



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1008979A3

NUMERO DE DEPOT : 09401179

Classif. Internat. : C08L C08K

Date de délivrance le : 01 Octobre 1996

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 27 Décembre 1994 à 11H35 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : MEYERS Liliane, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITIONS A BASE DE POLYMERE DU PROPYLENE ET DE COPOLYMERE ETHYLENE-ACETATE DE VINYLE, PROCEDE POUR LEUR MISE EN OEUVRE, FEUILLES OBTENUES A PARTIR DE CES COMPOSITIONS.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 01 Octobre 1996
PAR DELEGATION SPECIALE :


G. DE CUYPERE
Secrétaire d'administration

Compositions à base de polymère du propylène et de copolymère éthylène-acétate de vinyle, procédé pour leur mise en oeuvre, feuilles obtenues à partir de ces compositions

Objet de l'invention.

La présente invention concerne des compositions polymériques à base de polymère du propylène (PP) et de copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA), et contenant en outre au moins un peroxyde organique.

5 Ces compositions peuvent être mises en oeuvre par extrusion réactive et conduisent à des produits présentant des propriétés remarquables, permettant notamment leur utilisation pour la fabrication de feuilles d'habillage intérieur destinées à l'industrie automobile.

10 L'invention concerne également un procédé de mise en oeuvre des compositions selon l'invention, pour obtenir des feuilles thermoformables et soudables à haute fréquence.

Arrière-plan technologique et état de la technique.

15 Depuis de nombreuses années, le marché de l'habillage intérieur des véhicules automobiles est dominé par l'utilisation de feuilles de PVC, soit en combinaison avec l'ABS pour les tableaux de bord, soit fortement plastifié pour l'habillage des portières et la fabrication des pare-soleil.

20 Quoique les propriétés de ces matériaux soient intéressantes, il y a néanmoins certains inconvénients à utiliser du PVC dans cette application. Outre ceux liés à l'utilisation de plastifiant, tels que le "fogging" (évaporation de constituants volatils, en particulier des plastifiants, et leur dépôt sur les vitres) ou la fragilisation dans le temps, le PVC n'est pas compatible avec la plupart des autres polymères utilisés dans l'industrie automobile, ce qui nécessite sa séparation des autres pièces automobiles avant son éventuel recyclage.

25 Il y a donc une demande dans l'habillage automobile pour un matériau nouveau combinant les bonnes propriétés intrinsèques du PVC plastifié (tenue à haute et basse températures, thermoformabilité, soudabilité à haute fréquence et souplesse) avec la possibilité de le recycler aisément, notamment par recyclage thermique direct, ou en le réutilisant avec d'autres
30 polymères utilisés dans l'automobile.

Les compositions proposées devraient non seulement assurer d'excellentes propriétés mécaniques et de stabilité aux produits qui en résultent, mais également être soudables à haute fréquence, en vue d'être utilisables dans l'application envisagée. En outre, il convient que la rhéologie des compositions utilisées soit telle qu'elle permette un thermoformage - et en particulier un grainage - de qualité.

Différentes compositions à base de polyoléfines, en particulier d'un homopolymère ou d'un copolymère du propylène, de copolymère éthylène-acétate de vinyle et éventuellement de peroxyde servant d'agent de réticulation lors de la mise en oeuvre, ont déjà été proposées.

Ainsi, le document US-A-3,433,573 décrit un mélange contenant un homopolymère d'oléfine et un copolymère éthylène-acétate de vinyle, auquel on peut ajouter, préalablement au mélange ou au cours de celui-ci, un peroxyde organique en une quantité non spécifiée (colonne 7, lignes 48 à 60).

Ce mélange peut être durci au moyen d'un peroxyde organique dans un mélangeur Banbury, une extrudeuse ou un malaxeur, notamment pour former des feuilles.

Le document WO-93/24568 mentionne des compositions permettant d'obtenir, notamment par extrusion, des produits soudables à haute fréquence, pour diverses applications dans le domaine médical, telles que des poches, sacs, tubes et obturations.

