

⑬ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 742 442**

⑫ N° d'enregistrement national : **95 14792**

⑤ Int Cl<sup>6</sup> : C 08 L 25/04, C 08 L 55/02, 51/06, C 08 K 3/30

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

⑫② Date de dépôt : 13.12.95.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de la mise à disposition du public de la demande : 20.06.97 Bulletin 97/25.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑫⑦ Demandeur(s) : GENERAL ELECTRIC PLASTICS  
ABS EUROPE BV — NL.

⑫⑧ Inventeur(s) : POTTIER CATHERINE et VAN DE  
GRAMPEL HENDRIK T.

⑫⑨ Titulaire(s) :

⑫⑩ Mandataire : CASALONGA ET JOSSE.

⑫⑪ COMPOSITION DE MOULAGE THERMOPLASTIQUE DE DENSITE ELEVEE.

⑫⑫ La composition de moulage selon l'invention comprend, en parties en poids:

a) 0 à 60 parties d'une ou plusieurs résines de polymérisat ABS;

b) 100 à 40 parties d'un composant polymère choisi parmi les polymères du styrène, les copolymères SAN et leurs mélanges; et pour 100 parties en poids de (a) et (b);

c) 10 à 500 parties d'une charge minérale choisie parmi l'oxyde de zinc, le sulfate de baryum, l'oxyde de zirconium, le silicate de zirconium et leurs mélanges, cette composition étant caractérisée en ce que le composant polymère (b) comprend

i) 0 à 90% en poids de polymères de styrène et/ou copolymères SAN ayant un indice limite de viscosité supérieur à 0,60; et

ii) 100 à 10% en poids de polymères de styrène et/ou copolymères SAN ayant un indice limite de viscosité inférieur ou égal à 0,60.

Application à la fabrication d'objets moulés ayant des propriétés céramiques.

**FR 2 742 442 - A1**



### **Composition de moulage thermoplastique de densité élevée.**

La présente invention concerne, d'une manière générale, des compositions de moulage à base de matériaux thermoplastiques, denses, fortement chargées ayant des propriétés analogues aux céramiques, et en particulier de telles compositions constituées essentiellement de résines de polymérisat ABS, de polymères de styrène et copolymères styrène/acrylonitrile (SAN).

Ces compositions de moulage thermoplastiques, très denses sont utilisées dans des applications généralement réservées aux céramiques ou aux compositions thermodurcissables chargées. Ces compositions de moulage thermoplastiques, denses sont particulièrement intéressantes du fait de leur facilité relative de fabrication.

De telles compositions de moulage thermoplastiques, denses, comportant des quantités élevées de charge inorganique pouvant être moulées en articles ayant des propriétés analogues aux céramiques sont décrites en particulier dans le brevet EP 0 423 510.

Toutefois, lorsque les composants polymères principaux de ces compositions de moulage thermoplastiques denses comprennent principalement des résines ABS, des polymères de styrène, des copolymères SAN, ou leurs mélanges, les objets moulés à partir de ces compositions présentent des imperfections de surface rendant l'objet moulé peu attractif.

Plus particulièrement, des objets moulés à partir de ces compositions présentent des marbrures superficielles, ce défaut s'accroissant avec l'élévation du taux de charge dans la composition. Il

est probable que ce défaut serait encore plus prononcé lorsque les compositions utilisées comportent des colorants et/ou des pigments pour obtenir des objets moulés teintés.

5 L'invention a donc pour objet de fournir des compositions de moulage thermoplastiques denses, comprenant essentiellement comme composants polymères des résines de polymérisat ABS, des polymères de styrène, des copolymères styrène/acrylonitrile et leurs mélanges permettant d'obtenir des objets moulés ayant un aspect de surface amélioré, et en particulier ne présentant pas de marbrures  
10 superficielles.

Selon l'invention, on réalise une composition de moulage thermoplastique comprenant, en parties en poids :

- a) 0 à 60 parties d'une ou plusieurs résines de polymérisat ABS;
  - 15 b) 100 à 40 parties d'un composant polymère choisi parmi les polymères du styrène, les copolymères styrène/acrylonitrile (SAN) et leurs mélanges; et pour 100 parties en poids de (a) et (b),
  - c) 10 à 500 parties d'une charge minérale choisie parmi l'oxyde de zinc, le sulfate de baryum, l'oxyde de zirconium, le silicate  
20 de zirconium et leurs mélanges;
- caractérisées en ce que le composant polymère (b) comprend :
- i) 0 à 90% en poids de polymères de styrène et/ou copolymères styrène/acrylonitrile ayant un indice limite de viscosité  
25 supérieur à 0,60; et
  - ii) 100 à 10% en poids de polymères de styrène et/ou copolymères styrène/acrylonitrile ayant un indice limite de viscosité inférieur ou égal à 0,60.

30 On peut utiliser pour le composant a) des compositions selon l'invention toutes résines de polymérisat ABS et en particulier des résines de polymérisat ABS obtenues par polymérisation en émulsion ou en masse.

35 Les polymérisats ABS utiles dans la présente invention sont bien connus dans la technique et on peut aussi utiliser des polymérisats ABS ou des mélanges de ces polymérisats ABS avec des

élastomères de nitrile-butadiène, styrène-butadiène, styrène-butadiène-styrène.

