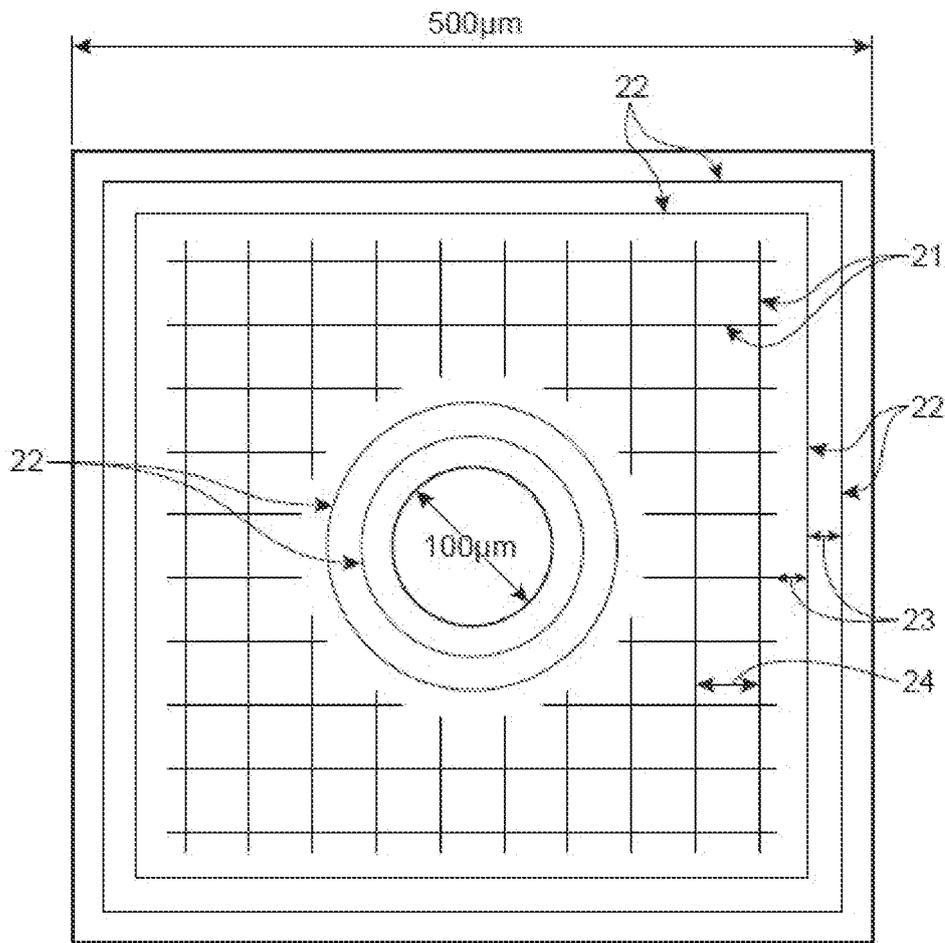


FIG.2

[Fig. 3]

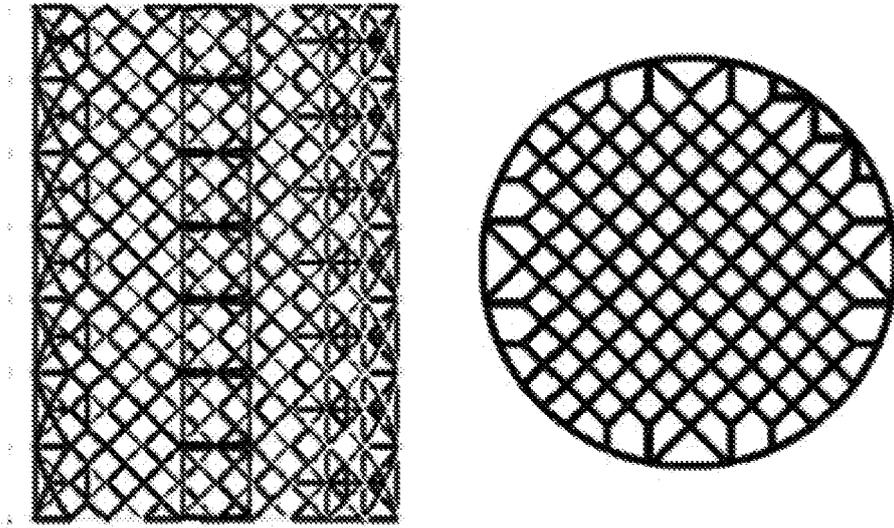


FIG. 3

[Fig. 4]