La composition polymérique mise en oeuvre contient au moins un copolymère éthylène-acétate de vinyle, au moins un homopolymère ou un copolymère du propylène, environ 0,01 % à 5 % en poids d'un agent réticulant et environ 0,1 % à 35 % en poids d'un ou plusieurs autres polymères.

Buts visés par la présente invention.

L'invention vise à fournir des compositions soudables à haute fréquence pouvant notamment se substituer au PVC dans les applications de l'habillement automobile, sans entraîner des coûts prohibitifs.

Ces compositions doivent répondre aux critères habituels de ce secteur d'application, notamment pour ce qui concerne l'aptitude au grainage, la tenue à la chaleur et aux U.V., la matité et la résistance au feu, tout en étant recyclables. En particulier, elles doivent être thermoformables, et présenter à cette fin une rhéologie adéquate.

Eléments caractéristiques de l'invention.

Les buts décrits ci-dessus peuvent être atteints par l'utilisation d'une quantité très faible de peroxyde, en combinaison avec des proportions relatives déterminées entre la fraction polymérique constituée de polymère du propylène et celle constituée de copolymère éthylène - acétate de vinyle, dont la teneur en acétate de vinyle est par ailleurs également fixée.

- L'invention concerne dès lors des compositions à base de polymère du propylène, de copolymère éthylène-acétate de vinyle et de peroxyde organique, qui se caractérisent en ce qu'elles comprennent, en poids :
- 10 a) au moins 10 %, de préférence au moins 20 %, d'au moins un polymère du propylène, dont la quantité soit d'au plus 49 %, de préférence d'au plus 40 % ;
 - 15 b) au moins 51 %, de préférence au moins 60 %, d'au moins un copolymère éthylène-acétate de vinyle, dont la quantité soit d'au plus 90 %, de préférence d'au plus 80 % , et dont la teneur en acétate de vinyle (par rapport au constituant b) soit d'au moins 12 % en poids, de préférence d'au moins 18 %, tout en étant d'au plus 40 % en poids, de préférence d'au plus 32 % ;
 - 20 c) plus de 50 ppm (parts par million), de préférence plus de 100 ppm, d'au moins un peroxyde organique, dont la quantité soit de moins de 1000 ppm, de préférence de moins de 500 ppm, de manière particulièrement préférée de moins de 200 ppm.

Les teneurs des constituants a, b et c sont exprimées en poids par rapport à 100 % des constituants a et b.

25 En outre, il est avantageux que la teneur totale des compositions en acétate de vinyle soit d'au moins 10 %, de préférence d'au moins 15 %, et d'au plus 25 %, de préférence d'au plus 22 %, par rapport au poids total des constituants a et b.

Le constituant a) peut notamment être un homopolymère, un copolymère ou un terpolymère d'alpha-oléfines, statistique et/ou à blocs, ou encore un mélange de tels polymères. Il peut en outre contenir d'autres comonomères. De préférence, il contient au moins 75 % en poids de propylène. Son indice de fluidité en fondu (MFI) (230 °C ; 2,16 kg ; mesuré selon la norme ISO 1133 - version de 1991) est avantageusement inférieur à 10 g/10 min, et de préférence inférieur à 4 g/10 min. Par ailleurs, il est 35 avantageusement d'au moins 0,1 g/10 min, de préférence d'au moins

0,4 g/10 min.

Une valeur de MFI (190 °C ; 2,16 kg ; également mesuré selon la norme ISO 1133) supérieure à 0,5 g/10 min, et tout particulièrement supérieure à 1,5 g/10 min, est préférée pour le constituant b). Cette valeur est avantageusement inférieure à 25 g/10 min, de préférence inférieure à 9 g/10 min.

Selon une variante avantageuse de l'invention, les indices de fusion MFI_a et MFI_b des constituants a et b (mesurés dans les conditions respectives susmentionnées et exprimés en g/10 min) répondent à la relation

$$\frac{MFI_a \cdot P_a}{MFI_b \cdot P_b} < 1, \text{ et de préférence } \frac{MFI_a \cdot P_a}{MFI_b \cdot P_b} < 0,7,$$

dans laquelle P_a et P_b désignent les proportions pondérales respectives des constituants a et b ($P_a + P_b = 1$).