Dans le cadre de la présente invention les polymérisats ABS comprennent les polymérisats acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) mais également les polymérisats acrylonitrile-styrène-acrylate de butyle (ASA) et les polymérisats acrylonitrile-EPDM-styrène (AES).

Les polymérisats ABS utiles dans la présente invention ainsi que leur méthodes de préparation sont bien connus dans la technique et sont décrits entre autre dans EP-A-0 248 308, DE-A-2 259 565 et US-A-3 130 177.

Les polymérisats ABS sont des polymérisats dans lesquels sont polymérisés par greffage sur un caoutchouc soit un monomère de styrène, méthacrylate de méthyle soit un mélange de monomère de 95-50 % en poids de styrène,  $\alpha$ -méthylstyrène, méthacrylate de méthyle ou leurs mélanges et 5-50 % en poids d'acrylonitrile, méthacrylate de méthyle, anhydride maléique, maléimides N-substitués ou leurs mélanges. Les caoutchoucs utiles sont en particulier le polybutadiène, les copolymérisats de butadiène/styrène avec jusqu'à 30% en poids de styrène polymérisé, les copolymérisats de butadiène et d'acrylonitrile avec 20 % en poids d'acrylonitrile ou des copolymérisats de butadiène avec jusqu'à 20% en poids d'un éther d'alkyle inférieur de l'acide acrylique ou méthacrylique (par exemple l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle).

Les polymérisats greffés ABS contiennent 5 à 80 % en poids, mieux 20 à 70 % en poids de caoutchouc et 95 à 20 % en poids, mieux de 80 à 30 % en poids de monomères polymérisés greffés.

On recommande particulièrement les polymérisats ABS obtenus par polymérisation par greffage du polybutadiène avec des monomères de styrène et d'acrylonitrile.

Plus particulièrement, dans ces polymérisats ABS recommandés la somme des monomères styrène plus acrylonitrile introduite lors du greffage du polybutadiène est comprise entre 30 et 70% en poids avec un rapport styrène/acrylonitrile pouvant varier de 9/1 à 3/2, combinée avec 70 à 30 % en poids de polybutadiène.

Lorsque la résine de polymérisat ABS est sous forme de poudre, elle contient de préférence 20 à 70% en poids de butadiène. Lorsque la résine de polymérisat ABS est sous forme de granulés, elle contient de préférence 4 à 40%, mieux encore 4 à 30% en poids, de butadiène.

La quantité de résine ou de mélange de résines de polymérisat ABS du composant (a) représente généralement de 0 à 60 parties en poids, de préférence 10 à 40 parties en poids, pour 100 parties en poids de composants polymères (a) et (b).

Le composant polymère (b) des compositions selon l'invention est choisi parmi les polymères de styrène, les copolymères styrène/acrylonitrile (SAN) et leurs mélanges.

Les polymères de styrène utiles dans la présente invention comprennent les homopolystyrènes tels que l'homopolystyrène lui-même, les homopoly(alkyl)styrènes, tels que le poly(- $\alpha$ -méthylstyrène), et les homopoly(halo)styrènes tels que le poly- $\alpha$ -chlorostyrène et le poly- $\alpha$ -bromostyrène.

Les polymères de styrène utiles dans les compositions de l'invention comprennent encore des copolymères de styrène dont une partie des motifs de styrène est remplacée par des motifs d'autres monomères styréniques tels que l' $\alpha$ -méthylstyrène, les styrènes halogénés ou le vinyltoluène.

Les copolymères SAN de la présente invention et leurs procédés de préparation sont bien connus dans la technique et sont décrits, entre autres, dans le brevet EP-A-0 248 308.

Les copolymères SAN utiles dans la présente invention sont des copolymérisats de 95 à 40 parties en poids de styrène,  $\alpha$ -méthylstyrène, méthacrylate de méthyle ou leurs mélanges et de 5 à 60 parties en poids d'acrylonitrile, méthacrylonitrile, méthacrylate de méthyle et leurs mélanges. On recommande plus particulièrement les copolymères de styrène/acrylonitrile ayant un rapport des motifs styrène aux motifs acrylonitrile de 85/15 à 40/60 et de préférence de 80/20 à 60/40 et une masse molaire moyenne en poids déterminée par chromatographie par perméation de gel comprise entre 10 000 et 200 000, mieux encore entre 40 000 et 170 000.

Les copolymères SAN utiles dans la présente invention comportent de préférence 15 à 45 % en poids, mieux encore 25 à 35 % en poids, de motifs acrylonitrile par rapport au poids total du copolymère.

5 Comme indiqué précédemment, la quantité du composant polymère (b) dans les compositions de l'invention représente 100 à 40 parties en poids, de préférence 90 à 60 parties en poids, pour 100 parties en poids des composants (a) et (b).

10 Selon l'invention, ce composant polymère (b) est constitué soit uniquement de polymères de styrène et/ou de copolymères SAN ayant un indice limite de viscosité inférieur ou égal à 0,60 soit d'un mélange de polymères de styrène et/ou copolymères SAN ayant un indice limite de viscosité inférieur ou égal à 0,60 avec jusqu'à 90% en poids de polymères de styrène et/ou copolymères SAN ayant un indice  
15 limite de viscosité supérieur à 0,60.

