



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C04B 26/18, C08K 3/36 C08J 5/24	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 93/07102 (43) Date de publication internationale: 15 avril 1993 (15.04.93)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/00934 (22) Date de dépôt international: 8 octobre 1992 (08.10.92) (30) Données relatives à la priorité: 91/12362 8 octobre 1991 (08.10.91) FR (71) Déposant: MENZOLIT [FR/FR]; Zone Industrielle de Vineuil (Blois sud), B.P. 19, F-41343 Vineuil Cédex (FR). (72) Inventeur: OLLIVE, Claude ; 1, route de Saint-Claude, Cédex 568, F-41350 Vineuil (FR). (74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: CS, HU, NO, PL, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: DECORATIVE MOULDING MATERIAL (54) Titre: MATIERE A MOULER A EFFET DECORATIF (57) Abstract Decorative thermosetting resin-based moulding material including mineral and reinforcing fillers, characterized in that it contains at least: a) one unsaturated polyester, vinylester or acrylic-type resin dissolved in a monomer or a blend of liquid monomers comprising at least one vinyl reactive group capable of being polymerized; b) optionally one thermoplastic anti-shrinkage agent soluble in the liquid monomer or monomer blend and constituting, during copolymerisation of the resin and the monomer, an optically heterogeneous composition; c) one or more organic peroxide type catalysts; d) one or more release agents; e) a blend of mineral fillers containing: a constituent (A) comprising fillers having a MOHS hardness of between 2 and 5 and a particle size below 250 µm; a constituent (B) comprising fillers having a MOHS hardness of between 6 and 10 and a particle size of between 20 µm and 5 mm. (57) Abrégé Matière à mouler à effet décoratif à base de résine thermodurcissable de charges minérales et de renforts, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins: a) une résine du type polyester non saturé, vinylester ou acrylique dissoute dans un monomère ou un mélange de monomères liquide comprenant au moins un groupe vinyle, réactif, polymérisable; b) éventuellement un agent thermoplastique anti-retrait soluble dans le monomère ou mélange de monomères liquide et donnant pendant la copolymérisation de la résine et du monomère une composition optiquement hétérogène; c) un ou plusieurs catalyseurs du type peroxyde organique; d) un ou plusieurs agents de démoulage; e) un mélange de charges minérales contenant: un constituant (A) comprenant des charges de dureté MOHS comprises entre 2 et 5 et dont la taille des particules est inférieure à 250 µm; un constituant (B) comprenant des charges de dureté MOHS comprises entre 6 et 10 et dont la taille des particules est comprise entre 20 µm et 5 mm.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	GN	Guinée	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	PL	Pologne
BJ	Bénin	IE	Irlande	PT	Portugal
BR	Brésil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SK	République slovaque
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SU	Union soviétique
CS	Tchécoslovaquie	MC	Monaco	TD	Tchad
CZ	République tchèque	MG	Madagascar	TG	Togo
DE	Allemagne	ML	Mali	UA	Ukraine
DK	Danemark	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
ES	Espagne			VN	Viet Nam
FI	Finlande				

Matière à mouler à effet décoratif

5

La présente invention concerne de nouvelles matières à mouler à effet décoratif à base d'une résine thermodurcissable, de charges minérales et de fibres de renforcement et leur application dans la fabrication de pièces moulées présentant un aspect décoratif en particulier d'objets destinés aux équipements sanitaires et de cuisine.

10

L'application des compositions à base de résine thermodurcissable, de charges et de renfort est très largement utilisée dans l'industrie automobile, de l'électrotechnique et de l'électroménager et dans l'industrie du mobilier.

15

Une application particulièrement intéressante de ces compositions s'est développée ces dernières années dans le secteur des équipements sanitaires et de cuisine. On cherche en particulier, à obtenir dans ce domaine, des articles moulés présentant un aspect en masse décoratif proche de celui des pierres naturelles telles que les marbres et les granits dans des gammes de coloris et de motifs les plus larges.

20

Les articles moulés conçus dans le domaine des équipements sanitaires et de cuisine doivent présenter en outre une bonne inertie chimique (résistance aux produits chimiques, aux produits alimentaires et aux intempéries), une forte résistance à l'abrasion et une bonne résistance à la rayure.

25

Les matières à mouler à effet décoratif, utilisées selon l'état de la technique, sont généralement préparées sous forme de mats préimprégnés (SMC) ou de premix (BMC). Pour obtenir l'effet décoratif et répondre aux caractéristiques physiques définies ci-dessus, les semi-produits SMC ou BMC sont généralement recouverts en surface par des couches de revêtement spécifiques à l'usage envisagé soit avant le moulage (pre-in-mold-coating, PIMC), soit pendant le moulage (in-mold-coating, IMC), soit après moulage (revêtement de peintures).