De préférence, la température de décomposition ("scorch temperature") du constituant c est supérieure à la température de fusion du constituant b à base de polymère éthylène-acétate de vinyle. La concentration du constituant c est basée sur un pourcentage d'oxygène actif de 10 % en poids. Pour des concentrations différentes, une règle de trois sera appliquée.

Le peroxyde organique est de préférence choisi parmi le 2,5-diméthyl,2,5-di(tert-butylperoxy)hexane (DHBP), le peroxyde de dicumyle (DCUP), le peroxyde de tert-butylcumyle (BCUP), le peroxyde de di-tertbutyle (DTBP), le 2,5-diméthyl,2,5-di(tert-butylperoxy)hexyne-3 (DYBP) ou le 1-3-di(2-tert-butylperoxy-isopropyl)benzène (DIPP).

La quantité de constituant c indiquée se rapporte à l'hypothèse de son utilisation complète en tant qu'agent réticulant lors de l'extrusion réactive.

Si les résines utilisées contiennent des additifs diminuant l'effet du peroxyde, tels que des antioxydants, ou si les conditions opératoires sont telles que le peroxyde ne peut pas totalement réagir, en particulier lorsque le temps de séjour dans l'extrudeuse est inférieur au temps nécessaire à la réaction, lesdites quantités de constituant c devront être adaptées pour que la teneur active de peroxyde soit suffisante. De préférence, on s'abstient d'ajouter des antioxydants aux constituants utilisés.

Outre les constituants a, b et c, les compositions de l'invention peuvent éventuellement contenir un ou plusieurs additifs et/ou charges connus, n'entraînant pas un accroissement en poids ou en volume de la formulation de plus de 25 % (par rapport à la somme des constituants a et b). A titre

d'exemples d'additifs, on peut citer les ignifugeants, les anti-UV, les lubrifiants et les pigments. A titre d'exemples de charges, on peut citer le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, les fibres de matériaux cellulose, les fibres de verre, etc.

5 Les compositions ainsi définies permettent d'obtenir toutes les propriétés demandées en vue des applications susmentionnées, en ce compris la souplesse, une thermoformabilité aisée, la soudabilité à haute fréquence, la tenue au feu, et d'excellentes propriétés à haute et basse températures. La composition de l'invention est facilement recyclable, car elle est
10 beaucoup plus compatible avec les autres polymères généralement utilisés dans l'industrie automobile.

Le constituant c) peut être ajouté en tant que tel aux constituants a et b, ou y être introduit sous la forme d'un mélange-maître constitué de ce constituant et d'un porteur compatible. Il en va de même pour les éventuels
15 additifs et/ou charges. Le constituant c peut être en particulier mis en oeuvre sur un porteur essentiellement constitué de polyéthylène. De préférence, le porteur éventuel du constituant c ne représente pas plus de 5 % du poids total des constituants a et b.

L'invention concerne également un procédé de mise en oeuvre d'une
20 composition telle que décrite ci-dessus, qui se caractérise en ce qu'il comprend une étape d'extrusion réactive de la composition. De préférence, l'extrusion réactive s'effectue dans une extrudeuse munie d'une filière plate, ce qui permet d'obtenir directement une feuille au départ des constituants du mélange. De bons résultats ont été obtenus en évitant d'effectuer un
25 mélange préalable des constituants de la composition (compoundage), c'est-à-dire en procédant à la mise en oeuvre en une seule étape.

La feuille obtenue peut avantageusement être grainée, colaminée ou laquée en ligne après son extrusion, mais elle peut aussi encore subir des traitements de ce type ultérieurement à sa production.

30 Dans les conditions opératoires de l'extrusion réactive pour ce type de compositions, il semblerait - sans que cette interprétation puisse être limitative - que les macroradicaux des deux polymères (EVA - PP) puissent réagir ensemble. Il se formerait alors des copolymères EVA - PP à branchements longs. Ce type de copolymères est idéal pour compatibiliser deux poly-
35 mères incompatibles. D'autre part, il se formerait des branchements EVA sur d'autres EVA et une dépolymérisation du PP.