De préférence, le composant polymère (b) comporte 50 à 100% en poids de polymères de styrène et/ou de copolymères SAN ayant un indice limite de viscosité inférieur ou égal à 0,60 et 0 à 50% en poids de polymères de styrène et et/ou copolymères SAN ayant un  
20 indice limite de viscosité supérieur à 0,60.

De préférence encore l'indice limite de viscosité des polymères de styrène et/ou copolymères SAN ayant un indice limite de viscosité inférieur ou égal à 0,60 est compris entre 0,20 et 0,55, mieux encore entre 0,35 et 0,50.

25 Comme cela est bien connu, l'indice limite de viscosité (ou viscosité intrinsèque) est la valeur limite de l'indice de viscosité pour une dilution infinie. Il est généralement estimé en déterminant l'indice de viscosité pour plusieurs concentrations faibles et en extrapolant les valeurs pour  $c=0$ . Le solvant utilisé dans la présente invention pour  
30 déterminer l'indice limite de viscosité est le diméthylformamide et les mesures sont faites à  $30^{\circ} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$  avec un viscosimètre UBBELOHLD modèle SO A.

35 Les polymères et copolymères recommandés pour le composant polymère (b) sont les homopolystyrènes et les copolymères SAN. On recommande particulièrement d'utiliser des copolymères

SAN.

Les compositions selon l'invention comportent également pour 100 parties en poids de composants polymères (a) et (b), 10 à 500, de préférence 50 à 300 parties en poids d'une charge minérale choisie parmi l'oxyde de zinc, le sulfate de baryum, l'oxyde de zirconium, le silicate de zirconium et leurs mélanges.

L'oxyde de zinc peut être sous la forme de zincite ou d'oxyde de zinc blanc produit de façon synthétique par le procédé français indirect en utilisant du zinc métallique ou des résidus métalliques de zinc ou par le procédé américain en utilisant des résidus de zinc ou par un procédé chimique en voie humide. On recommande d'utiliser une forme finement divisée ayant un diamètre moyen de particules compris entre 0,05 et 50  $\mu\text{m}$ , de préférence 0,1 à 5  $\mu\text{m}$  et mieux encore d'environ 1,5  $\mu\text{m}$ .

Le sulfate de baryum peut être sous la forme de baryte apparaissant naturellement ou sous forme de sulfate de baryum obtenu de façon synthétique en utilisant des techniques de synthèse bien connues. La taille de particules peut varier de 0 à 50  $\mu\text{m}$ , de préférence de 1 à 15  $\mu\text{m}$  et mieux encore est d'environ 8  $\mu\text{m}$ .

L'oxyde de zirconium apparaît naturellement sous la forme de beddeleyite ou on peut le préparer en utilisant des procédures bien connues. On peut utiliser des particules ayant une taille comprise entre 0,1 et 50  $\mu\text{m}$ . Les silicates de zirconium peuvent être utilisés sous forme de zircone ou sous forme de matériaux obtenus de façon synthétique ayant une taille de particules de 0,7 à 50  $\mu\text{m}$ .

Dans la plupart des applications, l'oxyde de zinc, le sulfate de baryum, l'oxyde de zirconium, les silicates de zirconium ou leurs mélanges peuvent être utilisés seuls. Tous ces matériaux ou des mélanges d'entre eux peuvent être utilisés en combinaison. En outre, à la place de l'un de ces matériaux ou d'une combinaison de ceux-ci, on peut utiliser jusqu'à 50% en poids des teneurs totales en charge, et mieux jusqu'à 15% en poids, d'une charge inorganique telle que de l'alumine, de la silice amorphe, du silicate d'aluminium anhydre, de la ferrite de baryum, du carbonate de calcium, du mica, du feldspath, des argiles telles que le kaolin, le talc, l'oxyde de magnésium, le silicate

de magnésium, la néphéline, la syénite, des résines phénoliques, des microsphères de verre, de la wollastonite, du dioxyde de titane, du quartz broyé et analogues.

La charge minérale recommandée est le sulfate de baryum.

5 Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre d'autres adjuvants classiques tels que des antioxydants, des lubrifiants internes, des agents dispersants et des agents d'aide au démoulage, des agents anti-UV, des agents antistatiques, des colorants, des pigments et des ignifugeants, des agents de couplage  
10 tels que les aminosilanes, des agents de modification de la résistance au choc et des charges d'extension ou de renforcement telles que des fibres de verre.

Parmi les antioxydants on peut citer les phosphites, les phénols stériquement encombrés, les amines secondaires et analogues  
15 qui peuvent être ajoutées en quantité effective pour retarder la dégradation par oxydation.

Parmi les lubrifiants pouvant être utilisés dans les compositions de la présente invention, on peut citer, à titre d'exemple, le stéarate de magnésium, le stéarate de zinc, la cire de polyéthylène  
20 la cire de paraffine, la cire d'oxyde d'éthylène et de propylène, le stéarate de butyle, le monostéarate de glycérol, le stéarate de baryum, le stéarate de sodium, l'alcool stéarylique, et le béhénate d'octyle.

Comme agent dispersant on peut utiliser du tétrastéarate de pentaérythritol. Ce composé agit également comme un lubrifiant  
25 externe ou agent de démoulage.

