

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 847 902

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

②① N° d'enregistrement national :

02 15953

⑤① Int Cl⁷ : C 08 L 77/10, C 08 K 3/02, 3/36 // B 62 D 25/00
(C 08 L 77/10, 21:00)

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 29.11.02.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 04.06.04 Bulletin 04/23.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA ENGINEERING PLASTICS
SRL Società a responsabilita limitata — IT.

⑦② Inventeur(s) : BRADLEY GERARD et PEDUTTO
NICOLANGELO.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ COMPOSITION A BASE DE MATRICE THERMOPLASTIQUE.

⑤⑦ La présente invention concerne une composition à
base de matrice thermoplastique comprenant des charges
électriquement conductrices. La mise en forme de cette
composition thermoplastique permet d'obtenir des articles
plastiques tels que par exemple des pièces de carrosserie
dans le domaine de l'automobile, ayant une bonne capacité
à être peints par un procédé de déposition électrostatique
de la peinture.

FR 2 847 902 - A1



Composition à base de matrice thermoplastique

5 La présente invention concerne une composition à base de matrice thermoplastique comprenant des charges électriquement conductrices. La mise en forme de cette composition thermoplastique permet d'obtenir des articles plastiques tels que par exemple des pièces de carrosserie dans le domaine de l'automobile, ayant une bonne capacité à être peints par un procédé de déposition électrostatique de la peinture.

10

Dans de nombreuses industries, il existe une demande importante de pièces en matériaux plastiques. En effet, les pièces en matériaux plastiques sont légères et peuvent être conçues et dessinées plus facilement que des pièces en acier ou en aluminium, notamment dans le domaine de l'industrie automobile.

15 Toutefois, les pièces plastiques posent des problèmes lorsque l'on souhaite les peindre. Ainsi, par exemple, dans le domaine de l'automobile, il existe notamment trois méthodes principales de peinture par procédé électrostatique, c'est à dire par mouvement des particules sous l'influence d'un courant électrique. Le premier, appelé « procédé inline », se réfère à un procédé selon lequel la pièce en matériau plastique est assemblée sur le
20 véhicule après que celui-ci ait subi les étapes de dégraissage et de galvanisation suivies par une étape de séchage. La pièce en matériau plastique et le véhicule sont ensuite peints et séchés par chauffage. Le second, appelé procédé « online », se réfère à un procédé selon lequel la pièce en matériau plastique est assemblée sur le véhicule au début du procédé mentionné précédemment. Les pièces plastiques subissent donc les
25 étapes de dégraissage, de galvanisation et de séchage. Par conséquent pour ce type de procédé, il est nécessaire que les pièces en matériau plastique puissent résister à des températures plus importantes. Dans un troisième procédé, appelé procédé « offline », la pièce en matériau plastique est d'abord peinte pour être ensuite assemblée sur le véhicule.

30 Lorsqu'on utilise des procédés de peinture par déposition électrostatiques on obtient une mauvaise capacité à la peinture des pièces plastiques classiques. En effet, la peinture s'arrache facilement et n'adhère pas ou peu aux pièces plastiques.

Pour rendre les pièces plastiques apte à être peintes par un procédé de déposition électrostatique de la peinture, il est connu de rajouter des charges conductrices dans la

matrice thermoplastique. Toutefois, l'incorporation de ces charges affecte négativement les propriétés mécaniques des matériaux plastiques.

Ainsi, il existe un besoin de fabriquer et utiliser des pièces plastiques présentant des propriétés mécaniques élevées, telle qu'une bonne résistance au choc, et une bonne
5 capacité à être peintes par un procédé de déposition électrostatique de la peinture.

La demanderesse a mis en évidence une composition à base de matrice thermoplastique comprenant des charges électriquement conductrices dispersées dans une phase composée de modificateurs de choc. Cette composition thermoplastique permet la mise
10 en forme d'articles présentant une bonne balance de propriétés mécaniques et de capacité à être peints, notamment par déposition de peinture par un procédé électrostatique.

L'incorporation des charges électriquement conductrices dans la phase composée par les modificateurs de chocs permet notamment une bonne dispersion de ces charges dans la
15 composition à base de matrice thermoplastique. De plus, l'incorporation de ces charges dans le modificateurs de choc permet de limiter la rupture structurelle due au cisaillement des pièces plastiques finales, en comparaison avec des pièces plastiques comprenant uniquement de telles charges ajoutées directement à la matrice.