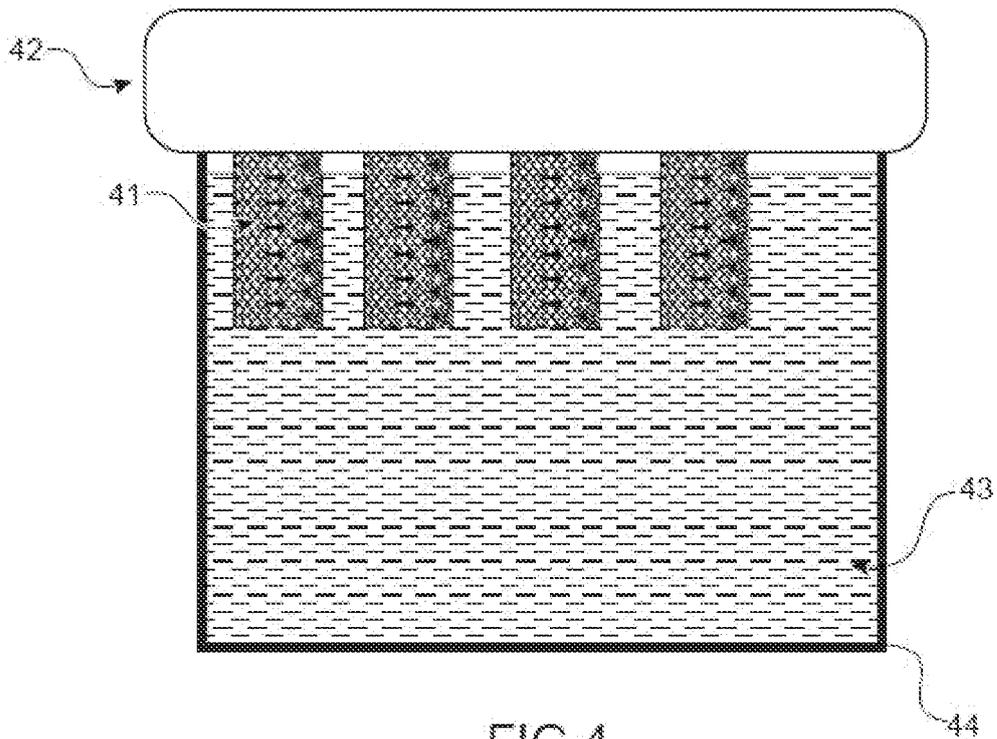


FIG. 4

[Fig. 5]