Les compositions selon l'invention peuvent également comporter des agents ignifugeants en quantité effective tels que par exemple le tétrabromo bis-phénol, le bis-tribromophénoxy éthane, le polybromodiphényl éther, le polybromophénol, des polybromo-  
30 phénylalkyl éthers, le polybromobenzyl acrylate ou polyacrylate, le polybromocyclodécane, le polybromostyrène, le polybromophényl maléimide, les monomères époxy ou polymères époxy bromés, les copolycarbonates dérivés d'un diphénol halogéno substitué d'un diphénol, l'halogène étant de préférence le chlore ou le brome.

35 De préférence encore, l'ignifugeant organique halogéné est

utilisé en combinaison avec un composé synergétique tel qu'un composé d'antimoine, par exemple l'oxyde d'antimoine.

5 Les compositions de la présente invention peuvent également contenir des colorants et des pigments, tels que par exemple l'oxyde de titane, le bleu outremer, le noir de carbone, etc.

Les compositions selon l'invention peuvent encore comporter des agents antistatiques par exemple des agents antistatiques solides tels que ceux décrits dans la demande de brevet français FR-95 12 298.

10 Certaines des compositions selon l'invention sont extrêmement denses et auront une densité supérieure à 2,0, selon le taux de charge incorporée.

Les exemples suivants, ainsi que les figures annexées servent à illustrer des réalisations recommandées de l'invention.

15 Dans les exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

### Exemple comparatif A et Exemples 1 à 4

On a préparé de manière classique par mélange au moyen d'une bi-vis les compositions indiquées au tableau 1 ci-dessous.

5

TABLEAU 1

		Exemple n°				
		<i>Comparatif A</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
	Polymérisat					
10	ABS greffé <sup>1</sup>	30,2	30,2	30,2	30,2	30,2
	SAN 1	-	34,9	34,9	-	-
	SAN 2	-	34,9	-	-	-
	SAN 3	-	-	34,9	69,8	-
15	SAN 4	69,8	-	-	-	-
	SAN 5	-	-	-	-	69,8
	BaSO <sub>4</sub>	132,5	132,5	132,5	132,5	132,5
	Lubrifiant <sup>2</sup>	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2

20

<sup>1</sup> Polymérisat ABS greffé contenant en poids, 12 % d'acrylonitrile, 50 % de butadiène et 38 % de styrène.

25

<sup>2</sup> Lubrifiant ayant pour composition : 38,9 % mélange de fluides de silicone, 55,55 % de cire d'éthylène bis-stéaramide et 5,55 % MgO.

Les copolymères SAN référencés SAN 1 à 5 utilisés avaient les propriétés suivantes indiqués dans le tableau 2.

30

TABLEAU 2

	Rapport Styrène/AN	Indice limite de viscosité	Masse moléculaire moyenne en poids $M_w \times 10^{-3}$	Masse moléculaire moyenne en nombre $M_n \times 10^{-3}$	
5	SAN 1	66/34	0,57	101	50
	SAN 2	75/25	0,48	90	47
10	SAN 3	75/25	0,35	66,5	35
	SAN 4	72/28	0,66	140	-
	SAN 5	72/28	0,55	105	-

15

On a moulé les compositions de l'exemple comparatif A et des exemples 1 et 2, en utilisant une presse à injecter Arburg, avec une plaquette 60 x 75 mm, à une température de fusion de 260°C et une température de moule de 90°C.

20

On a réalisé des micrographies au moyen d'un microscope électronique à balayage, en mode rétrodiffusé, avec différents grossissements, d'une partie de la surface des plaquettes moulées.

25

Les figures 1a et 1b sont des micrographies par microscopie électronique d'un objet moulé à partir de la composition comparative A à des grossissements respectivement de 100 et 1010.

30

Les figures 2a et 2b sont des micrographies au microscope électronique, à des grossissements respectivement de 103 et 1020 d'une partie de la surface d'un objet moulé à partir de la composition de l'exemple 1, et les figures 3a, 3b et 3c sont des micrographies au microscope électronique à des grossissements de 100, 1010 et 1020 d'une partie de la surface d'un objet moulé à partir de la composition de l'exemple 2.

35

Une simple comparaison visuelle de ces micrographies au microscope électronique montre clairement que les objets moulés à partir des compositions des exemples 1 et 2 présentent un aspect de surface beaucoup plus homogène que la surface de l'objet moulé à

partir de la composition comparative A. Même si l'objet moulé à partir de la composition de l'exemple 1 présente quelques défauts de surface ceux-ci sont nettement moins nombreux et l'homogénéité de la structure est nettement améliorée par rapport à l'objet moulé à partir de la composition de l'exemple comparatif A. L'objet moulé à partir de la composition de l'exemple 2 présente un aspect de surface particulièrement bon avec pratiquement pas de défauts même sous un grossissement de 1020.

On a mesuré l'indice de fluidité à 220°C sous une charge de 2,16 kg, la résistance au choc Izod sur éprouvette non entaillée à température ambiante et la densité des compositions de l'exemple comparatif A et des exemples 2 à 4. On a également déterminé visuellement l'aspect de surface des plaquettes obtenues par moulage de ces compositions.