La formation de branchements longs est très intéressante pour les applications où l'on doit thermoformer la feuille. Ces branchements entraînent une amélioration des propriétés visco-élastiques à bas gradient de vitesse (tenue en fondu et thermoformabilité) sans accroître la viscosité à haut gradient comme l'aurait fait un polymère ou un mélange de polymères à structure linéaire à plus haut poids moléculaire. L'extrudabilité est ainsi assurée. Ces branchements, outre la propriété de haute tenue en fondu ("high melt strength"), apportent du durcissement structural ("strain hardening") dû aux enchevêtrements ("entanglements") formés entre les macromolécules. Cette propriété permet de régulariser l'épaisseur lors du thermoformage d'une feuille. On évite ainsi d'obtenir des zones significativement plus étirées que d'autres.

L'accroissement important de la viscosité à bas gradient d'extrusion est également intéressant, car il provoque des micro-irrégularités à la surface de la feuille extrudée et lui donne donc un aspect mat et un toucher sec.

L'invention concerne également les feuilles soudables à haute fréquence obtenues au départ d'une composition conforme à l'invention, telle que décrite ci-dessus. Elle s'étend en outre aux structures multicouches dont au moins une couche est une feuille telle que décrite ci-dessus. Un avantage intéressant de l'invention est que les feuilles mates conformes à l'invention conservent substantiellement leur matité après un thermoformage, contrairement aux feuilles connues, dont les zones fortement déformées lors d'un thermoformage deviennent relativement lisses et brillantes, ce qui donne à l'ensemble de la feuille un aspect hétérogène rédhibitoire.

Elle concerne encore l'utilisation de ces feuilles pour l'habillage intérieur dans l'industrie automobile. Elle concerne enfin l'utilisation des feuilles réalisées selon le procédé de l'invention pour l'habillage intérieur dans l'industrie automobile.

Les compositions de l'invention trouvent par ailleurs une application particulièrement intéressante dans la compatibilisation de mélanges d'EVA et d'un ou plusieurs autres polymères (tels que notamment des polymères du propylène) exempts de peroxyde : en ajoutant à de tels mélanges une faible quantité d'une composition conforme à l'invention, il est possible d'améliorer fortement la compatibilité de l'EVA et du ou des autres polymères dudit mélange.

L'invention concerne enfin des feuilles comprenant, en poids, 10 à

49 % d'au moins un polymère du propylène et 90 à 51 % d'au moins un copolymère éthylène-acétate de vinyle dont la teneur en acétate de vinyle est d'au moins 12 et d'au plus 40 % en poids, qui se caractérisent à la fois par un rapport $\mu_{0,25} / \mu_{100}$ (ces paramètres désignant la viscosité en cisaillement, mesurée par un rhéogoniomètre, à 170 °C, respectivement à 0,25 s⁻¹ et 100 s⁻¹) supérieur à 25 et par un rapport $\mu_{\max F} / \mu_{0,2s}$ (ces paramètres désignant respectivement la viscosité élongationnelle pour laquelle la force de traction exercée sur l'échantillon est maximale, et celle mesurée après 0,2 s de traction, chaque fois à 170°C) supérieur à 5.

10 Description détaillée de modes d'exécution de l'invention.

L'invention sera décrite plus en détail en référence à des exemples non-limitatifs d'exécution (exemples 1, 2, 5 et 6) en vue de l'obtention d'une feuille destinée à l'habillage automobile répondant aux critères habituels des cahiers de charges de ce secteur.

15 Les exemples 3R, 4R et 7R constituent des exemples comparatifs qui ne correspondent pas aux conditions de l'invention et conduisent à des produits ne répondant pas à l'ensemble de ces critères.

Exemple 1

20 La composition est obtenue par le malaxage à haute température, dans une extrudeuse, d'un mélange contenant :

- 1) 30 % de PP Eltex® P HL011 de Solvay, sous forme de fluff;
- 2) 70 % d'EVA Escorene® UL00328 de Exxon sous forme de granules;
- 3) 1 pcr d'un mélange-maître de peroxyde DHBP de Peroxyde Chemie adsorbé sur un fluff de polyéthylène (PE), correspondant à 500 ppm de peroxyde.

25 Pour faciliter l'incorporation précise et continue du peroxyde liquide, il a été dilué et adsorbé sur une poudre de PE au moyen d'un mélangeur rapide du type Papenmeyer.

30 Ces trois produits 1), 2) et 3) ont été déversés par des doseurs séparés dans la trémie d'alimentation de la compoundeuse, qui est ici une extrudeuse double vis Clextral BC 21. Pour assurer un dosage régulier, la vis doit rester découverte dans la zone d'alimentation. On a en outre incorporé à cette composition 2 pcr de noir de carbone.

35 Le profil de vis comprend deux zones de mise en pression suivies chacune par une zone de malaxage intense. La dernière zone de malaxage est suivie par une zone de décompression munie d'un évent de dégazage

pour extraire les résidus volatils de décomposition.

La matière est ensuite remise en pression pour pouvoir passer à travers une filière à trous. Le ou les joncs ainsi formés sont ensuite découpés sous forme de granules. Le profil de température utilisé est le suivant (en °C) :

5 Z1 Z2 Z3 Z4 Z5 Z6 Z7 Z8
 50 170 180 200 210 220 220 220,

où la zone Z1 correspond à l'alimentation et les zones Z7 et Z8 à la filière.

La vitesse de l'extrudeuse est fixée à 300 tr/min, le débit total est de 10 kg/h, le temps moyen de séjour dans l'extrudeuse, mesuré au moyen de granules colorés, est d'environ 25 s pour ces profil et vitesse de vis. L'énergie spécifique consommée est de 0,204 kWh/kg.

Le compound produit sous forme de granules est ensuite extrudé sous forme de feuille au moyen d'une extrudeuse monovis munie d'une filière plate, sur un cylindre de type "chill roll". La température des cylindres est maintenue entre 50 et 60 °C.

La vis a un profil adéquat pour les polyoléfines. Sa longueur est de 25 D (D représentant son diamètre) pour un taux de compression de 2,6.

Exemple 2

Les étapes de compoundage et d'extrusion en filière plate ont été combinées en une seule étape. Dans cet exemple, en respectant les paramètres de l'exemple 1, on a remplacé la filière à joncs de la compoundeuse par une filière plate.

Les feuilles obtenues à partir de cette formulation, que ce soit en deux étapes (ex. 1) ou en une seule étape (ex. 2), permettent d'atteindre un bon compromis entre les différentes propriétés nécessaires pour l'habillage automobile.

Exemple 3R

On a procédé comme dans l'exemple 1, mais en l'absence de peroxyde. Dans ces conditions, il n'est pas possible d'obtenir des feuilles dont l'étirage est uniforme lors du thermoformage (propriété de "strain hardening"). Ces feuilles ont un aspect brillant et un toucher gras, ce qui les rend inesthétiques et impropres à une application de revêtement intérieur automobile.

Exemple 4R

En procédant comme dans l'exemple 1, mais en utilisant cependant 3000 ppm de DHBP, on observe une dégradation des propriétés telle qu'il est difficile d'extruder le produit sous forme de feuilles.

De plus, les feuilles éventuellement produites se déchirent lors du thermoformage, et présentent la formation de gel, d'où l'impossibilité de les utiliser pour l'application visée.

Exemple 5

5 L'utilisation d'un copolymère à blocs du propylène permet également d'obtenir des compounds aptes à l'application envisagée, pour autant que la formulation remplisse les caractéristiques de l'invention.

La composition suivante a été mise en oeuvre dans les conditions de l'exemple 1 :

- 10
- 1) 30 % du copolymère à blocs Eltex P RL001 de Solvay ;
 - 2) 70 % d'EVA Escorene UL00328 d'Exxon;
 - 3) 450 ppm de DHBP adsorbé à 5 % sur du LLDPE en fluff.

Exemple 6

15 De même, un polypropylène obtenu suivant le procédé Catalloy® d'Himont convient. La composition suivante a été mise en oeuvre suivant les conditions de l'exemple 1 :

- 1) 40 % du polymère PP Catalloy Hifax® CA10A d'Himont;
- 2) 60 % d'EVA Escorene UL00328 d'Exxon;
- 3) 450 ppm de DHBP adsorbé à 5 % sur du LLDPE en fluff.

20 Exemple 7R

Si on omet d'incorporer la quantité nécessaire de peroxyde, les propriétés de la feuille obtenue à partir de ce mélange ne conviennent pas pour l'application en habillage intérieur automobile.

25 Cet exemple comparatif a été réalisé sur base de la composition suivante :

- 1) 40 % du polymère PP Catalloy Hifax CA10A d'Himont;
- 2) 60 % d'EVA Escorene UL00328 d'Exxon.

Les propriétés des produits de ces différents exemples figurent dans le tableau I.

30 Les techniques d'évaluation utilisées sont les suivantes :

Viscosité en cisaillement

35 La viscosité en cisaillement, les modules d'élasticité et visqueux sont évalués sur un rhéogoniomètre R.D.S. de marque Rheometrics, dans lequel l'échantillon est placé entre deux disques plans et soumis à des déformations en cisaillement de faible amplitude, à une température de 170 °C.

Le rapport de la viscosité à bas gradient ($0,25 \text{ s}^{-1}$) sur la viscosité à haut

gradient (100 s^{-1}) permet de quantifier la tenue en fondu relative du polymère. Plus ce rapport est élevé, meilleure sera la tenue en fondu du matériau. Cette tenue en fondu est nécessaire pour éviter l'effondrement (sagging) de la feuille lors de son chauffage avant son thermoformage.

5 Viscosité élongationnelle

La viscosité élongationnelle est évaluée par un viscosimètre élongationnel Rheometrics R.E.R. qui permet d'évaluer le comportement en traction des polymères fondus. L'échantillon est placé entre deux mordaches, l'une fixe, l'autre mobile, puis plongé dans un bain d'huile conditionné à la température de mesure souhaitée (ici, $170 \text{ }^\circ\text{C}$).

La mordache supérieure, solidaire d'une barre d'étirage entraînée par un moteur, impose à l'extrémité supérieure de l'éprouvette un déplacement (ℓ) évoluant dans le temps (t) selon la relation $\ell = \ell_0 \cdot e^{H \cdot t}$, dans laquelle ℓ_0 désigne la longueur initiale de l'éprouvette, le taux d'élongation H ("Hencky strain rate") étant fixé à 1 s^{-1} .

Pour obtenir une feuille dont l'étirage est uniforme lors du thermoformage, il est nécessaire que lors de son étirage, elle présente du durcissement structural (strain hardening). Le durcissement structural se caractérise par un accroissement important de la viscosité du polymère lors de l'étirage élongationnel de celui-ci. On peut le quantifier en comparant la viscosité obtenue au maximum de la force d'étirage avec la viscosité élongationnelle initiale du polymère. Elle a été mesurée après un très faible temps d'étirage ($0,2 \text{ s}$) de l'échantillon.

Aspect

25 Deux caractéristiques importantes pour l'application sont d'une part la matité et d'autre part un toucher sec de la feuille.

La première caractéristique peut être mesurée par la brillance ("gloss") de la feuille. Plus cette valeur est faible, meilleure est la feuille.

30 L'évaluation du toucher est une comparaison subjective de différentes feuilles.

Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont mesurées par un test de traction sur un instrument de la marque Instron®. L'échantillon possède une longueur de 50 mm et la vitesse de traction imposée est de 100 mm/min . Le module est pris entre 1 et 2% d'allongement.

Tenue au feu

La résistance à la flamme est évaluée suivant la norme MVSS302 (ISO 3795 - version du 15.10.1989). On mesure la vitesse de propagation de la flamme après avoir bouté le feu à la feuille à tester. La recommandation des constructeurs impose une vitesse de propagation inférieure à 100 mm/min.

Soudabilité à haute fréquence

Celle-ci est évaluée par un test de traction similaire à celui effectué pour la mesure des propriétés mécaniques. Le critère de soudabilité utilisé impose que la contrainte soit supérieure à 50 % de la contrainte de rupture mesurée sur un échantillon de même taille. La soudure est effectuée durant des temps de 2 à 10 secondes, sur une machine Colpitt de 3 kW de puissance.

Les résultats repris au tableau I pour les compositions conformes à l'invention permettent de conclure que les feuilles produites à partir de celles-ci présentent l'ensemble des qualités généralement demandées aux feuilles de PVC plastifié, sans en avoir les inconvénients cités plus haut.

De plus, le prix de ces formulations est inférieur à celui des formulations commerciales comparables à base d'EPDM et de PP ou d'EPR et de PP, tout en permettant le soudage à haute fréquence.

Ces feuilles conviennent notamment pour l'habillage des portières et les pare-soleil, ainsi que pour d'autres parties de l'habillage intérieur automobile.

Dans le tableau qui suit, les abréviations suivantes sont utilisées :

- 25 $\mu_{0,25}$ viscosité en cisaillement (mesurée par un rhéogoniomètre Rheometrics R.D.S.) à $0,25 \text{ s}^{-1}$;
- μ_{100} idem à 100 s^{-1} ;
- μ_{maxF} viscosité élongationnelle (mesurée sur viscosimètre élongationnel Rheometrics R.E.R.) pour laquelle la force de traction exercée sur l'échantillon est maximale ;
- 30 $\mu_{0,2s}$ idem après 0,2 s de traction ;
- $\sigma_{\text{R}}/2$ moitié de la contrainte à la rupture.

Propriétés	Méthode de mise en évidence	Caractérisation	Critère de qualité	Exemples						
				1	2	3R	4R	5	6	7R
<ul style="list-style-type: none"> • <i>Thermoformabilité</i> 										
- absence de sagging	R.D.S. 170 °C	$\mu_{0,25}/\mu_{100}$	> 25	43	41	21	130	71	34	14
- bonne répartition d'épaisseur	R.E.R. 170 °C	$\mu_{\max F}/\mu_{0,2s}$	> 5	10,6	16	3,7	2,6	10,1	13,3	3
<ul style="list-style-type: none"> • <i>Aspect</i> 										
- matité	gloss			bon	bon	brillant	bon	bon	bon	brillant
- toucher sec				bon	bon	gras	bon	bon	bon	gras
- fish eyes	visuel			bon	bon	bon	nom- breux	bon	bon	bon
<ul style="list-style-type: none"> • <i>Autres</i> 										
essai de traction										
- propriétés mécaniques :				190	170	180	100	90	20	22
- module (MPa)		suivant cahier charges		20	32	28	12,5	21,3	19	18
- contrainte à la rupture (MPa)		> 15		623	900	1000	361	680	770	950
- allongement à la rupture (%)		> 400		92	93	123	89	87	95	128
- tenue au feu (mm/min)	MVSS702 (vitesse de propagation)	< 100		bon	bon	bon	non	bon	bon	bon
- soudabilité à haute fréquence	essai de traction sur soudure	> $\sigma_R/2$		bon	bon	bon	non	bon	bon	bon

REVENDEICATIONS

1 - Compositions à base de polymère du propylène, de copolymère éthylène-acétate de vinyle et de peroxyde organique, caractérisées en ce qu'elles comprennent, en poids :

- 5 a) 10 à 49 % d'au moins un polymère du propylène ;
b) 90 à 51 % d'au moins un copolymère éthylène-acétate de vinyle dont la teneur en acétate de vinyle est d'au moins 12 et d'au plus 40 % en poids ;
10 c) plus de 50 ppm (parts par million) et moins de 1000 ppm d'au moins un peroxyde organique.

2 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en outre en ce que les indices de fusion MFI_a et MFI_b des constituants a (conditions de mesure : 230°C ; 2,16 kg) et b (conditions de mesure : 190°C ; 2,16 kg), exprimés en g/10 min, répondent à la relation

15
$$\frac{MFI_a \cdot P_a}{MFI_b \cdot P_b} < 1 ,$$

dans laquelle P_a et P_b désignent les proportions pondérales respectives des constituants a et b.

- 3 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisées en outre en ce que le constituant b) présente une valeur de
20 MFI (190°C ; 2,16 kg) supérieure à 0,5 g/10 min.

4 - Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en outre en ce que la température de décomposition du constituant c est supérieure à la température de fusion du constituant b.

- 5 - Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes,
25 caractérisées en outre en ce que le peroxyde organique est choisi parmi le 2,5-diméthyl,2,5-di(tert-butylperoxy)hexane (DHBP), le peroxyde de dicumyle (DCUP), le peroxyde de tert-butylcumyle (BCUP), le peroxyde de di-tertbutyle (DTBP), le 2,5-diméthyl,2,5-di(tert-butylperoxy)hexyne-3 (DYBP) ou le 1-3-di(2-tert-butylperoxy-isopropyl)benzène (DIPP).

- 30 6 - Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en outre en ce que le constituant c est présent sous la forme

d'un mélange-maître constitué de ce constituant et d'un porteur compatible, ce porteur ne représentant pas plus de 5 % du poids total des composants a et b.

5 7 - Compositions selon la revendication 6, caractérisées en ce que le porteur est essentiellement constitué de polyéthylène.

8 - Procédé de mise en oeuvre d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'extrusion réactive de la composition.

10 9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en outre en ce que l'extrusion réactive s'effectue dans une extrudeuse munie d'une filière plate.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisé en outre en ce que les constituants de la composition sont mis en oeuvre sans mélange préalable de ces constituants.

15 11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en outre en ce qu'après son extrusion, la feuille obtenue est grainée, colaminée ou laquée en ligne.

12 - Feuilles soudables à haute fréquence, caractérisées en ce qu'elles sont obtenues au départ d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

20 13 - Feuilles comprenant, en poids, 10 à 49 % d'au moins un polymère du propylène et 90 à 51 % d'au moins un copolymère éthylène-acétate de vinyle dont la teneur en acétate de vinyle est d'au moins 12 et d'au plus 40 % en poids, caractérisées par un rapport $\mu_{0,25} / \mu_{100}$ (ces paramètres désignant respectivement la viscosité en cisaillement, mesurée par un
25 rhéogoniomètre, à 170 °C, respectivement à 0,25 s⁻¹ et 100 s⁻¹) supérieur à 25 et par un rapport $\mu_{\max F} / \mu_{0,2s}$ (ces paramètres désignant respectivement la viscosité élongationnelle pour laquelle la force de traction exercée sur l'échantillon est maximale, et celle mesurée après 0,2 s de traction, chaque fois à 170°C) supérieur à 5.



Europees
Octrooibureau

VERSLAG BETREFFENDE HET ONDERZOEK

opgesteld krachtens artikel 21 § 1 en 2
van de Belgische wet op de uitvindingsoctrooien
van 28 maart 1984

Nummer van de
nationale aanvraag:

BO 5403
BE 9401179

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of tekeningen	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	CLASSIFICATIE VAN DE AANVRAAG (Int.Cl.6)
A	WO-A-93 13170 (THE FERRO CORPORATION) * conclusie 1 *	1	C08L23/08 C08K5/14
A	EP-A-0 013 084 (UNION CARBIDE) * conclusies 1,10 *	1	
A	EP-A-0 210 306 (DU PONT CANADA) * conclusie 1 *	1	
			ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK (Int.Cl.6)
			C08L C08K
Datum waarop het onderzoek werd voltooid		Voorzitter	
11 Oktober 1995		Goovaerts, R	
<p>CATEGORIE VAN DE VERMELENDE LITERATUUR</p> <p>X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrang- en indieningsdatum</p> <p>T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : eerdere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur</p>			

1

EOB FORM 02.03 (P04CC67)

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE BELGISCHE OCTROOIAANVRAGE NR. B0 5403
BE 9401179**

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octroofamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.
De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ;
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

11-10-1995

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
WO-A-9313170	08-07-93	US-A- 5274035	28-12-93
		AU-B- 3248293	28-07-93
EP-A-13084	09-07-80	US-A- 4234656	18-11-80
		CA-A- 1121543	06-04-82
		JP-A- 55084339	25-06-80
EP-A-210306	04-02-87	CA-A- 1249383	24-01-89
		AU-B- 580080	22-12-88
		AU-B- 4510085	08-01-87
		JP-A- 6293846	21-10-94
		JP-A- 62001737	07-01-87
		US-A- 4678834	07-07-87