



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2000/09/05
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2001/03/22
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2002/02/26
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2000/002441
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2001/019911
(30) Priorité/Priority: 1999/09/10 (99/11353) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ C08L 23/08, C08L 51/06

(71) Demandeur/Applicant:
ATOFINA, FR

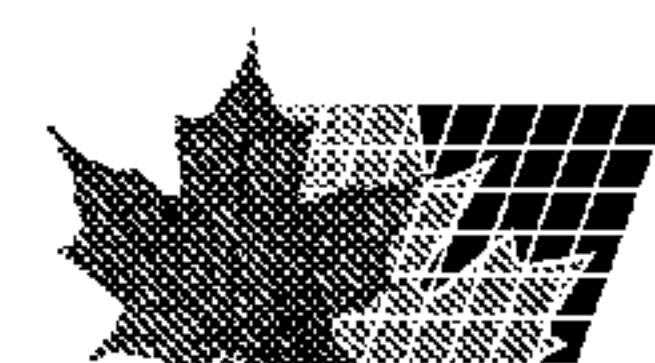
(72) Inventeurs/Inventors:
ROBERT, PATRICE, FR;
PIERROT, JEAN-MICHEL, FR;
ANNOOT, PHILIPPE, FR;
BAUMERT, MARTIN, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITIONS RETICULABLES DE POUDRES DE POLYOLEFINES FONCTIONNALISEES
(54) Title: CROSSLINKABLE COMPOSITIONS OF FUNCTIONALISED POLYOLEFIN POWDERS

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention est une composition réticulable de poudre de polyoléfine fonctionnalisée et comprenant: une polyoléfine fonctionnalisée (A) ayant un MFI d'au moins 20 (190 °C 2.16 kg), un produit (B) ayant pour fonction de réticuler (A), la composition ayant une granulométrie entre 100 et 400 µm. Elle est utile dans le procédé de slush molding, en thermoformage de feuilles ou encore en injection sur un insert.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
22 mars 2001 (22.03.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/19911 A1(51) Classification internationale des brevets⁷: C08L 23/08,
51/06(74) Mandataire: OHRESSER, François; ATOFINA, Dépt.
Propriété Industrielle, Cours Michelet, La Défense 10,
F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/02441(22) Date de dépôt international:
5 septembre 2000 (05.09.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/11353 10 septembre 1999 (10.09.1999) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): ATO-
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): ROBERT,
Patrice [FR/FR]; 7, impasse de la Risle, F-27170 Beau-
mont-le-Roger (FR). PIERROT, Jean-Michel [FR/FR];
6, rue de la Risle, F-27170 Grosley-sur-Risle (FR). AN-
NOOT, Philippe [FR/FR]; La Haucardière, F-27410 Saint
Aubin le Guichard (FR). BAUMERT, Martin [DE/FR];
12, parc Maubuisson, F-27470 Serquigny (FR).(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: CROSSLINKABLE COMPOSITIONS OF FUNCTIONALISED POLYOLEFIN POWDERS

(54) Titre: COMPOSITIONS RETICULABLES DE POUDRES DE POLYOLEFINES FONCTIONNALISEES

(57) Abstract: The invention concerns a crosslinkable composition of functionalised polyolefin powder comprising a functionalised polyolefin (A) having an MFI of at least 20 (190 °C 2.16 kg), a product (B) having a function for crosslinking (A), the composition having a grain size distribution between 100 and 400 µm. Said composition is useful for slush moulding, for thermoforming sheets or injection on an insert.

(57) Abrégé: La présente invention est une composition réticulable de poudre de polyoléfine fonctionnalisée et comprenant: une polyoléfine fonctionnalisée (A) ayant un MFI d'au moins 20 (190 °C 2.16 kg), un produit (B) ayant pour fonction de réticuler (A), la composition ayant une granulométrie entre 100 et 400 µm. Elle est utile dans le procédé de slush molding, en thermoformage de feuilles ou encore en injection sur un insert.