Les résultats sont donnés dans le tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3

	Exemple n°			
	<i>Comparatif A</i>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Indice de fluidité 220°C/2,16kg(g/10 min)	9,2	24,4	58	18,3
Résistance au choc Izod éprouvette non entaillée 1V. TA (kJ/m <sup>2</sup> )	17,1	20,5	10,5	20,3
Densité	1,82	1,86	1,84	1,83
Aspect de surface	000	++	+++	0
000 Très mauvais				
00 Mauvais				
0 Moyen				
+ Bon				
++ Très bon				
+++ Excellent				

Les résultats du tableau 3 montrent que les compositions selon l'invention présentent un indice de fluidité nettement supérieur

aux compositions des exemples comparatifs. L'aspect de surface des plaquettes moulées à partir des compositions selon l'invention est incomparablement supérieur à celui des plaquettes de l'exemple comparatif. De plus, les autres propriétés souhaitables ne sont pas notablement altérées. Même si, pour la composition de l'exemple 3, la résistance au choc Izod est diminuée, cette diminution demeure tolérable par rapport à l'amélioration de l'aspect de surface obtenu.

### Exemples 5 à 8

On a réalisé par extrusion au moyen d'une bi-vis les mélanges ayant des compositions indiquées dans le tableau 4 ci-dessous. Dans ces mélanges, les copolymères SAN utilisés étaient les mêmes que ceux utilisés dans les exemples précédents.

TABLEAU 4

	Exemple n°			
	5	6	7	8
Polymérisat ABS greffé <sup>1</sup>	30	30	30	30
SAN 1	50	35	50	35
SAN 2	20	35	-	-
SAN 3	-	-	20	35
BaSO <sub>4</sub>	127,5	127,5	127,5	127,5
Lubrifiant <sup>1</sup>	4,1	4,1	4,1	4,1

<sup>1</sup> Polymérisat ABS greffé contenant en poids, 12% d'acrylonitrile, 50 % de butadiène et 38 % de styrène.

<sup>2</sup> Lubrifiant ayant pour composition : 38,9% mélange de fluides de silicone, 55,55% de cire d'éthylène bis-stéaramide et 5,55% MgO.

On a moulé les compositions des exemples 5 à 8 sous forme de rondelles à l'aide d'une presse de moulage par injection Kraus Maffei 90 avec des rondelles de 100 mm et les conditions de moulage suivantes :

- 5                   - température de matière affichée 260°C;  
                      - température de moule affichée 80°C.

On a mesuré l'indice de fluidité à 265°C sous une charge de 2,16 kg, la résistance au choc Izod sur éprouvette non entaillée à température ambiante, le module de flexion et la densité des produits moulés. On a également déterminé visuellement l'aspect de surface des rondelles moulées. Les résultats sont indiqués dans le tableau 5 ci-dessous.

TABLEAU 5

		Exemple n°			
		5	6	7	8
15	Indice de fluidité 265°C/2,16kg(g/10 min)	17,3	21	23,9	35
20	Résistance au choc Izod éprouvette non entaillée 1V. TA (kJ/m <sup>2</sup> )	17,8	18,2	18,5	14,1
	Module de flexion (GPa)	3,26	3,42	3,50	3,47
	Densité	-	1,76	-	1,77
25	Aspect de surface	0	+	+	++
	0   Moyen				
	+   Bon				
	++  Très bon				

Les résultats du tableau 5 montrent que les compositions selon l'invention présentent un indice de fluidité nettement supérieur à la composition comparative A et un aspect de surface nettement amélioré par rapport aux objets moulés à partir de la composition comparative A. D'autres part on remarque également que les autres propriétés souhaitables des compositions selon l'invention ne sont pas altérées.

Dans les exemples ci-dessus, toutes les quantités des composants sont exprimées en parties en poids. Pour les composants autres que les composants polymères, les quantités sont rapportées à 100 parties en poids de composants polymères.

5 D'autre part, dans les exemples précédents, le sulfate de baryum utilisé était un sulfate de baryum du commerce vendu sous la dénomination "Portaryte B15" par la Société Ankerpoort BV et ayant les caractéristiques suivantes :

- analyse chimique  $\text{BaSO}_4$  97% (XRF)
- 10 - analyse granulométrique  $<15 \mu\text{m}$  97% (diffraction laser)
- Masse volumique  $4,4 \text{ g/cm}^3$ .

Enfin, les masses moléculaires moyennes en poids et en nombre des copolymères styrène/acrylonitrile des exemples ci-dessus ont été déterminées par chromatographie par perméation sur gel.

15 La présente invention fournit donc des compositions thermoplastiques de moulage, denses, permettant d'obtenir des objets moulés ayant un aspect de surface amélioré tout en conservant les autres propriétés souhaitables telles que la résistance au choc Izod et le module de flexion.

20

## REVENDICATIONS

1. Composition de moulage thermoplastique comprenant, en parties en poids :

a) 0 à 60 parties d'une ou plusieurs résines de polymérisat ABS;

5 b) 100 à 40 parties d'un composant polymère choisi parmi les polymères du styrène, les copolymères styrène/acrylonitrile (SAN) et leurs mélanges; et pour 100 parties en poids de (a) et (b),

10 c) 10 à 500 parties d'une charge minérale choisie parmi l'oxyde de zinc, le sulfate de baryum, l'oxyde de zirconium, le silicate de zirconium et leurs mélanges;

caractérisée en ce que le composant polymère (b) comprend :

i) 0 à 90% en poids de polymères de styrène et/ou copolymères styrène/acrylonitrile ayant un indice limite de viscosité supérieur à 0,60; et

15 ii) 100 à 10% en poids de polymères de styrène et/ou copolymères styrène/acrylonitrile ayant un indice limite de viscosité inférieur ou égal à 0,60.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant b(i) représente 0 à 50% en poids et le composant b(ii) 50 à 100% en poids du composant (b).