Il apparaît de plus que la composition à base de matrice thermoplastique selon l'invention
20 est significativement moins visqueuse à l'état fondu, en comparaison avec une composition obtenue par ajout séparée de charges électriquement conductrices et de modificateurs de choc dans la matrice thermoplastique. Les pièces plastiques selon l'invention possèdent à la fois une bonne conductivité et par conséquent une bonne aptitude à l'application avec déposition électrostatique de la peinture, tout en ayant une
25 résistance au choc améliorée. Les pièces plastiques selon l'invention présentent également un coefficient d'expansion thermique linéaire (CTLE) convenable notamment pour le domaine de l'industrie automobile. Les pièces plastiques selon l'invention possèdent de plus une bonne résistance thermique, un bon aspect de surface et une bonne propension au moulage.

30 Ces pièces plastiques conviennent ainsi très bien aux procédés de peinture, notamment par procédé électrostatique « inline », « online » et « offline » utilisés dans l'industrie automobile.

La présente invention a pour premier objet une composition thermoplastique comprenant au moins une matrice thermoplastique et une phase dispersée composée d'au moins un modificateur de choc, ladite phase dispersée comprend au moins une charge électriquement conductrice.

- 5 La composition thermoplastique peut comprendre un ou plusieurs types de charges électriquement conductrices et un ou plusieurs type de modificateurs de choc.

La présence de charges électriquement conductrices comprises dans la phase dispersée de modificateurs de choc à l'intérieur de la composition thermoplastique peut être révélée et analysée de différentes manières. On peut notamment procéder à la dissolution de la
10 phase dispersée composée de modificateurs de choc en utilisant un solvant sélectif qui ne dissoudra pas la matrice thermoplastique. En récupérant la phase dispersée composée de modificateurs de choc on pourra détecter la présence dans celle-ci de charges électriquement conductrices, par exemple en utilisant un microscope à balayage.

Préférentiellement, la composition thermoplastique comprend de 0,1 à 40% en poids de
15 charges électriquement conductrices par rapport au poids total de la composition, encore plus préférentiellement de 2 à 30 % en poids, particulièrement de 5 à 15 % en poids.

Préférentiellement, la composition thermoplastique comprend de 0,1 à 70% en poids de modificateurs de choc par rapport au poids total de la composition, encore plus préférentiellement de 5 à 40 % en poids, particulièrement de 15 à 25 % en poids.

- 20 Les charges électriquement conductrices sont préférentiellement choisies dans le groupe constitué par : le noir de carbone, un métal, un agent antistatique, le graphite, le verre et/ou une charge minérale enrobée par une couche de métal, et/ou leur mélange.

Le verre et/ou les charges minérales peuvent être enrobées par une couche de métal tel que du nickel ou du titane, par exemple.

- 25 Les charges électriquement conductrices peuvent être sous la forme de sphère, comme par exemple sous forme de micro-sphère et/ou nano-sphère ; de tubes, comme par exemple sous forme de micro-tubes et/ou nano-tubes ; et/ou de fibres, comme par exemple sous forme de micro-fibres et/ou de nano-fibres. Ces fibres peuvent être coupées et/ou broyées.

- 30 Les agents antistatiques peuvent être choisis par exemple parmi les polyéther amide, les alkylsulfonates de sodium, les alkylbenzène sulfonates, les amines éthoxylés.

Préférentiellement, les charges électriquement conductrices sont choisies dans le groupe constitué par : le noir de carbone ; les fibres de carbone ; les sphères ou micro-sphères

de carbone ; les nano-tubes de carbone ; les sphères, les micro-sphères et/ou les fibres d'acier et/ou d'aluminium; les agents antistatiques tels que les polyethers amides.

Les modificateurs de choc sont préférentiellement choisis parmi les élastomères.