WO 01/19911 A1

COMPOSITIONS RÉTICULABLES DE POUDRES DE POLYOLÉFINES FONCTIONNALISÉES

[Domaine de l'invention]

5

La présente invention concerne des compositions réticulables de poudre de polyoléfines fonctionnalisées utilisables dans le procédé slush molding ou en thermoformage de feuilles ou encore en injection sur un insert et plus particulièrement des compositions à base de polyéthylène fonctionnalisé.

10

On utilise des poudres de PVC ou de polyoléfines pour obtenir des peaux par le procédé de moulage par écoulement libre de poudre sur un moule chaud (appelé ci-après procédé slush molding). Le slush molding est utilisé pour la fabrication de peaux pour planches de bord, panneaux de portes et consoles dans le domaine automobile. La poudre est mise en contact du moule

15 chaud par exemple par la technique de l'écoulement libre, par fusion la poudre forme une peau. Ces peaux ont un toucher très doux et n'ont pas de contraintes résiduelles ce qui permet d'éviter pendant le vieillissement de la peau le risque d'apparition de craquelures provoquées par des contraintes résiduelles se relaxant.

20

[Le problème technique]

25

Les planches de bord automobiles sont très souvent en polyuréthane et recouvertes d'une peau en PVC obtenue par le procédé slush molding. Le PVC est de moins en moins utilisable à cause du risque de pollution causé par sa combustion. Il est donc nécessaire de mettre au point des peaux en polyoléfine. L'art antérieur a déjà décrit des peaux en polypropylène mais ces peaux ne résistent pas suffisamment aux températures élevées qu'on peut trouver dans

30 les automobiles en plein soleil et vitres fermées, cette résistance se mesure par le fluage à chaud.

[L'art antérieur]

Le brevet FR 2 721 319 décrit des compositions de poudres pour slush molding à base de polypropylène et de caoutchouc éthylène-propylène (EPR).

5 Les peaux obtenues n'ont pas une bonne tenue au fluage.

[Brève description de l'invention]

On a maintenant trouvé des compositions de poudres de polyoléfines
10 utilisables en slush molding, en thermoformage de feuilles ou en injection sur un insert et qui sont réticulables ainsi on obtient une bonne tenue au fluage et une résistance à l'abrasion. La présente invention est donc une composition réticulable de poudre de polyoléfine fonctionnalisée comprenant :

- une polyoléfine fonctionnalisée (A) ayant un MFI d'au moins 20 (190°C 2,16
15 kg) contenant une fonction anhydride et/ou époxy,
- un produit (B) ayant pour fonction de réticuler (A),
- la composition ayant une granulométrie entre 100 et 400 µm.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et
20 (B) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi
25 les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbée sur une zéolite.

Dans le procédé de slush molding la composition de l'invention se transforme en peau au contact du moule. La réticulation a lieu à une température plus élevée que la température de fusion de (A) lorsqu'elle est faite
30 pendant que la peau est dans le moule comme par exemple dans les trois modes de réalisation cités ci dessus. La réticulation a lieu à une température comprise entre l'ambiante et le point de ramollissement de (A) lorsque cette

réticulation est déclenchée ultérieurement par un processus de diffusion d'humidité à travers la peau comme par exemple dans le deuxième et troisième mode de réalisation si on choisit de laisser l'humidité chasser l'amine de la zéolite après la formation de la peau.

5

[Description détaillée de l'invention]

S'agissant du premier mode de réalisation les copolymères (A) peuvent être des polyéthylènes greffés par un anhydride d'acide carboxylique insaturé ou des copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé qu'on obtient par exemple par polymérisation radicalaire.

L'anhydride d'acide carboxylique insaturé peut être choisi par exemple parmi les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4—méthylènegcyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, et x—méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxylique. On utilise avantageusement l'anhydride maléique. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant tout ou partie de l'anhydride par un acide carboxylique insaturé tel que par exemple l'acide (meth)acrylique.

S'agissant des polyéthylènes sur lesquels on vient greffer l'anhydride d'acide carboxylique insaturé on entend par polyéthylène des homo- ou copolymères.

A titre de comonomères, on peut citer :

- les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone ; à titre d'exemples d'alpha oléfines on peut citer le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 3-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-dodécène, le 1-tétradécène, le 1-hexadécène, le 1-octadécène, le 1—eicocène, le 1-dococène, le 1-tétracocène, le 1-hexacocène, le 1—octacocène, et le 1-triacontène; ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux,

- les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone, des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle,
- les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.
- les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.
- le polyéthylène peut comprendre plusieurs des comonomères précédents.