30

35

Ces techniques présentent l'inconvénient de prolonger les temps

de cycle de moulage et d'augmenter le coût de production. De plus, il est difficile d'obtenir des produits en masse parfaitement homogènes. Ces méthodes de fabrication ne permettent pas d'obtenir des effets décoratifs homogènes en masse.

5 D'autre part, on cherche à obtenir des produits très résistants à l'abrasion et à la rayure à partir de matières à mouler préparées sous forme de BMC contenant des charges dures.

10 Or, l'utilisation de charges dures en quantités importantes dans des matières sous forme BMC entraîne généralement la détérioration du matériel de production ainsi que des matériels de moulage. Les phénomènes d'usure responsables de cette détérioration conduisent à des renouvellements fréquents des équipements et à une augmentation considérable des coûts de production.

15 La demanderesse a découvert de nouvelles matières à mouler à effet décoratif, permettant d'obtenir une très grande variété d'objets moulés à aspect décoratif, homogènes en masse, selon des techniques de moulage classiques adaptées aux matières préparées en SMC ou BMC, sans recourir à une étape supplémentaire de revêtement de la surface de la matière à mouler.

20 Les temps de cycle de moulage sont sensiblement réduits ainsi que les coûts de production.

25 Les matières à mouler conformes à l'invention peuvent être facilement préparées sous forme de BMC sans entraîner une détérioration des équipements de production. Elles peuvent être ensuite facilement transformées sans détériorer les équipements de moulage.

30 Les articles à aspect décoratif obtenus par transformation des matières à mouler selon l'invention, présentent en outre une bonne inertie chimique, une forte résistance à l'abrasion et à une bonne résistance à la rayure.

35 Les matières à mouler conformes à la présente invention permettent d'obtenir une très large gamme de produits présentant un décor d'aspect minéral coloré de teintes unies, mouchetées, marbrées ou granitées couvrant une large gamme de coloris allant du blanc au noir.

La présente invention a donc pour objet une nouvelle matière à mouler à effet décoratif à base de résine thermodurcissable, de charges et de renforts.

Un autre objet conforme à l'invention concerne la fabrication d'objets moulés à aspect décoratif dans de nombreux domaines techniques et en particulier dans le secteur des équipements sanitaires et de cuisine.

D'autres objets apparaîtront à la lumière de la description et des exemples qui suivent.

Les matières à mouler conformes à la présente invention sont caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins :

a) une résine du type polyester non saturé, vinylester ou acrylique, dissoute dans un monomère ou un mélange de monomères liquide comprenant au moins un groupe vinyle, réactif, polymérisable;

b) éventuellement un polymère thermoplastique anti-retrait soluble ou non dans ledit monomère ou mélange de monomères et donnant pendant la copolymérisation de la résine et du monomère une composition optiquement hétérogène;

c) un ou plusieurs catalyseurs du type peroxyde organique;

d) un ou plusieurs agents de démoulage;

e) un mélange de charges minérales contenant :

- un constituant (A) comprenant des charges minérales de dureté MOHS comprises entre 2 et 5 et dont la taille des particules est inférieure à 250 μm ; lequel ne comprend pas de carbonate de calcium ni de dolomie;

- un constituant (B) comprenant des charges minérales de dureté MOHS comprises entre 6 et 10 et dont la taille des particules est comprise entre 20 μm et 5 mm.

Le rapport en poids de la résine thermodurcissable dissoute dans le monomère sur le polymère thermoplastique est de préférence compris entre 95:5 et 85:15.

Le rapport en poids du liant constitué de la résine dissoute dans le monomère et du polymère thermoplastique sur les charges est compris de préférence entre 27:73 et 38:62.

Le rapport en poids dans le mélange de charges minérales du

constituant (A) sur le constituant (B) est compris de préférence entre 1:79 et 65 : 15.

Les matières à mouler conformes à la présente invention ont préférentiellement la formulation suivante :

5 - 15 à 30% en poids de résine thermodurcissable en solution monomère;

 - 0 à 5% en poids de polymère thermoplastique;

 - 1 à 25% en poids de fibres de renforcement;

 - 50 à 80% en poids de charges minérales;

10 - 0,25 à 1% en poids de peroxyde(s) organique(s);

 - 0,6 à 2,5% en poids d'agent(s) de démoulage;

les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total de la matière à mouler.

15 Le constituant (A) du mélange de charges contient par exemple du sulfate de baryum, du sulfate de calcium, du kaolin, du talc, du micromica, de l'hydrate d'alumine, de la wollastonite, des écailles plastiques (flakes) ou de la poudre de bois.