Les modificateurs de choc peuvent être choisis dans le groupe constitué par : l'éthylène propylène (EP), le terpolymère éthylène propylène diène (EPDM), les copolymère élastomère tel que styrène maléique anhydride (SMA) par exemple, le polyéthylène à ultra basse densité (ULDPE), le polyéthylène linéaire à basse densité (LLDPE), le styrène éthylène butadiène styrène (SEBS), polypropylène (PP), les élastomères acryliques (tel que les élastomères polyacryliques), les élastomères ionomères, le terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) et le terpolymère acrylique-styrène-acrylonitrile (ASA). Les modificateurs de choc peuvent éventuellement comprendre des groupements greffés tels que de l'anhydride maléique par exemple. On peut notamment utiliser de l'anhydride maléique greffé à de l'éthylène propylène diène monomère. Les modificateurs de choc selon l'invention peuvent être également des combinaisons, mélanges, homopolymères, copolymères et/ou terpolymères des composés mentionnés ci-dessus. Les modificateurs de choc sont choisis par l'homme du métier pour leur compatibilité avec la matrice thermoplastique.

La composition thermoplastique peut également comprendre des cires qui peuvent être choisies dans les stéaramides, tel que l'éthylbisstéaramide et le crodamide, l'acide stéarique, les polyéthylènes (greffés ou non), les stéarates de zinc, de calcium, de manganèse et/ou d'aluminium.

La matrice thermoplastique peut être composée d'un polymère thermoplastique choisi dans le groupe constitué par : un polyamide (PA), un polybutylène téréphthalate (PBT), un polycarbonate (PC), un polyoxyméthylène (POM), un polychlorure de vinyle (PVC), un polyéthylène téréphthalate (PET), un polypropylène oxyde (PPO), un polystyrène, un polyméthylméthacrylate, un polyéthylène (PE), un polypropylène (PP), les mélanges et copolymères à base de ces (co)polymères.

En particulier, les polyamides peuvent être choisis dans le groupe constitué par :

- le polyamide 6 ; 6.6 ; 4.6 ; 6.10 ; 6.12 ; 11 et/ou 12 ; ou leurs mélanges ;
- le copolyamide 6/6.6 ; 6/6.9 ; 6/6.10 ; 6/6.18 et/ou 6/6.36 ; ou leurs mélanges ; et/ou
- le mélange de polyamides: 6 et 6.6 ; 6 et 6/6.18 ; 6 et 6/6.36 ; 6 et 6/6.10 ; ou leurs mélanges. La composition peut comprendre un ou plusieurs polyamides en mélange ou en copolymère, par exemple.

La matrice thermoplastique peut notamment être un polymère comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles ou H, et le cas échéant des chaînes macromoléculaires linéaires. Les polymères comprenant de telles chaînes macromoléculaires étoiles ou H sont par exemple décrits dans les documents FR 2743077, FR 2779730, US 5959069, EP 5 0632703, EP 0682057 et EP 0832149.

Selon une autre variante particulière de l'invention, la matrice thermoplastique de l'invention peut être un polymère de type arbre statistique, de préférence un copolyamide présentant une structure arbre statistique. Ces copolyamides de structure arbre statistique ainsi que leur procédé d'obtention sont notamment décrits dans le document WO 10 99/03909. La matrice thermoplastique de l'invention peut également être une composition comprenant un polymère thermoplastique linéaire et un polymère thermoplastique étoile, H et/ou arbre tels que décrits ci-dessus. La matrice thermoplastique de l'invention peut également comprendre un copolyamide hyperbranché du type de ceux décrits dans le document WO 00/68298. La matrice thermoplastique de l'invention peut également 15 comprendre toute combinaison de polymère thermoplastique linéaire, étoile, H, arbre, copolyamide hyperbranché tel que décrit ci-dessus.

Il est également possible de rajouter à la composition des mélanges tels que polyamide/terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (PA/ABS), polyamide/ polybutylène téréphthalate (PA/PBT), polyamide/ polypropylène oxyde (PA/PPO), par exemple.

20 La composition à base de matrice thermoplastique peut en outre comprendre un ou plusieurs additifs habituellement utilisés par un homme du métier dans les compositions thermoplastique, notamment utilisées pour la fabrication d'articles moulés. Ainsi, on peut citer à titre d'exemple d'additifs les stabilisants thermiques, les ignifugeants, les agents de moulage tels que le calcium stéarate, les stabilisants U.V., les antioxydants, les lubrifiants, 25 les réducteurs d'abrasion, les pigments, les colorants, les plastifiants, les promoteurs de marquage au laser, les cires ou des agents modifiant la résilience. A titre d'exemple, les antioxydants et stabilisants chaleur sont, par exemple, des halogénures d'alcalins, des halogénures de cuivre, les composés phénoliques stériquement encombrés, les phosphites organiques et les amines aromatiques. Les stabilisants U.V. sont 30 généralement des benzotriazoles, des benzophénones ou des HALS en association avec des antioxydants.