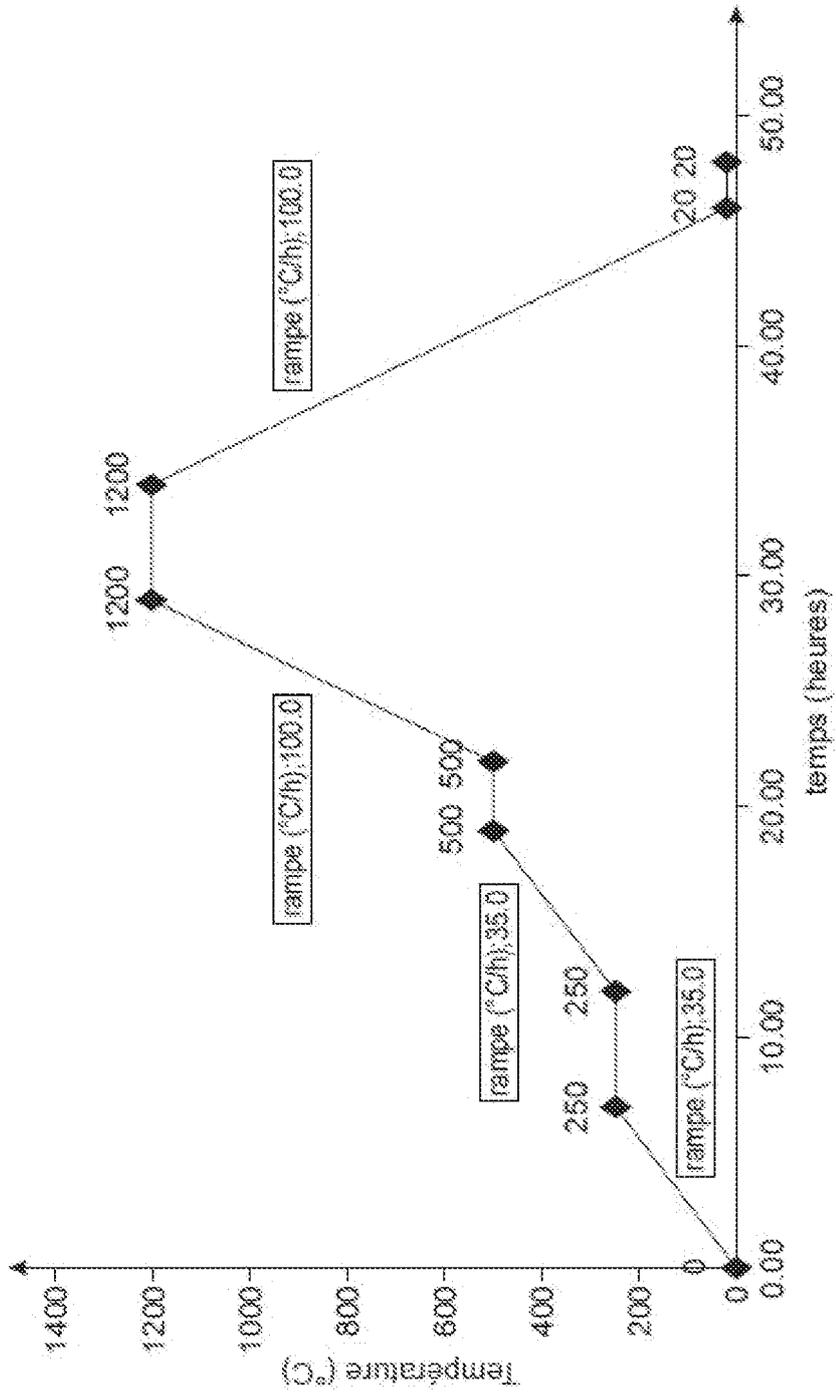


FIG.5

[Fig. 6]