Avantageusement le polyéthylène qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% (en moles) d'éthylène, sa densité peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm³. Le MFI (indice de viscosité à 190°C, 2,16 kg) est compris avantageusement entre 20 et 1000 g/10 min.

A titre d'exemple de polyéthylènes on peut citer :

- le polyéthylène basse densité (LDPE)
- le polyéthylène haute densité (HDPE)
- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)
- le polyéthylène très basse densité (VLDPE)
- le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, hexène ou octène en présence d'un catalyseur monosite constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.

- les élastomères EPR (éthylène - propylène - rubber)
 - les élastomères EPDM (éthylène - propylène - diène)
 - les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM
 - les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle pouvant contenir
- 5 jusqu'à 60% en poids de (méth)acrylate et de préférence 2 à 40%.

Le greffage est une opération connue en soi.

S'agissant des copolymères de l'éthylène et de l'anhydride d'acide carboxylique insaturé c'est-à-dire ceux dans lesquels l'anhydride d'acide carboxylique insaturé n'est pas greffé il s'agit des copolymères de l'éthylène, de

10 l'anhydride d'acide carboxylique insaturé et éventuellement d'un autre monomère pouvant être choisi parmi les comonomères qu'on a cité plus haut pour les copolymères de l'éthylène destinés à être greffés.

On utilise avantageusement les copolymères éthylène-anhydride maléique et éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique. Ces

15 copolymères comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à 40 % et de préférence 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI est compris entre 20 et 100 (190°C - 2,16 kg). Les (méth)acrylates d'alkyle ont déjà été décrits plus haut. La température de fusion est comprise entre 80 et 120°C.

20 Le copolymère (A) est disponible dans le commerce il est produit par polymérisation radicalaire à une pression pouvant être comprise entre 200 et 2500 bars, il est vendu sous forme de granulés. On peut le mettre en poudre par microgranulation par exemple en utilisant la technique de la coupe sous eau de la société GALA (Virginie, USA) ou par broyage cryogénique.

25 S'agissant de (B), les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, ils peuvent être obtenus par copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé ou par greffage de l'époxyde insaturé sur le polyéthylène. Le greffage peut être effectué en phase solvant ou sur le polyéthylène en fusion en présence d'un peroxyde. Ces techniques de greffage sont connues en elles-

30 mêmes. Quant à la copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, on peut utiliser les procédés dits de polymérisation radicalaire fonctionnant habituellement à des pressions entre 200 et 2 500 bars.

A titre d'exemple d'époxydes insaturés, on peut citer :

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allyl glycidyléther, le vinyle glycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, le (méth)acrylate de glycidyle, et
- 5 - les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidyl carboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endo cis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

S'agissant du greffage le copolymère s'obtient à partir du greffage d'un
10 polyéthylène homo ou copolymère comme décrit pour (A) sauf qu'on greffe un époxyde au lieu d'un anhydride. S'agissant d'une copolymérisation c'est aussi semblable à (A) sauf qu'on utilise un époxyde, il peut aussi y avoir d'autres comonomères comme dans le cas de (A).

Le produit (B) est avantageusement un copolymère
15 éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/époxyde insaturé. Avantageusement il peut contenir jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle, de préférence 5 à 40 % et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé, de préférence 0,1 à 8%.

L'époxyde est avantageusement le (méth)acrylate de glycidyle.

Avantageusement le (méth)acrylate d'alkyle est choisi parmi le
20 (méth)acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle. La quantité de (méth)acrylate d'alkyle est avantageusement de 20 à 35%. Le MFI est avantageusement compris entre 5 et 100 (en g/10 min à 190°C sous 2,16 kg), la température de fusion est comprise entre 60 et 110°C. Ce copolymère peut être obtenu par
25 polymérisation radicalaire des monomères. La mise en poudre s'effectue comme pour (A).

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si la composition comprenait plusieurs polymères (A) et/ou plusieurs polymères (B). (Ceci s'applique à tous les modes de réalisation).