La présente invention concerne aussi un procédé de préparation d'une composition à base de matrice thermoplastique telle que définie précédemment, comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) mélanger au moins un modificateur de choc avec au moins une charge électriquement conductrice, de façon à obtenir un mélange maître; et
- b) mélanger le mélange maître obtenu à l'étape a) avec au moins une matrice thermoplastique.

5 Le mélange des charges électriquement conductrices et des modificateurs de choc peut être effectué par mélange continu ou discontinu selon les méthodes bien connues de l'homme du métier. Pour ce faire, on peut utiliser, par exemple, un mélangeur de Banbury. Le procédé tel que défini permet notamment la fabrication d'une composition thermoplastique ayant une bonne conductivité électrique et/ou une bonne aptitude à

10 l'application avec déposition électrostatique de la peinture.

Les compositions thermoplastiques sont généralement obtenues par mélange, de la matrice thermoplastique, du mélange maître selon l'invention et éventuellement des additifs. Ce mélange peut être effectué à l'état fondu par exemple dans une extrudeuse mono ou baxis, ou par mélange sans passer à l'état fondu, par exemple dans un

15 mélangeur mécanique. Les composés peuvent être introduits simultanément ou successivement. Tous les moyens connus de l'homme du métier concernant l'introduction des différents composés d'une composition thermoplastique peuvent être utilisés. On utilise généralement un dispositif d'extrusion dans lequel la matière est chauffée, soumise à une force de cisaillement, et véhiculée. De tels dispositifs sont parfaitement connus de

20 l'homme du métier. La composition thermoplastique selon l'invention, lorsqu'elle est préparée à l'aide d'un dispositif d'extrusion peut être conditionnée sous forme de granulés. Les pièces sont ensuite réalisées par fusion des granulés produits ci-dessus et alimentation de la composition à l'état fondu dans les dispositifs de moulage, d'injection ou d'extrusion appropriée. Il peut s'agir d'articles moulés par exemple.

25 La présente invention concerne également l'utilisation d'une composition thermoplastique telle que définie précédemment pour la fabrication d'un article destiné à être peint par un procédé électrostatique de déposition de la peinture.

La présente invention concerne aussi un mélange maître destiné à être incorporé à une composition à base de matrice thermoplastique comprenant au moins une charge

30 électriquement conductrice et au moins un modificateur de choc.

Le mélange maître peut comprendre de 20 à 60 % en poids de charges électriquement conductrices par rapport au poids total du mélange maître, préférentiellement de 30 à 50 % en poids, encore plus préférentiellement de 35 à 40 % en poids.

Le mélange maître peut comprendre de 20 à 80 % en poids de modificateurs de choc par rapport au poids total du mélange maître, préférentiellement de 40 à 70 % en poids, encore plus préférentiellement de 50 à 65 % en poids.

Les polymères thermoplastiques, les cires et/ou les différents additifs tels que mentionnés précédemment peuvent être incorporés dans le mélange maître destiné à être incorporé à la composition à base de matrice thermoplastique.

La présente invention concerne aussi un article obtenu par mise en forme d'une composition thermoplastique selon l'invention. Cet article peut par exemple être un granulé ou un article mise en forme.

Les articles selon l'invention peuvent être par exemple des pièces automobiles en particulier des pièces de carrosserie, des tubes destinés au transport de fluides ou de gaz, des réservoirs, des revêtements, des films et/ou des couvertures plastiques de réservoirs.

Exemple 1 : Préparation de mélanges maîtres

Des mélanges maîtres comprenant du noir de carbone et un modificateur de choc sont fabriqués par mélange et mixage des différents composés. Les composés utilisés, leurs quantités et les mélanges maîtres obtenus sont mentionnés dans le tableau I :

20

Tableau I

Mélange Maître	Pourcentage (en poids)	Composés
N°1	62,5	EPDM-MA (Fusabond® MF 416D de DuPont)
	37,5	Noir de carbone conducteur (KETJANBLACK 300® de AKZO)
N°2	56,3	EPDM-MA (Fusabond® 416D de DuPont)
	6,2	Elastomère polyacrylique (Hytemp® 4053 de Zeon)
	37,5	Noir de carbone conducteur (KETJANBLACK 300® De AKZO)
N°3	59	Elastomère polyacrylique (Hytemp® 4053 de Zeon)
	35,2	Noir de carbone conducteur (KETJANBLACK 300® De AKZO)
	5,8	Cire – type CRODAMIDE (grade 212 de Ferroplast)

Tous les pourcentages sont en poids par rapport au poids total du mélange maître.

Le composé EPDM-MA (Fusabond® 416D de DuPont) correspond à de l'anhydride maléique greffé à de l'éthylène propylène diène monomère.

Exemple 2 : Préparation de compositions thermoplastiques

- 5 Des compositions à base de polyamide sont fabriquées par extrusion du mélange maître et de la matrice polyamide, via une extrudeuse bi-vis. Les compositions, les composés utilisés et leurs quantités sont mentionnés dans le tableau II :

Tableau II

Composés	Composition 1
PA 66 (Technyl® 27 A00)	47 %
PA 6 (ASN 27 S)	15 %
RF-825 Fibre minéral	10 %
Mélange maître N°1	27 %
Additifs de coloration et d'aide au procédé	1,0 %

- 10 Tous les pourcentages sont en poids par rapport au poids total de la composition

Le composé PA 66 : correspond à un polyamide 66 de viscosité relative 2,7 commercialisé par la société Rhodia Engineering Plastics sous la dénomination Technyl® 27 A00.

- 15 Le composé PA 6 : correspond à un polyamide 6 de viscosité relative 2,7 commercialisé par la société Rhodia Engineering Plastics sous la dénomination ASN 27 S.

La viscosité relative est mesurée selon la norme ISO 307 en utilisant comme solvant de l'acide sulfurique.

- 20 Le composé RF-825 Fibre minéral : correspond à une fibre minérale commercialisée par la société Lapinus.

L'additif de coloration est de la nigrosine et le composé d'aide au procédé est du stéarate de calcium.

Exemple 3 : Mesure de l'adhésion de la peinture

- 25 Des pièces plastiques à base des compositions mentionnées dans l'exemple 2 obtenus par moulage à injection. Les conditions ont été les suivantes :

Température du moule (°C) : 85

Températures fourreau (°C): 285, 290,295,300,305,305,310

Températures canaux chaud (°C) (4 zones) : 300, 300, 300, 300

Temps d'injection (sec.) : 2,7

5 Temps de maintien (sec.) : 12

Pression d'injection (bar): 120

Pression de maintien (bar): 80

Temps de cycle total (sec) : 84

10 Les articles ainsi obtenus ont été testés pour leurs capacités à être peints par procédé électrostatique selon différentes méthodes d'essais, notamment regroupées dans les Normes Véhicules B15 5050 de PSA (Peugeot Citroën).

L'application des compositions sur les pièces de voiture a été réalisée par un procédé « online » de peinture en quatre étapes principales:

- 1) Traitement en cataphorèse 30 min 205°C
- 15 2) Nettoyage de la surface avec de l'alcool isopropilique
- 3) Application de l'apprêt + 30 min à 140°C
- 4) Application de la peinture + 30 min à 140°C

Différentes propriétés ont été mesurées :

- Adhérence : l'adhérence initiale après quadrillage est mesurée suivant la norme D25 20 1075.
- NHP : la mesure de la résistance de la peinture lors du nettoyage haute pression (NHP) est mesurée suivant la norme D25 5376.
- Bac Ford : la mesure de la tenue à l'humidité (Bac Ford) est mesurée suivants les méthodes d'essai D27 1327 et D25 1075.
- 25 - QCT : la mesure du QCT, tenue à l'humidité sous gouttes d'eau (simulant la pluie) est mesurée suivant les normes D25 1571 et D25 1075.

Les résultats sont reportés dans le tableau III.

Tableau III

Adhérence D25 1075	NHP D25 5376	Bac FORD D27 1327/ D25 1075	QCT D25 1571/ D25 1075
-------------------------------------	-------------------------------	--	---

Gamme référence T5	Composition 1	A (conforme)	0.0 (conforme)	0/a (conforme)	0/a (conforme)
Apprêt DuPont SX directe	Composition 1	A (conforme)	0.0 (conforme)	0/a (conforme)	0/a (conforme)

Les essais sont réalisés avec deux types de peinture :

- La gamme peinture directe Vernis Soudée de l'usine Peugeot d'Aulnay. Celle-ci comprend : l'apprêt série RAL 7021, la base bleu Santorin et un vernis.
- la gamme peinture directe DHAS (Dupont&Herberts) de l'usine Peugeot de Sochaux. Celle-ci comprend l'apprêt série RAL 7021, la base bleu de Chine PPG EGE et un vernis.

Exemple 4 : Mesure des propriétés mécaniques

- 10 Les propriétés mécaniques de la composition 1 ont été mesurées et reportées sur le tableau V.

La composition 1 correspond à la composition de l'exemple 2, mentionné précédemment.

La composition 2 comparative, mentionné dans le tableau IV, contient le même type et la même proportion de polyamide, de carbone et d'élastomère que la composition 1.

- 15 Toutefois, la charge conductrice et le modificateur de choc ont été ajoutés séparément dans la matrice polyamide et non pas sous forme de mélange maître.

Tableau IV

Composés	Composition 2
PA 66 (Technyl® 27 A00)	47 %
PA 6 (ASN 27 S)	15 %
RF-825 Fibre minéral	10 %
EPDM greffé avec MA	17%
Noir de Carbone conductible	10%
Additifs de coloration et d'aide au procédé	1,0 %

Tableau V

Normes	Propriétés	Composition 1	Composition 2
ISO 527 23°C	Elongation à la rupture	22,5 %	3,3%
ISO 179/1eA 23°C	Choc Charpy entaillé	12,7 KJ/m ²	3,5 KJ/m ²
ISO 179/1eU 23°C	Choc Charpy non-entaillé	102 KJ/m ²	44 KJ/m ²
ISO 180/1A 23°C	Choc Izod entaillé	13,6 KJ/m ²	4,8 KJ/m ²
ISO 180/1U 23°C	Choc Izod non-entaillé	87 KJ/m ²	38 KJ/m ²
ISO 6603-2	Chute d'un poids	Ductile	Fragile
ISO 75 Be 0,45 N/mm ²	Température de déformation sous charges	222°C	220°C
IEC 93	Résistivité (surface)	10 ⁴ Ohm	10 ⁴ Ohm
IEC 93	Résistivité (volume)	10 ³ Ohm/cm	10 ³ Ohm/cm

- 5 Il apparaît ainsi que la composition 1 selon la présente invention présente des propriétés mécaniques améliorées par rapport à la composition 2 obtenue par ajout séparé de charges conductrices et de modificateurs de choc dans la matrice polyamide et non pas sous forme de mélange maître.

REVENDEICATIONS

1. Composition thermoplastique comprenant au moins une matrice thermoplastique et une phase dispersée composée d'au moins un modificateur de choc, ladite phase dispersée
5 comprend au moins une charge électriquement conductrice.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 40% en poids de charges électriquement conductrices par rapport au poids total de la composition.
- 10 3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 70% en poids de modificateurs de choc par rapport au poids total de la composition.
- 15 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les charges électriquement conductrices sont choisies dans le groupe constitué par : le noir de carbone, un métal, un agent antistatique, le graphite, le verre et/ou une charge minérale enrobée par une couche de métal, et/ou leur mélange.
- 20 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les charges électriquement conductrices sont choisies dans le groupe constitué par : le noir de carbone ; les fibres de carbone ; les sphères ou micro-sphères de carbone ; les nano-tubes de carbone ; les sphères, les micro-sphères et/ou les fibres d'acier et/ou d'aluminium ; et les polyéthers amides.
- 25 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le modificateur de choc est un élastomère.
- 30 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le modificateur de choc est choisi dans le groupe constitué par : l'éthylène propylène (EP), le terpolymère éthylène propylène diène (EPDM), le styrène maléique anhydride (SMA), le polyéthylène à ultra basse densité (ULDPE), le polyéthylène linéaire à basse densité (LLDPE), le styrène éthylène butadiène styrène (SEBS), le polypropylène (PP), les

élastomères acryliques, les élastomères ionomères, le terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) et le terpolymère acrylique-styrène-acrylonitrile (ASA).

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que
5 la matrice thermoplastique comprend un polymère thermoplastique choisi dans le groupe constitué par : un polyamide, un polybutylène téréphthalate (PBT), un polycarbonate (PC), un polyoxyméthylène (POM), un polychlorure de vinyle (PVC), un polyéthylène téréphthalate (PET), un polypropylène oxyde (PPO), un polystyrène, un polyméthylméthacrylate, un polyéthylène (PE), un polypropylène (PP), les mélanges et
10 copolymères à base de ces (co)polymères.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la matrice thermoplastique est composée d'un polyamide thermoplastique choisi dans le groupe constitué par :

- 15 - le polyamide 6 ; 6.6 ; 4.6 ; 6.10 ; 6.12 ; 11 et/ou 12 ;
- le copolyamide 6/6.6 ; 6/6.9 ; 6/6.10 ; 6/6.18 et/ou 6/6.36 ; et/ou
- le mélange de polyamides: 6 et 6.6 ; 6 et 6/6.18 ; 6 et 6/6.36 ; 6 et 6/6.10.

10. Procédé de préparation d'une composition à base de matrice thermoplastique selon
20 l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant au moins les étapes suivantes :
a) mélanger au moins un modificateur de choc avec au moins une charge électriquement conductrice, de façon à obtenir un mélange maître; et
b) mélanger le mélange maître obtenu à l'étape a) avec au moins une matrice thermoplastique.

25

11. Article obtenu par mise en forme d'une composition thermoplastique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

12. Mélange maître destiné à être incorporé à une composition à base de matrice
30 thermoplastique comprenant au moins une charge électriquement conductrice et au moins un modificateur de choc.

13. Mélange maître selon la revendication 12, comprenant de 20 à 60 % en poids de charges électriquement conductrices par rapport au poids total du mélange maître.

14. Mélange selon l'une quelconque des revendications 12 à 13, comprenant de 20 à 80 % en poids de modificateurs de choc par rapport au poids total du mélange maître.
- 5 15. Utilisation d'une composition thermoplastique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la fabrication d'un article destiné à être peint par un procédé électrostatique de déposition de la peinture.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 627747
FR 0215953

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 844 037 A (BABINEC SUSAN J ET AL) 1 décembre 1998 (1998-12-01) * colonne 1, ligne 10 - ligne 11 * * colonne 8, ligne 35 - ligne 37 * * exemples 1-4 * ---	1-15	C08L77/10 C08K3/02 C08K3/36
X	US 5 484 838 A (HELMS JEFFREY H ET AL) 16 janvier 1996 (1996-01-16) * exemple 2 * * colonne 1, ligne 45 - ligne 47 * ---	1-15	
X	EP 0 866 098 A (GEN ELECTRIC) 23 septembre 1998 (1998-09-23) * exemples 1-12 * ---	1-15	
X	US 4 466 912 A (PHILLIPS WALTER J ET AL) 21 août 1984 (1984-08-21) * exemples *	1-15	
X	EP 0 535 955 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 7 avril 1993 (1993-04-07) * exemples 1-5 * -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7) C08L C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 mai 2003		Müller, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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 ----- & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0215953 FA 627747**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-05-2003**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5844037 A	01-12-1998	AU 3586897 A	10-02-1998
		DE 69706180 D1	20-09-2001
		DE 69706180 T2	18-04-2002
		EP 0914367 A1	12-05-1999
		JP 2000515189 T	14-11-2000
		WO 9803578 A1	29-01-1998
US 5484838 A	16-01-1996	DE 69520478 D1	03-05-2001
		DE 69520478 T2	12-07-2001
		EP 0718350 A1	26-06-1996
EP 0866098 A	23-09-1998	US 5843340 A	01-12-1998
		CN 1193634 A	23-09-1998
		DE 69802027 D1	22-11-2001
		DE 69802027 T2	04-07-2002
		EP 0866098 A1	23-09-1998
		ES 2163233 T3	16-01-2002
		JP 10310695 A	24-11-1998
		SG 65059 A1	25-05-1999
		US 6171523 B1	09-01-2001
		US 6352654 B1	05-03-2002
US 4466912 A	21-08-1984	CA 1206288 A1	17-06-1986
		DE 3367692 D1	02-01-1987
		EP 0107015 A1	02-05-1984
		JP 1633781 C	20-01-1992
		JP 2045656 B	11-10-1990
		JP 59081359 A	11-05-1984
EP 0535955 A	07-04-1993	CA 2079248 A1	03-04-1993
		DE 69216528 D1	20-02-1997
		DE 69216528 T2	22-05-1997
		EP 0535955 A1	07-04-1993
		JP 3251068 B2	28-01-2002
		JP 5247338 A	24-09-1993
		US 5459189 A	17-10-1995

EPO FORM P0465