20 Le constituant (B) du mélange de charges est par exemple constitué d'une charge ayant subi un traitement d'optimisation de l'adhérence entre celle-ci et la matrice ou un revêtement de pigment ou de colorant choisie parmi une poudre ou un mélange de poudres de silice broyée, les produits à base de silicates tels que des sables de rivière ou de carrière, les écailles de verre, des billes de verre ou leurs mélanges.

25 On peut citer en particulier, la poudre de silice du type cristobalite obtenue par calcination à 1600°C et broyage de galets de silex de mer. Ce type de charge convient plus particulièrement à la fabrication d'articles moulés d'aspect minéral de teinte blanc uniforme.

30 On peut également mentionner la poudre de silice de quartz revêtue d'un pigment ou d'un colorant. Celle-ci est particulièrement adaptée à la fabrication de produits moulés d'aspect minéral de teinte autre que le blanc.

35 Le monomère ou le mélange de monomères liquide conforme à l'invention est copolymérisable avec la résine thermodurcissable. Il peut dissoudre le polymère thermoplastique anti-retrait lorsqu'il est

présent, dans une large gamme de concentrations.

La résine et le polymère thermoplastique peuvent être ou non compatibles lorsqu'ils sont dissous dans le monomère liquide et mélangés. La composition doit être telle qu'après réticulation dans les conditions habituelles de chaleur et de pression, il se forme un produit opaque qui, lorsqu'on l'examine au microscope, présente une structure définie en deux phases indiquant une incompatibilité.

Le monomère ou mélange de monomères est par exemple constitué de styrène ou de vinyltoluène ou bien de l'un de ses composés avec de faibles quantités d'ester alkylique inférieur, d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique, de chlorostyrène, de diméthacrylate de 1,3-butane diol ou de phtalate de diallyle.

Il est utilisé de préférence dans des quantités de 30 à 70% en poids par rapport à la quantité totale de résine, de polymère thermoplastique et de monomère liquide.

Les résines polyesters non saturées sont de préférence choisies parmi les produits de condensation d'un acide dicarboxylique à non saturation éthylénique en α , β ou d'un anhydride à insaturation éthylénique avec un dialcool ou un mélange de dialcools.

Les acides carboxyliques sont choisis par exemple parmi les acides maléique, fumarique, citraconique, chloromaléique. De faibles quantités d'acides dicarboxyliques saturés tels que les acides orthophtalique, adipique, isophtalique, téréphtalique, succinique, sébacique, méthylsuccinique peuvent être également utilisées.

Les dialcools utilisés sont généralement les glycols tels que le propylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol ou le 1,3-butane diol.

Les résines du type vinylester utilisées selon l'invention sont généralement obtenues par réaction d'un monomère acrylique sur une résine époxyde.

Les résines du type acrylique selon l'invention sont constituées d'un prépolymère polyacrylate-uréthane ou polyméthacrylate-uréthane et d'un monomère acrylique servant de diluant et d'agent de réticulation.

Les polymères thermoplastiques anti-retrait utilisés selon

l'invention sont choisis parmi le polyéthylène, le polystyrène, le polycaprolactone, le polychlorure de vinyle (PVC), le polyacétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), les copolymères d'acrylonitrile, de butadiène et de styrène (ABS), les
5 homopolymères de méthacrylate d'alkyle ou d'acrylate, les copolymères d'esters alkyliques inférieurs des acides acrylique ou méthacrylique, les copolymères de méthacrylate de méthyle et de monomères choisis parmi : le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylamide, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le styrène,
10 l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylonitrile, l'acide méthacrylique, le métacrylamide, la méthylolacrylamide, le méthacrylate de cétylstéaryle.

On utilise plus particulièrement le polyéthylène ou le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

15 Les matières à mouler de l'invention préparées en SMC comprennent en plus un agent de mûrissement tel que l'oxyde de magnésium à des concentrations de préférence inférieures ou égales à 0,75% en poids par rapport au poids total de la matière à mouler.

Les matières à mouler de l'invention contiennent un ou plusieurs
20 catalyseurs de durcissement de la résine du type peroxyde organique tel que le peroxyde de dicumyle, le peroctoate de tert.-butyle, le perbenzoate de tert.butyle, le peroxyde de ditert.-butyle.

Les matières à mouler contiennent également des agents de démoulage choisis parmi les stéarates des éléments situés dans la
25 quatrième période du tableau périodique allant du calcium au zinc. On utilise plus particulièrement le stéarate de zinc ou le stéarate de calcium. Il sont présents en des concentrations de préférence comprises entre 0,6 et 2,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

30 Les matières à mouler conformes à l'invention peuvent contenir également des agents inhibiteurs de manière à assurer le remplissage du moule lors de la mise en oeuvre. Ils sont généralement choisis parmi les diphénols tels que l'hydroquinone, la benzoquinone et la parabenzoquinone.