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composant b(ii) a un indice limite de viscosité compris entre 0,20 et 0,55.

25 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le composant b(ii) a un indice limite de viscosité compris entre 0,35 et 0,50.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de résine de polymérisat ABS (a) est comprise entre 10 et 40 parties en poids.

30 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de charge minérale (c) est comprise entre 40 et 300 parties en poids pour 100 parties de (a) et

(b).

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les polymères de styrène du composant (b) sont choisis parmi l'homopolystyrène, les  
5 homopoly(alkyl)styrènes, les homopoly(halo)styrènes, et les copolymères de styrène dont une partie des motifs monomères de styrène est remplacée par d'autres motifs monomères styréniques.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composant (a) est choisi parmi  
10 les résines de polymérisat ABS obtenues par polymérisation en masse ou polymérisation en émulsion.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le composant (a) est une résine de polymérisat ABS greffé.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que la résine de polymérisat ABS greffé est une résine de polymérisat  
15 acrylonitrile-butadiène-styrène greffé, une résine de polymérisat acrylate de butyle-styrène-acrylonitrile greffé, une résine de polymérisat acrylonitrile-EPDM-styrène greffé ou un mélange de ces résines.

20 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la résine de polymérisat ABS est une résine de polymérisat acrylonitrile-butadiène-styrène renfermant de 20 à 70% en poids de butadiène par rapport au poids total de résine de polymérisat ABS.

25 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs ingrédients choisis parmi les antioxydants, les lubrifiants internes ou externes, les ignifugeants, les colorants et pigments, les agents anti-UV, les agents antistatiques, les agents de couplage, les  
30 agents de modification de la résistance au choc et les charges de renforcement et d'extension.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composant (c) est du sulfate de baryum.

35 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1

à 6 caractérisée en ce que le composant polymère (b) est constitué uniquement de copolymères SAN et la charge est du sulfate de baryum.