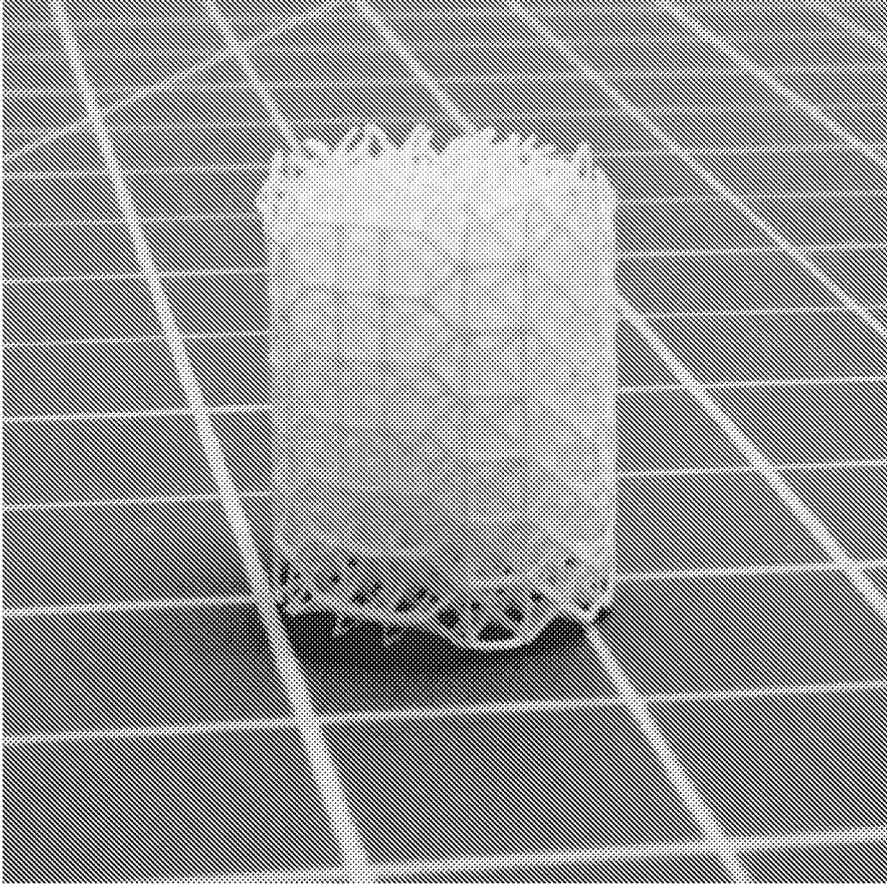


FIG.6

[Fig. 7]

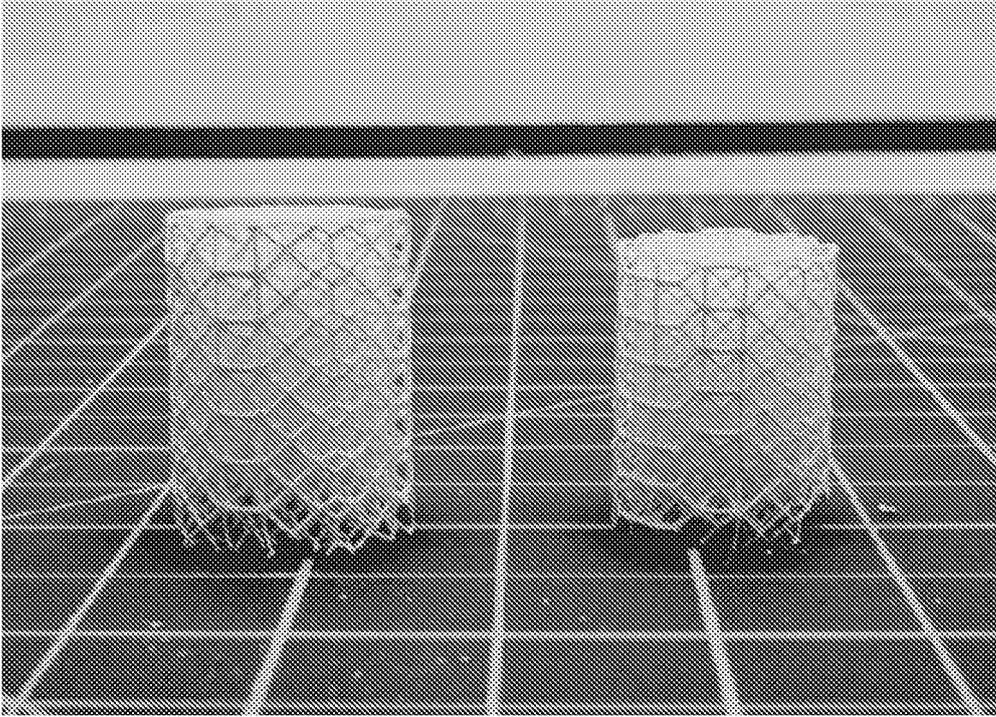


FIG.7

[Fig. 8]