35 Les fibres de renforcement sont choisies par exemple parmi les

fibres synthétiques telles que celles du type polyester saturé ou acrylique, les fibres végétales et les fibres de verre broyées.

On utilise plus particulièrement des fibres de verre de longueurs comprises entre 3 et 13 mm en majeure partie, de préférence divisées
5 jusqu'aux monofilaments.

Pour l'obtention de décors plus homogènes et plus transparents, on utilise plus particulièrement des matières à mouler selon l'invention contenant, en l'absence d'une pâte pigmentaire ou d'un pigment, un
10 constituant A comprenant des charges minérales dont l'indice de réfraction est proche de celui de la résine polymérisée.

On peut citer à titre d'exemple de constituant (A) approprié, l'hydrate d'alumine.

Pour l'obtention de décors minéraux hétérogènes présentant des effets de veines qui rappellent ceux des marbres ou des granits, on
15 utilise de préférence des matières à mouler conformes à l'invention, contenant à titre de renforts, des fibres de verre à ensimage soluble dans la résine, de longueur comprise entre 3 et 25 mm et dans une quantité comprise entre 2 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition. Selon les effets de veines recherchés dans le décor des
20 pièces moulées, on fait varier la solubilité dans le traitement d'ensimage des fibres entre 20 et 90%.

Il est également possible d'obtenir des décors minéraux hétérogènes à effets de veines en modifiant la courbe granulométrique de la partie rhéologique de base du mélange de charges minérales
25 présent dans les matières à mouler conformes à l'invention.

Elle est préférentiellement représentée par le constituant (A).

En réduisant, dans cette partie de base rhéologique, les quantités de particules les plus fines, 0,1 à 7 μm , on augmente sensiblement l'effet cristallin du décor. Cependant si celle-ci est formulée avec des
30 charges exemptes de particules de taille inférieure ou égale à 20 μm , les produits sont difficilement moulables; on constate en particulier un défaut de transport de la fibre de renforcement dans la matrice.

Il est également possible d'obtenir des effets de veine dans le décor, satisfaisants, en utilisant dans cette partie de base rhéologique
35 un mélange de particules dont la courbe granulométrique est

interrompue dans l'intervalle de tailles compris entre 0,1 et 250 μm . La quantité des particules manquantes dans le domaine de tailles comprises entre 0,7 et 50 μm ne doit pas dépasser 5% en poids par rapport à la quantité totale des particules du mélange.

5 En effet, la demanderesse a constaté qu'en provoquant un trou dans l'intervalle de 0,7 à 50 μm trop important, les effets de veine étaient considérablement réduits et les produits devenaient difficilement moulables.

10 Les matières à mouler de l'invention peuvent être préparées sous forme de SMC ou BMC.

Les produits SMC sont fabriqués selon la technique classique.

15 La préparation de la pâte d'imprégnation est réalisée dans des cuves où on introduit successivement dans la résine l'ensemble des composants de la matière à mouler à l'exception des fibres de renforcement et de l'agent de mûrissement. La pâte est acheminée vers la machine de fabrication du SMC. Juste avant la distribution de la
20 pâte sur la table d'imprégnation, l'agent de mûrissement est introduit par un système de mélange en continu. La machine est constituée d'un tapis transporteur sur lequel vient se dérouler un film de polyéthylène ou un film équivalent. Sur ce film qui sert de support et d'emballage, une première couche de pâte est distribuée au moyen d'une râcle. On dépose une couche de renfort sur la pâte que l'on recouvre ensuite d'une deuxième couche de pâte. Cette deuxième couche de pâte est ensuite recouverte de film polyéthylène ou de film équivalent. Le tout
25 passe par un train de calandrage; l'ensemble film/SMC est enroulé ou plié en accordéon puis emballé. Le produit en sortie de machine est stocké pour la phase de mûrissement avant son utilisation.

Les produits BMC selon la présente invention peuvent être préparés selon les deux procédés de préparations suivants :

30 un procédé de préparation consiste à introduire et à mélanger successivement dans un malaxeur de préférence du type bras en z, dans l'ordre suivant :

1°) la résine, le polymère thermoplastique anti-retrait, les peroxydes organiques;

2°) les agents de démoulage, le constituant (A) du mélange de

charges minérales;

3°) le constituant(B);

puis lorsque l'ensemble est homogène, à introduire et mélanger les fibres de renforcement dans un temps déterminé de manière à imprégner les fibres et à réduire au maximum les phénomènes d'abrasion; le produit obtenu sortant par une filière.

Une variante de ce procédé consiste à introduire et mélanger successivement dans un malaxeur bi-vis l'ensemble des composants de la matière à mouler définis dans les paragraphes 1°) et 2°) ci-dessus puis, lorsque le mélange obtenu est homogène, à introduire simultanément le constituant (B) du mélange de charges minérales et les fibres de renforcement.

Dans le cas où on utilise un constituant (B) comprenant une quantité importante de charge de haute dureté ayant une fonction décorative, des phénomènes d'abrasion peuvent subsister dans le cadre des procédés de préparation définis ci-dessus.

Un autre procédé de fabrication de matière à mouler consiste à préparer une pâte d'imprégnation à partir de l'ensemble des composants à l'exception de la charge dure à fonction décorative, à procéder selon la technique de la fabrication des SMC en imprégnant une seule face du lit de renfort par la pâte.

Ce procédé est nouveau et permet d'éliminer totalement les phénomènes d'abrasion. Selon ce nouveau procédé, la charge décorative de forte dureté est introduite après la préparation de la pâte d'imprégnation et répartie par un système de distribution approprié avant, pendant ou après le dépôt des fibres de renforcement.

Un autre procédé de préparation de produit BMC selon l'invention consiste à recourir à la technique du "compound imprégné en continu (CIC)". La pâte comprenant l'ensemble des composants à l'exception du renfort est distribuée sur deux rouleaux horizontaux tournant en sens inverse. Le renfort est imprégné en passant entre les deux rouleaux et par un système de râcle, le compound est détaché des rouleaux.

Ce procédé permet également de supprimer les phénomènes d'abrasion et d'éviter la détérioration des fibres de renforcement.

Un objet de l'invention consiste en un procédé de fabrication d'un article moulé qui consiste à effectuer un moulage de la matière à mouler sans étape de revêtement de la surface de ladite matière, selon une technique de moulage classique adaptée aux semi-produits SMC ou BMC.

On utilise plus préférentiellement la technique de moulage par compression à chaud à des températures de l'ordre de 140-160°C et à des pressions de l'ordre de 30 à 200 bars.

Les articles moulés obtenus selon les procédés de fabrication de l'invention couvrent de nombreux secteurs industriels à savoir l'industrie automobile, l'industrie de l'électronique et de l'électroménager.

Une application particulièrement intéressante est l'obtention de pièces moulées à décors d'aspect minéral utilisées dans les équipements sanitaires et de cuisine tels que les éviers, les lavabos, les toilettes, les baignoires ou les revêtements décoratifs.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

20

EXEMPLE 1

On prépare la matière à mouler de formulation suivante :

- | | |
|---|--------|
| - Résine polyester insaturée (type isophtalique) dissoute dans du styrène | 13,3 % |
| - Polyméthacrylate de méthyle en solution à 30% dans le styrène | 8,9 % |
| - Dioxyde de titane | 1,1 % |
| - Perbenzoate de tertiobutyle | 0,3 % |
| - Stéarate de zinc | 1,6 % |
| - Hydrate d'alumine | 38,1 % |
| - Silice cristobalite (granulométrie < 80 µm) | 26,7 % |
| - Fibre de verre de longueur 6 mm | 10,0 % |
- (les pourcentages sont définis en poids par rapport au poids total de la composition).

On verse dans un malaxeur du type bras en Z, la résine, le

polymère et le peroxyde et on procède au mélangeage.

On ajoute ensuite l'hydrate d'alumine, le pigment et l'agent de démoulage. On procède au mélangeage. Lorsque l'ensemble est homogène, on ajoute la silice. On mélange ensuite à l'ensemble
5 homogène la fibre de verre dans un temps déterminé de façon à imprégner la fibre et réduire les phénomènes d'abrasion.

Le premix ou BMC est ensuite moulé dans un moule en acier de grande dureté de préférence chromé, chauffé à 145-150°C sous une pression de 100 bars. Les conditions sont optimisées à l'aide d'une
10 presse capable de moduler ses vitesses de fermeture et éventuellement de pression. Le temps de polymérisation est d'environ 2 à 3 minutes pour une pièce d'épaisseur 5 mm.

On obtient les articles moulés blancs dont la résistance à la rayure selon la norme DIN 53799-4-15 est supérieure ou égale à 1,25 N. Leur
15 résistance à l'eau est excellente. La reprise de poids selon la norme DIN 53-393 est inférieure à 0,4% aussi bien en exposition d'eau bouillante en phase vapeur qu'en phase liquide pendant quatre jours.

EXEMPLE 2

20 On prépare la matière à mouler de composition suivante :

	- Résine polyester insaturée (type isophtalique) dissoute dans du styrène	13,6 %
	- Polyméthacrylate de méthyle en solution à 30% dans le styrène	9,1 %
25	- Dioxyde de titane (pigment)	0,2 %
	- Perbenzoate de tertiobutyle	0,3 %
	- Stéarate de zinc	1,6 %
	- Hydrate d'alumine	38,5 %
	- Silice cristobalite (granulométrie < 250µm)	10,9 %
30	- Silice de quartz noire	15,7 %
	- Fibre de verre (6 mm)	10,0 %
(les pourcentages sont définis en poids par rapport au poids total de la composition).		

35 On procède dans les mêmes conditions que l'exemple 1. On obtient

des articles moulés de couleur blanc moucheté noir.

EXEMPLE 3

Matière à mouler sous forme de BMC avec effets de veine

5	- Résine polyester dissoute dans du styrène		20,0 %
	- Polyéthylène en poudre		3,5 %
	- Perbenzoate de tertiobutyle		0,4 %
	- Stéarate de zinc		1,6 %
10	- Hydrate d'alumine : d'analyse granulométrique suivante :	0,1 - 7 μm	19,5 %
		0,7 - 50 μm	19,5 %
		20 - 250 μm	7,5 %
15	- Sables colorés d'analyse granulométrique suivante :	0,1 - 0,5 mm	9,0 %
		0,4 - 1,25 mm	9,0 %
20	- Fibres de verre à ensimage de solubilité 30% et de longueur 25 mm.		10,0 %

Les pourcentages sont définis en poids par rapport au poids total de la composition.

On obtient après transformation dans les conditions de l'exemple 1 des articles moulés présentant un décor minéral à effet de veines.

EXEMPLE 4**Matière à mouler sous forme de BMC avec effets de veine**

	- Résine polyester dissoute dans du styrène	20,0 %
5	- Polyéthylène en poudre	3,5 %
	- Perbenzoate de tertiobutyle	0,4 %
	- Stéarate de zinc	1,6 %
	- Hydrate d'alumine :	
10	[0,1 - 7 μm 0 % 0,7 - 50 μm 39,0 % 20 - 250 μm 7,5 %	
	- Sables colorés :	
15	[0,1 - 0,5 mm 9,0 % 0,4 - 1,25 mm 9,0 %	
	- Fibres de verre 12 mm	10,0 %

(Les pourcentages sont définis en poids par rapport au poids total de la composition).

Après transformation dans les conditions de l'exemple 1, on obtient des articles moulés décoratifs à effet de veines.

REVENDICATIONS

1. Matière à mouler à effet décoratif à base de résine thermodurcissable de charges minérales et de renforts, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins :
- 5 a) une résine du type polyester non saturé, vinylester ou acrylique dissoute dans un monomère ou un mélange de monomères liquide comprenant au moins un groupe vinyle, réactif, polymérisable;
- 10 b) éventuellement un agent thermoplastique anti-retrait soluble ou non dans le monomère ou mélange de monomères liquide et donnant pendant la copolymérisation de la résine et du monomère une composition optiquement hétérogène;
- c) un ou plusieurs catalyseurs du type peroxyde organique;
- d) un ou plusieurs agents de démoulage;
- 15 e) un mélange de charge minérales contenant :
- un constituant (A) de charges de dureté MOHS comprise entre 2 et 5 et dont la taille de particules est inférieure à 250 μm , ledit constituant (A) ne contient pas de carbonate de calcium ni de dolomie,
 - un constituant (B) de charges de dureté MOHS comprise
- 20 entre 6 et 10 et dont la taille des particules est comprise entre 20 μm et 5 mm.
2. Matière à mouler selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le rapport en poids du liant constitué par la résine dissoute dans le monomère et l'agent thermoplastique anti-retrait sur les
- 25 charges est compris entre 27:73 et 38:62; que le rapport en poids de la résine dissoute dans le monomère sur le polymère thermoplastique est compris entre 95:5 et 85:15.
3. Matière à mouler selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que dans le mélange de charges, le
- 30 rapport en poids du constituant (A) sur le constituant (B) est compris entre 1:79 et 65:15.
4. Matière à mouler selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins :
- a) 15 à 30% en poids de résine thermodurcissable en solution
- 35 monomère;

b) 0 à 5% en poids de polymère thermoplastique;

c) 1 à 25% en poids de fibres de renforcement;

d) 50 à 80% en poids de mélange de charges;

e) 0,6 à 2,5 % en poids d'agent(s) de démoulage;

5 g) 0,25 à 1% en poids de catalyseur; les pourcentages en poids étant définis par rapport au poids total de la matière à mouler.

5. Matière à mouler selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le constituant (A) comprend une charge choisie parmi le sulfate de baryum, le kaolin, le talc, le micromica,
10 l'hydrate d'alumine, la wollastonite, les écailles plastiques ou la poudre de bois.

6. Matière à mouler selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le constituant (B) comprend une charge ayant subi un traitement d'optimisation de l'adhérence entre la charge
15 et la matrice ou un revêtement de colorant ou de pigment choisie parmi une poudre ou un mélange de poudres de silice broyée, les produits à base de silicates sous forme de sables, sous forme de billes ou d'écailles de verre ou leurs mélanges.

7. Matière à mouler selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le monomère ou le mélange de monomères est constituée de styrène ou de vinyltoluène ou bien de l'un de ces composés avec de faibles quantités d'ester alkylique inférieur, d'acide acrylique ou méthacrylique, de chlorostyrène, de diméthacrylate de 1,3-butane diol ou de phtalate de diallyle.
20

8. Matière à mouler selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le monomère ou le mélange de monomères est présent à une concentration comprise entre 30 et 70% en poids par rapport au poids total de la résine, du polymère thermoplastique et du ou des monomères.
25

9. Matière à mouler selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que le polymère thermoplastique est choisi parmi le polyéthylène, le polystyrène, le polycaprolactone, le polychlorure de vinyle, le polyacétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, les copolymères d'acrylonitrile, de
35 butadiène et de styrène, les homopolymères de méthacrylate d'alkyle

ou d'acrylate d'alkyle, les copolymères d'esters alkyls inférieurs des acides acryliques ou métacryliques, les copolymères de méthacrylate de méthyle et de monomères choisis parmi : le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylamide, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le styrène, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylonitrile, l'acide méthacrylique, le méthacrylamide, la méthylolacrylamide, le méthacrylate de cétylstéaryle.

10. Matière à mouler selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le polymère thermoplastique est choisi parmi le polyéthylène et le polyméthacrylate de méthyle.

11. Matière à mouler selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle contient un constituant (A) comprenant des charges minérales dont l'indice de réfraction est proche de celui de la résine polymérisée.

12. Matière à mouler selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le constituant (A) est l'hydrate d'alumine.

13. Matière à mouler selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 à effet décoratif marbré ou granité, caractérisée par le fait qu'elle contient 2 à 20% en poids par rapport au poids total de la matière, de fibres de verre à ensimage soluble dans la résine, de longueur comprise entre 3 et 25 mm.

14. Matière à mouler selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, à effet décoratif marbré ou granité, caractérisée par le fait que la partie rhéologique de base du mélange de charges minérales comprend un mélange de particules dans lequel les quantités de particules de taille comprise entre 0,1 et 7 μm sont réduites, sous réserve que ladite partie comporte au moins des particules de taille inférieure ou égale à 20 μm .

15. Matière à mouler selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, à effet décoratif marbré ou granité, caractérisée par le fait que la partie rhéologique de base du mélange de charges minérales comprend un mélange de particules dont la courbe granulométrique est interrompue dans l'intervalle de tailles de particules compris entre 0,1 et 250 μm , sous réserve que la quantité de particules manquantes de taille comprise entre 0,7 et 50 μm ne dépasse pas 5% en poids par

rapport à la quantité totale des particules du mélange.

16. Matière à mouler selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elle est préparée sous forme de mats préimprégnés (SMC) ou de premix (BMC)

5 17. Matière à mouler préparée en SMC selon la revendication 16, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus un agent de mûrissement.

18. Procédé de préparation d'une matière à mouler sous forme BMC définie selon la revendication 15, caractérisé par le fait que l'on
10 introduit et mélange successivement dans un malaxeur du type bras en Z dans l'ordre suivant :

1°) la résine thermodurcissable, l'agent anti-retrait et les peroxydes organiques;

2°) les agents de démoulage, le constituant (A) du mélange de
15 charges minérales;

3°) le constituant (B) du mélange de charges minérales;

que l'on ajoute ensuite les fibres de renforcement au mélange homogène obtenu.

19. Procédé de préparation d'une matière à mouler sous forme
20 BMC définie selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'on introduit et mélange successivement dans un malaxeur du type bi-vis dans l'ordre suivant :

1°) la résine, l'agent anti-retrait et les peroxydes organiques;

2°) les agents de démoulage et le constituant (A) du mélange de
25 charges; que l'on ajoute ensuite au mélange homogène ainsi obtenu, simultanément le constituant (B) et les fibres de renforcement.

20. Procédé de préparation d'une matière à mouler selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 dans laquelle le constituant (B) comprend une quantité importante de charge minérale de haute dureté
30 ayant une fonction décorative, caractérisé par le fait que l'on prépare une pâte d'imprégnation avec l'ensemble des composants de la matière à mouler à l'exception de ladite charge et des fibres de renforcement selon la technique de fabrication des SMC, que l'on imprègne les fibres de renforcement par une seule couche de la pâte ainsi préparée;
35 la charge dure à fonction décorative étant introduite avant, pendant ou

après le dépôt du renfort sur la pâte et répartie selon un système de distribution approprié.

5 21. Procédé de préparation d'une matière à mouler sous forme BMC définie selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'on procède selon la technique du "compound imprégné en continu" (C.I.C.).

10 22. Procédé de fabrication d'articles moulés renforcés, caractérisé par le fait que l'on effectue un moulage d'une matière à mouler selon la revendication 16, sans étape de revêtement de la surface de la matière à mouler, selon une technique de moulage classique adaptée aux semi-produits SMC ou BMC.

15 23. Procédé de fabrication selon la revendication 22, caractérisé par le fait que l'on effectue une moulage par compression à chaud à une température comprise entre 140 et 160°C et à une pression de l'ordre de 30 à 200 bars.

24. Article moulé renforcé susceptible d'être obtenu selon le procédé de fabrication défini dans la revendication 22 ou 23.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/00934

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C04B26/18; C08K3/36; C08J5/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C04B ; C08K ; C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 139 389 (CELMAC AG.) 5 January 1973	1-5, 7-15
Y	see page 5, line 9 - line 11; example 1 ----	1-24
Y	DATABASE WPIL Week 7539, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 75-64495W &JP,A,49 124 165 (MITSUBISHI RAYON) 27 November 1974 see abstract ----	1-24
Y	WO,A,9 101 353 (ALCAN CHEMICALS LTD.) 7 February 1991 see page 1, line 34 - line 36 see page 10, line 10 - line 13 see page 10, line 20 - line 25 see page 10, line 34 - line 35; claim 1 ----- -/-	1-24



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 January 1993 (27.01.93)

Date of mailing of the international search report

05 February 1993 (05.02.93)

Name and mailing address of the ISA/
EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/00934

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB, A, 2 237 578 (DART INDUSTRIES) 8 May 1991 see page 10, line 3 - line 8 see page 13, line 5 - line 9 see page 19, line 10 see page 19, line 21; claim 1; example 2 ---	1-24

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9200934
SA 66314

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

27/01/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2139389	05-01-73	GB-A- 1368468	25-09-74
		AU-A- 4187472	08-11-73
		DE-A- 2222573	16-11-72

WO-A-9101353	07-02-91	JP-A- 3050257	04-03-91
		AU-A- 6187690	22-02-91
		CA-A- 2064049	20-01-91
		EP-A- 0483280	06-05-92

GB-A-2237578	08-05-91	AU-A- 6384490	09-05-91
		CA-A- 2027507	03-05-91
		DE-A- 4034515	18-07-91

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 92/00934

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB CIB 5 C04B26/18; C08K3/36; C08J5/24		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	C04B ; C08K ; C08J	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ^o	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
X	FR,A,2 139 389 (CELMAC AG.) 5 Janvier 1973	1-5,7-15
Y	voir page 5, ligne 9 - ligne 11; exemple 1 ---	1-24
Y	DATABASE WPIL Week 7539, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 75-64495W & JP,A,49 124 165 (MITSUBISHI RAYON) 27 Novembre 1974 voir abrégé ---	1-24
Y	WO,A,9 101 353 (ALCAN CHEMICALS LTD.) 7 Février 1991 voir page 1, ligne 34 - ligne 36 voir page 10, ligne 10 - ligne 13 voir page 10, ligne 20 - ligne 25 voir page 10, ligne 34 - ligne 35; revendication 1 --- -/-	1-24
^o Catégories spéciales de documents cités:¹¹ "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier. "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
27 JANVIER 1993	- 5. 02. 93	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	LOISELET-TAISNE S.	

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴			(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUEES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)	
Catégorie ¹⁵	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷		No. des revendications visées ¹⁸	
A	GB,A,2 237 578 (DART INDUSTRIES) 8 Mai 1991 voir page 10, ligne 3 - ligne 8 voir page 13, ligne 5 - ligne 9 voir page 19, ligne 10 voir page 19, ligne 21; revendication 1; exemple 2 -----		1-24	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9200934
SA 66314

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27/01/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2139389	05-01-73	GB-A- 1368468	25-09-74
		AU-A- 4187472	08-11-73
		DE-A- 2222573	16-11-72

WO-A-9101353	07-02-91	JP-A- 3050257	04-03-91
		AU-A- 6187690	22-02-91
		CA-A- 2064049	20-01-91
		EP-A- 0483280	06-05-92

GB-A-2237578	08-05-91	AU-A- 6384490	09-05-91
		CA-A- 2027507	03-05-91
		DE-A- 4034515	18-07-91

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82