FIGURE 1A

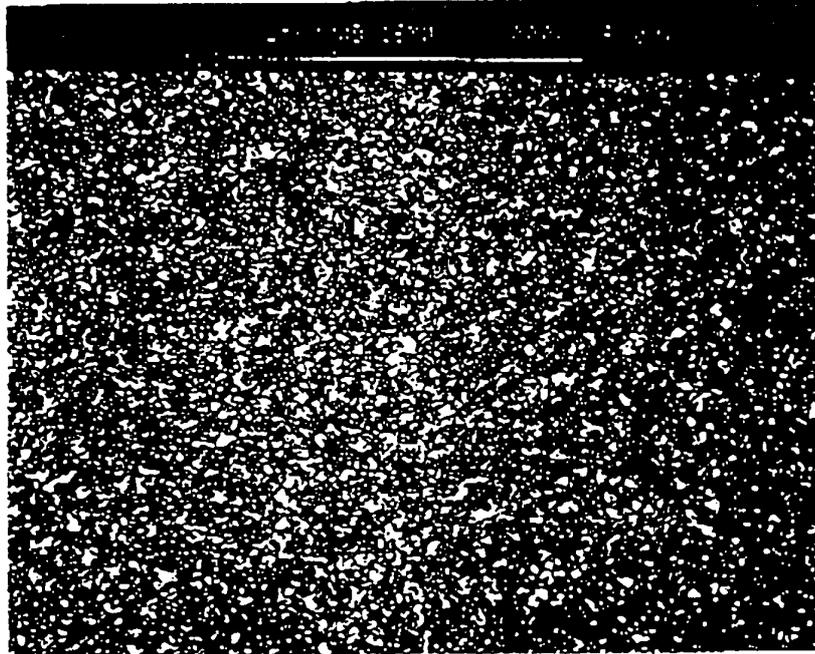
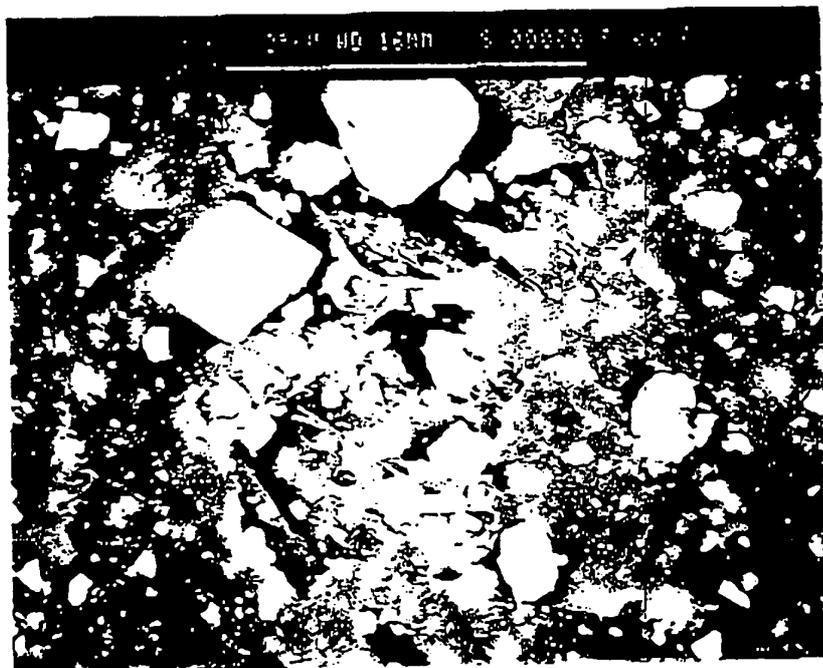
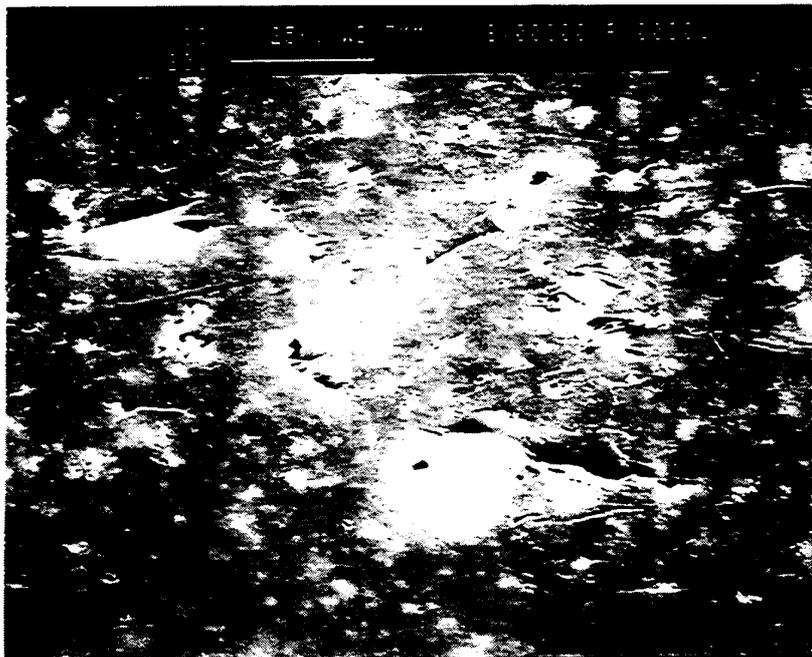
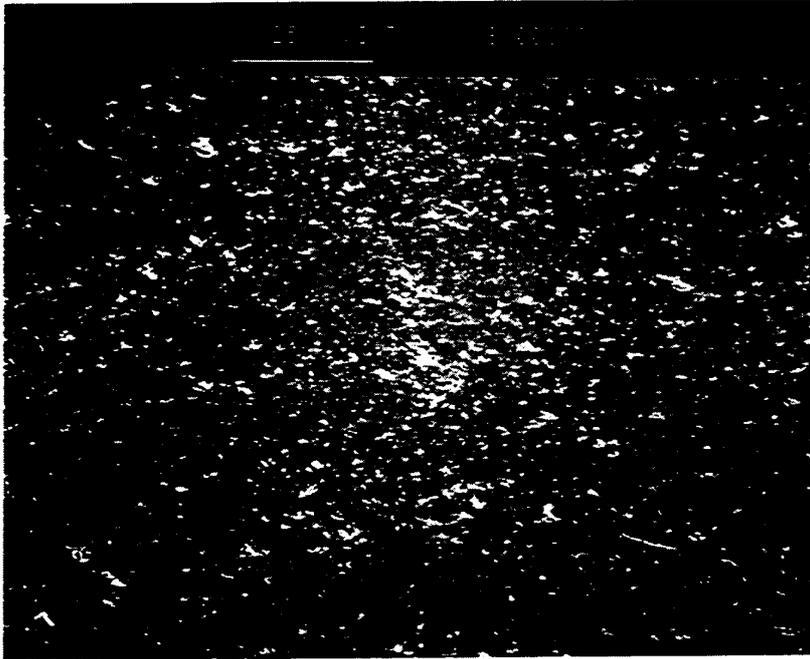
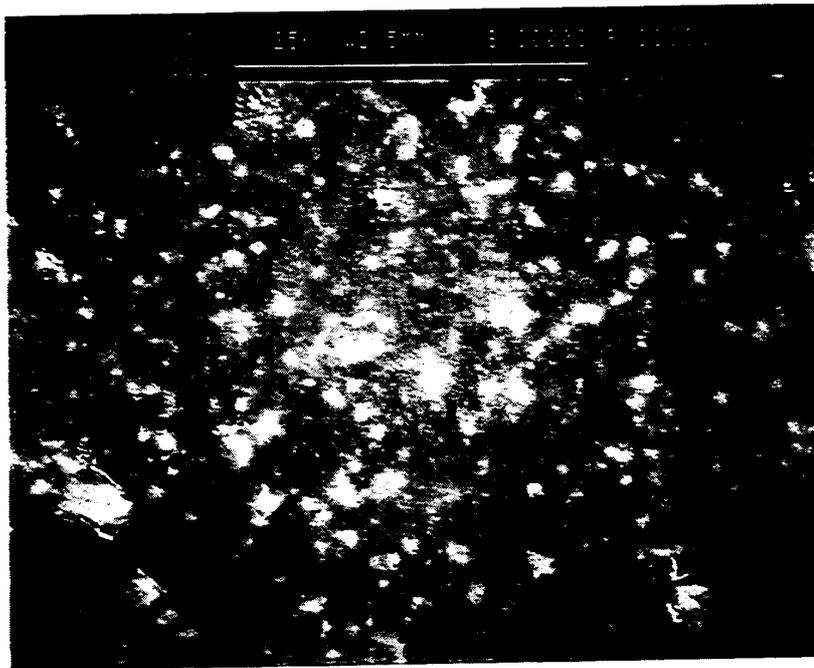
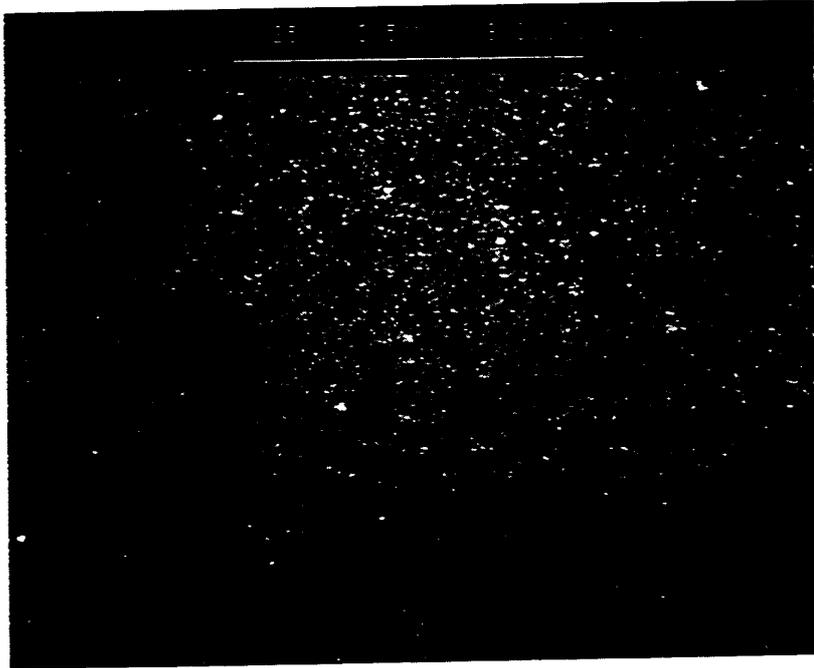