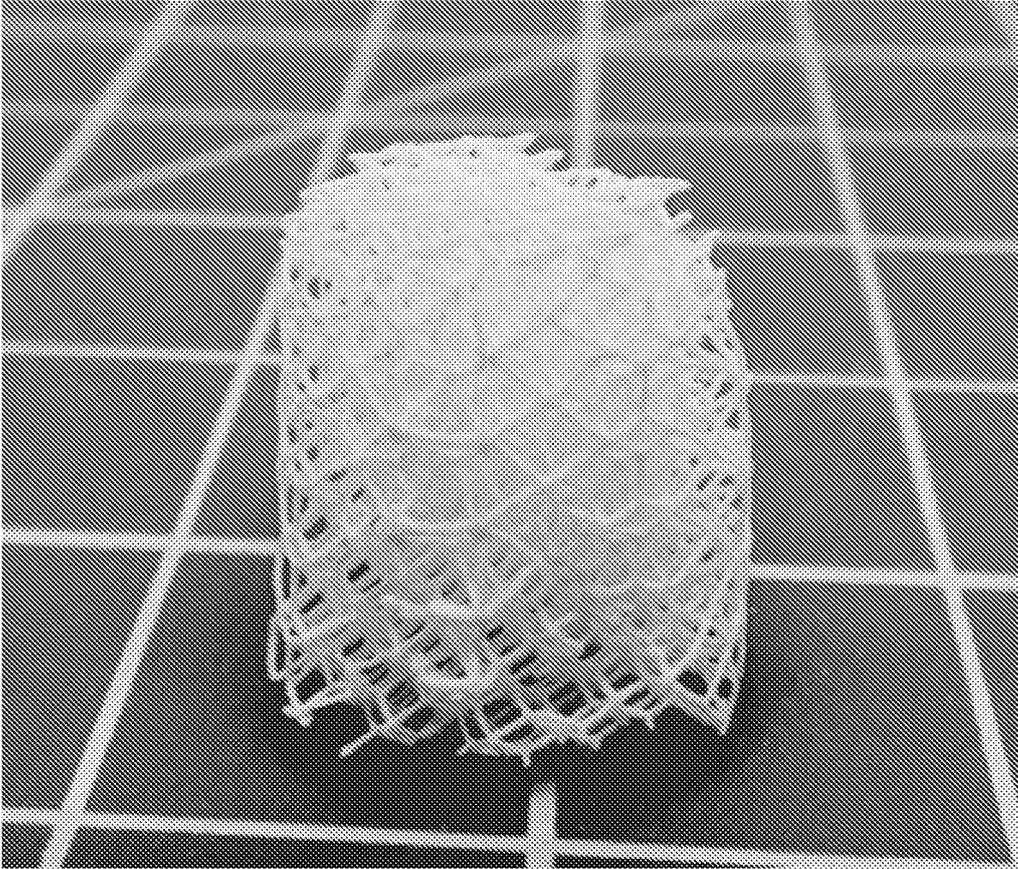


FIG.8

[Fig. 9]