30 S'agissant des proportions de (A) et (B) avantageusement elles sont telles qu'il y ait 0,1 à 1,5 (de préférence 0,2 à 0,6) fonction anhydride par fonction époxyde. Il est avantageux d'utiliser un catalyseur c'est-à-dire un

produit capable d'accélérer la réaction entre les fonctions anhydride et les fonctions époxyde. Ce catalyseur agit dès la fusion de (A) et (B) qui doivent être proches. La proportion de catalyseur est déterminée facilement par l'homme de l'art, ces réactions entre des fonctions anhydrides et époxydes étant connues en elles mêmes. Avantageusement la réticulation est effectuée par chauffage du moule à une température plus élevée que la température de fusion de (A).

Parmi les composés capables d'accélérer la réaction entre la fonction epoxy présente dans (B) et la fonction anhydride présente dans (A) on peut citer notamment :

- 10 - des amines tertiaires telles que la diméthyllaurylamine, la diméthylstéarylamine, la N-butylmorpholine, la N,N-diméthylcyclohexylamine, la benzyldiméthylamine, la pyridine, la diméthylamino-4-pyridine, le méthyl-l-imidazole, la tétraméthyléthylhydrazine, la N,N-diméthylpipérazine, la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-hexanediamine, un mélange d'amines tertiaires ayant de 16 à 18
- 15 carbones et connues sous l'appellation de diméthylsuifamine,
 - des phosphines tertiaires telles que la triphénylphosphine
 - des alkyldithiocarbamates de zinc
 - des acides tels que des polymères comme le Lucalen (terpolymère éthylène/acrylate de butyle/acide acrylique)
- 20 - sels de Magnésium tels que des mélanges de 65 % de sel de stéarate et 35 % de sel de palmitate.

S'agissant du deuxième mode de réalisation de l'invention le polyéthylène fonctionnalisé (A) a déjà été décrit dans le premier mode. (B) est une polyamine adsorbée sur une zéolite, sous l'effet d'une élévation de température la polyamine est desorbée et vient reticuler (A). Il suffit de choisir un couple polyamine-zéolite tel que la desorption ait lieu au moins à la température de fusion de (A). La desorption est aussi provoquée par l'eau ou l'humidité c'est pourquoi il est recommandé d'ajouter à la zéolite chargée de polyamine une autre zéolite capable d'adsorber l'humidité pour éviter la

25 réticulation pendant le stockage. Cette technique de réticulation d'un polymère contenant des groupes anhydride d'acide carboxylique par des zéolites libérant des polyamines sous l'effet de la température ou de l'humidité a été décrite

30

dans le brevet US 5792816 dont le contenu est incorporé dans la présente demande.

A titre d'exemple de polyamine on peut citer : l'éthylènediamine, la propanediamine, la butanediamine, la pentanediamine, l'hexanediamine, les
5 isomères des amines précédentes, la 1,2-diaminocyclohexane, la 1,4-diaminocyclohexane, la diéthylènetriamine, la triéthylènetetramine, la tetraéthylènepentamine, la N-aminoethyl-3-aminopropyltrialkoxysilane, la triaminopropyltrialkoxysilane, la piperazine, l'aminoethylpiperazine, la diaminoethylpiperazine, la xylylènediamine, l'isophoronediamine, la 3,3'-
10 dimethyl-4,4'-diaminocyclohexylmethane, la 1,4-diaminobenzanilide. Une partie de la polyamine peut être remplacée par des polyols ou des aminoalcools tels que par exemple : l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, le butanediol, le neopentylglycol, le cyclohexane-dimethanol, l'hydroquinone-bis-hydroxyl-ether, la triethanolamine, la methyl-
15 diethanolamine, la tripropanolamine, la N,N-di(2-hydroxyethyl)-aniline, l'ethanolamine, la diethanolamine, la propanolamine, la dipropanolamine et la N-hydroxyethyl-aniline. Quant aux zéolites on utilise avantageusement celles ayant des diamètres de pores entre 0,3 et 1,5 nm et de préférence une zéolite choisie parmi les quatres suivantes (on indique le diamètre de pores) :

- 20 0,38 nm désignée sous le type 4A,
- 0,44 nm désignée sous le type 5A,
- 0,8 nm désignée sous le type 10X,
- 0,84 nm désignée sous le type 13X.

Toutes ces zéolites sont disponibles dans une granulométrie de l'ordre de 20 à
25 50 µm. La zéolite peut en plus de la polyamine être chargée avec un catalyseur de la réaction de l'anhydride et de l'amine. On donne ci-dessous différents exemples de températures de désorption :

Zéolite	Amine	Température de desorption °C
4A	Ethylenediamine	175 +/- 5
4A	Ethanolamine	175 +/- 5
13X	Ethylènediamine	130 +/- 5
13X	Ethanolamine	125 +/- 5
13X	Diéthylènetriamine	125 +/- 5
13X	Piperazine	120 +/- 5

Une fois la peau formée la réticulation peut être effectuée par chauffage au delà de la température de fusion de (A) ou ultérieurement, la peau étant
5 sortie du moule, par diffusion de l'humidité ambiante à une température comprise entre l'ambiante et le point de ramollissement de (A).

S'agissant du troisième mode de réalisation de l'invention il est du même genre que le deuxième mode mais on remplace le copolymère de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique par un copolymère de
10 l'éthylène et d'un époxyde, un tel copolymère a déjà été décrit comme polymère (B) dans le premier mode il suffit seulement qu'il ait un MFI d'au moins 20.

La réaction de greffage est mise en oeuvre dans une extrudeuse mono ou double vis alimentée par des polyoléfines dans une trémie d'alimentation,
15 par exemple sous forme de granulés ; dans une première zone de l'extrudeuse, on procède à la fusion des polyoléfines par chauffage et dans une seconde zone, on introduit les réactifs au sein de la masse fondue des polyoléfines.

Les initiateurs radicalaires peuvent être choisis parmi les peroxydes, peracides, peresters, peracétals. On les utilise en général à raison de 0,01 % à
20 0,5 % en masse par rapport aux polyoléfines à greffer.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre aussi des agents anti-mottants tels que la silice Aérosil R972, des agents fluidifiants tels que l'éthylène-bistéaramide, des agents démoulants tels que du stéarate de calcium

ou du stéarate de magnésium et autres ingrédients tels que des résines tackifiantes telles que la résine Régalite R1115.

Elles peuvent aussi comprendre des stabilisants de procédé (= processing stabilizers) tels que Irgafos 168, DDPP, P-EPQ, TNPP, TPP, PS 800, PS 802, antioxydants tels que Irganox 1010, 245, 259, 565, 1035, 1076, 1098, 1135, 1141, 1330, 1425, 3052, 3114, 5057, M1024, des mélanges des antioxydants et stabilisants de procédé tels que Irganox B225, des anti UV tels que la gamme de Tinuvin et Chimassorb de CIBA.

Elles peuvent aussi comprendre des charges et des pigments de coloration tel que noir de carbone et le TiO_2 .

Elles peuvent aussi comprendre des agents désodorisants tels que le charbon actif : par exemple 3S, CXV (CECA), acide undécylénique, undécylénate d'éthyle, undécylénate de calcium, undécylénate de zinc, de la cyclodextrine, des zéolites tels que Flavith et des parfums.

La peau ayant été formée par fusion du mélange de poudres (A)+(B) sur le moule chaud on élimine l'excès de poudre non fondue, puis on peut poursuivre ou déclencher la réticulation en la plaçant dans un four à une température comprise entre 200 et 350° C pendant un temps compris entre 10 s et 10mn. La peau est ensuite séparée du moule après refroidissement. On peut aussi dans les deuxième et troisième mode de réalisation retirer la peau du moule puis reticuler à l'humidité.

Les compositions de l'invention permettent d'obtenir des peaux ayant un toucher très doux, une dureté inférieure à 90 shore A sans usage de plastifiants liquides et ne présentant pas de fluage à chaud. Avantageusement ces peaux ont les caractéristiques suivantes :

- l'épaisseur est comprise entre 0,6 et 1,1 mm
- la résistance à la rupture (RR) est d'au moins 5 MPa
- l'allongement à la rupture (AR) est d'au moins 300%
- le vieillissement après 500 h à 100°C exprimé par la variation d'allongement est d'au plus 40 %
- le vieillissement après 250 h à 120°C exprimé par la variation d'allongement à la rupture est d'au plus 50 %

- le vieillissement après 250 h à 120°C exprimé par la variation de la contrainte à la rupture est d'au plus 10 %
 - l'allongement après fluage à 140°C sous une charge de 0,5 bar est au plus de 30%
- 5 - Fogging DIN 75201 (3 h à 100°C) : aucun dépôt (mesure de la migration de phtalates).
- Rayure par abrasion et résistance à l'usure par abrasion après 30 min conforme avec les normes.
 - Brillance conforme avec les normes.
- 10 - Tenue chaleur (22 h à 100°C) : conforme avec les normes.

[Exemples]

15 Sauf indication contraire les compositions des produits (% d'acrylate etc..) et les compositions des poudres de l'invention sont en poids.

On a utilisé les produits suivants :

- LOTADER® 8900** copolymère éthylène/ acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle (GMA) à 28 % d'acrylate et 7,8 % de GMA et MFI 6
- 20 **LOTADER® 6600** copolymère éthylène/acrylate d'éthyle/anhydride maléique (MAH) à 27,5 % d'acrylate et 2,9 % de MAH et MFI 40
- LOTADER® 7500** copolymère éthylène/acrylate d'éthyle/anhydride maléique (MAH) à 20,0 % d'acrylate et 3,0 % de MAH et MFI 70
- LOTADER® AX 8999** copolymère éthylène/ acrylate de butyle/méthacrylate de glycidyle (GMA) à 28 % d'acrylate et 1 % de GMA et MFI 70
- 25 **XX 1275** catalyseur, dimethylsuifamine (DMS) sous forme de mélange maitre à 3 % dans un copolymère éthylène/acrylate de butyle/MAH à 32 % d'acrylate et 3 % de MAH et MFI 7
- LUCALEN A3110M** copolymère éthylène/acrylate de butyle/acide acrylique à 8 % d'acrylate et 4 % d'acide acrylique et MFI 6-8 (190° 2.16 kg)
- 30 **IRGANOX B 225 1** : 1 Irganox 1010/Irgafos 168
- RESINE** tackifiante REGALITE R1125
- MM** noir de carbone

STEARATE DE MAGNESIUM : mélanges de 65 % de sel de stéarate et 25 % de sel de palmitate

AEROSIL R972 (Degussa)

CHARBON ACTIF 3S et CXV (CECA).

5 Les différents constituants ci-dessus ont été réduits en poudre de granulométrie 200 µm par broyage cryogénique.

Les différentes compositions de l'invention ont été préparées par mélange des constituants dans un mélangeur à poudre. On a réalisé des peaux par la technique de slush molding. Le moule a été porté à une
10 température de 250°C dans un four. On a ensuite recouvert le moule sorti du four par un excès de poudre de la composition utilisée. Après environ 10 s, la poudre non fondue est éliminée par retournement du moule. On porte ensuite à nouveau le moule dans le four à 250°C pendant 3 mn. Le moule est ensuite refroidi dans l'eau froide . La peau est ensuite dégagée du moule. Les
15 compositions et les propriétés sont rassemblées sur le tableau 1 suivant.

Exemples 5 et 6

L'exemple 5 est une peau noire et l'exemple 6 est une peau grise. Ces exemples possèdent de meilleures performances que les exemples 1 et 4 en
20 terme d'abrasion, propriétés mécaniques, toxicité (pas de diméthylsulfamine), une meilleure tenue au vieillissement thermique (antioxydants) et moins d'odeur (charbon actif).

La fabrication de la poudre se décompose en différentes étapes. Cette fabrication est identique pour toutes les formules.

25 1. Compoundage de la formulation sur base Lotader 8900 (=A) et Lotader 7500 (=B) (exemple 5).

Les formules A suivantes ont été compoundées sur extrudeuse double vis LEISTRITZ avec dégazage à une température de 160°C et les formules B ont été compoundées sur extrudeuse double vis LEISTRITZ avec dégazage à une
30 température de 180°C.

13

Exemple 5 (noir)	Formule A (en partie)	Formule B (en partie)
Lotader 8900	96,0	-
Lotader 7500	-	68
Résine Régalite R1125	2,0	2,0
Irgafos 168	0,4	0,4
Irganox 1010	1,0	1,0
MM noir de carbone	1,0	1,0
Lucalen M 3110	-	28,0
Charbon actif 3S	1,0	1,0
Charbon actif CXV	1,0	1,0

2. Dry blend des granulés des 2 composants dans les proportions définies

Les granulés A et B ont été mélangés en dry blend suivant le rapport massique A / B = 1.575.

5 3. Fabrication de la poudre par broyage cryogénique et additivation

Les formules ont ensuite été broyées cryogéniquement en poudre de granulométrie 200 µm, puis additivées au mélangeur rapide par 2 % de stéarate de magnésium et 0.6 % de silice AEROSIL.

4. Slush molding

10 Le moule a été traité à 100°C avec un agent de démoulage et cuit à 120°C pendant 20 min. (Chem-Trend S.A. Mono Coat MC-708A) et a été porté à une température de 250-300°C dans un four. On a ensuite recouvert le moule sorti du four par un excès de poudre de la composition utilisée. Après environ 10 s, la poudre non fondue est éliminée par retournement du moule. On porte ensuite
15 à nouveau le moule dans le four à 250-300°C pendant 1-5 mn. Le moule est ensuite refroidi dans l'eau froide. La peau est ensuite dégagée du moule.

Les compositions et propriétés de formules d'exemples 5 et 6 sont les suivantes :

Compound	Exemple 5 (noir) (en partie)	Exemple 6 (gris) (en partie)
Lotader 8900	55,7	54,6
Lotader 7500	26,3	26,3
Lucalen M 3110	10,8	10,1
Irganox 1010	1	-
Irgafos 168	0,4	-
Irganox B225	-	1
Résine Régalite R1125	2	2
TiO ₂		2,9
Charbon actif 3S	1,0	1,0
Charbon actif CXV	1,0	1,0
MM noir de carbone	1	0,3
<u>Addition par dry blend</u>		
Stéarate de magnésium	2	2
Aérosil R 972	0,6	0,6
<u>Propriétés</u>		
Contrainte à la rupture (MPa)	>6	>6
Allongement à la rupture (%)	>300	>300
Fluage 0.5 b (mn) 140°C	>30	>30
Variation d'allongement à la rupture après vieillissement (250 h à 120°C) (%)	<50	<50
Variation de la contrainte à la rupture après vieillissement (250 h à 120°C) (%)	<10	<10
Fogging DIN 75201 (3 h à 100°C)	Aucun dépôt	aucun dépôt

TABLEAU 1

	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6
Lotader 8900	34.8		34.8	24.4	28.4	17.4
Lotader 6600	63.2	18.8	63.2	49.9	51.6	41
Lotader AX 8999		79.2		23.7		39.6
XX 1275	2	2	2	2		
Pertes en g test TABER	0.0075/0.018				0.0196	
Pertes moyennes en g test TABER	4.6					
Ecart type des pertes	4.0					
Tenue au fluage à 120°C sans charge avec 3 min en post lissage à 250°C			Tient 30 min	Tient 30 min		Tient 30 min

REVENDICATIONS

- 1 composition réticulable de poudre de polyoléfine fonctionnalisée comprenant :
- 5 une polyoléfine fonctionnalisée (A) ayant un MFI d'au moins 20 (190°C 2,16 kg) contenant une fonction anhydride et/ou époxy ;
un produit (B) ayant pour fonction de réticuler (A),
la composition ayant une granulométrie entre 100 et 400 µm.
- 10 2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé.
- 15 3 Composition selon la revendication 2 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique, ces copolymères comprenant de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle.
- 20 4 Composition selon la revendication 2 ou 3 dans laquelle le produit (B) est avantageusement un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/époxyde insaturé qui peut contenir jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé.
- 25 5 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.
- 30 6 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.

7 Procédé de fabrication d'un objet moulé par slush molding comprenant la fusion d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, puis la réticulation de celle-ci.