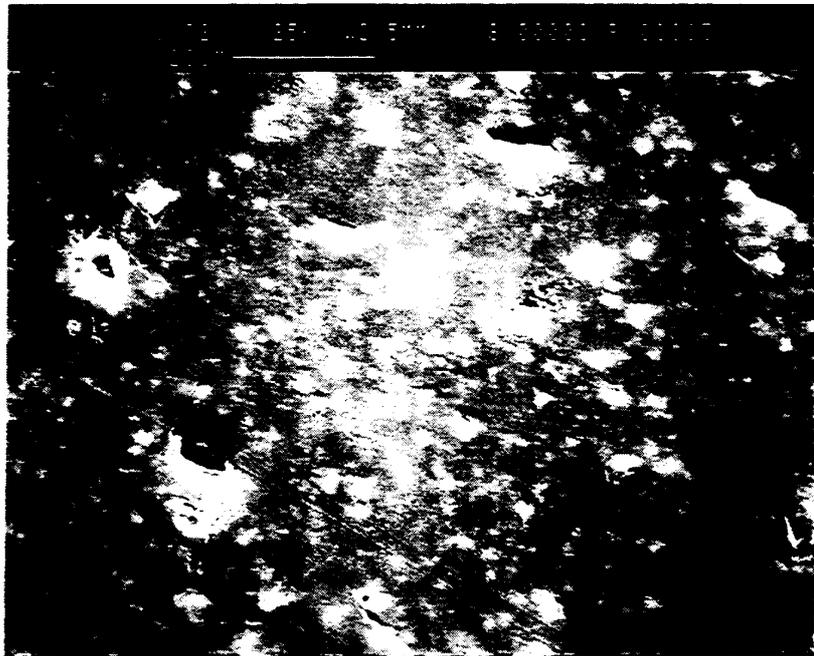
FIGURE 1B





3/4





DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 82, no. 2, 13 Janvier 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 5032, XP002010517 * abrégé * & JP-A-49 066 746 (SUMITOMO NAUGATUCK CO., LTD.)	1
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 16, 16 Octobre 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 200697, XP002010518 * abrégé * & JP-A-07 053 833 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD, JAPAN)	1
A	--- FR-A-2 073 617 (NITTO CHEM. IND. CO., LTD. ET MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 1 Octobre 1971 * tableau 3 *	1
D,A	--- EP-A-0 248 308 (BAYER AG) 9 Décembre 1987 * revendications *	1
D,A	--- EP-A-0 423 510 (GEN ELECTRIC) 24 Avril 1991 * revendications * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08K C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
8 Août 1996		DE LOS ARCOS, E
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		