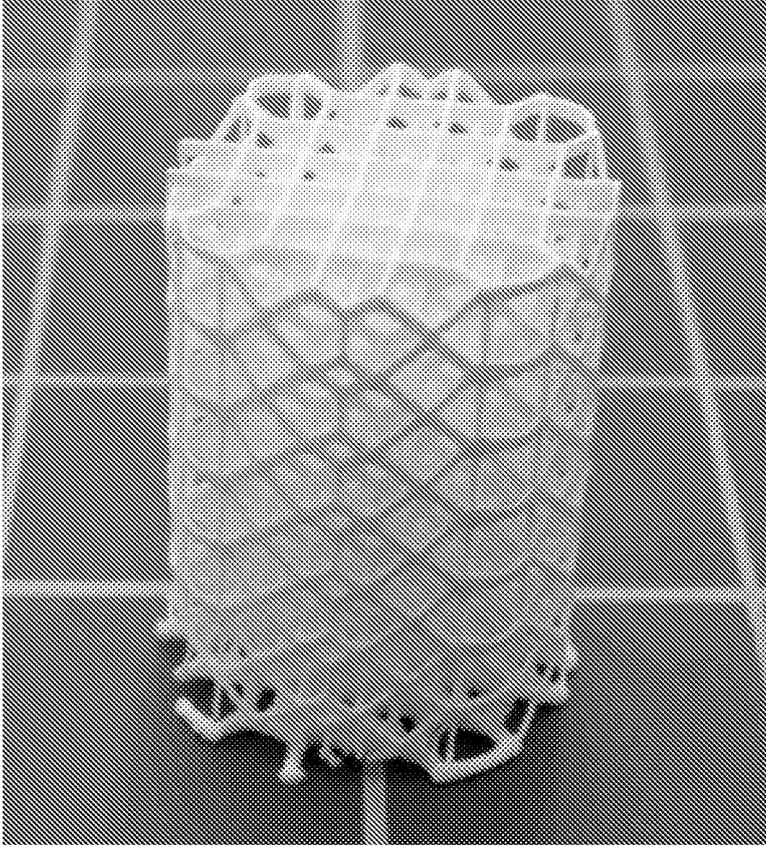


FIG.9

[Fig. 10]

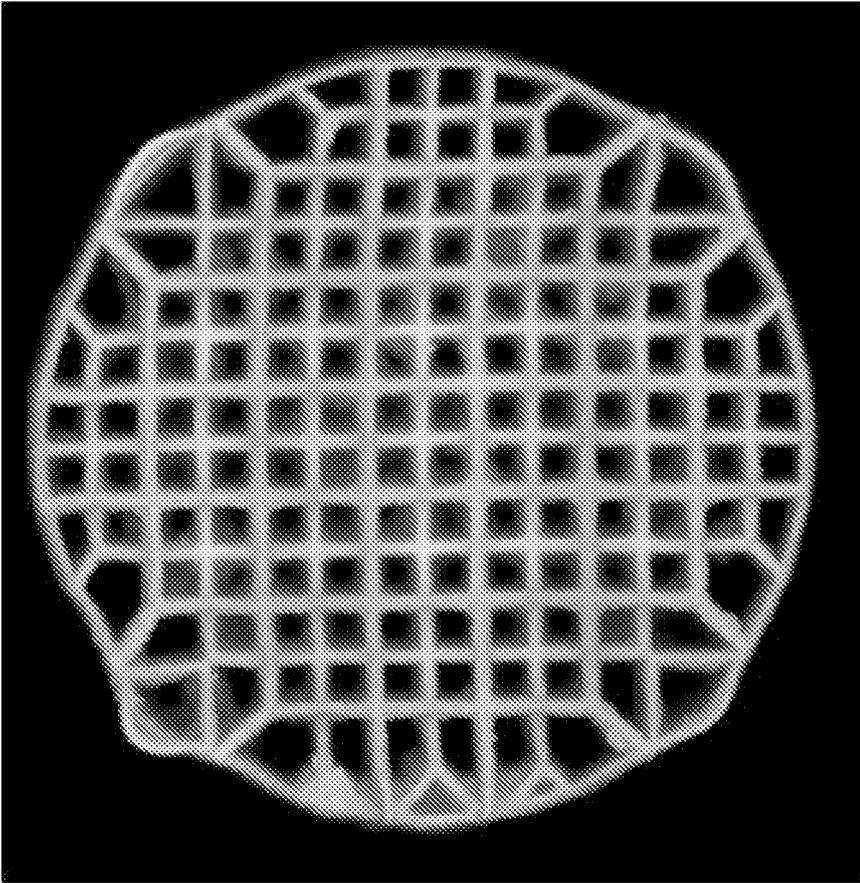


FIG.10

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

WO 2019/074015 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL
INC [JP]) 18 avril 2019 (2019-04-18)

US 2010/029801 A1 (MOSZNER NORBERT [LI] ET
AL) 4 février 2010 (2010-02-04)

US 2018/243176 A1 (BONDERER LORENZ JOSEF
[CH] ET AL) 30 août 2018 (2018-08-30)

US 2014/183799 A1 (FISCHER URS KARL [CH]
ET AL) 3 juillet 2014 (2014-07-03)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT