

(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  
28 novembre 2002 (28.11.2002)

PCT

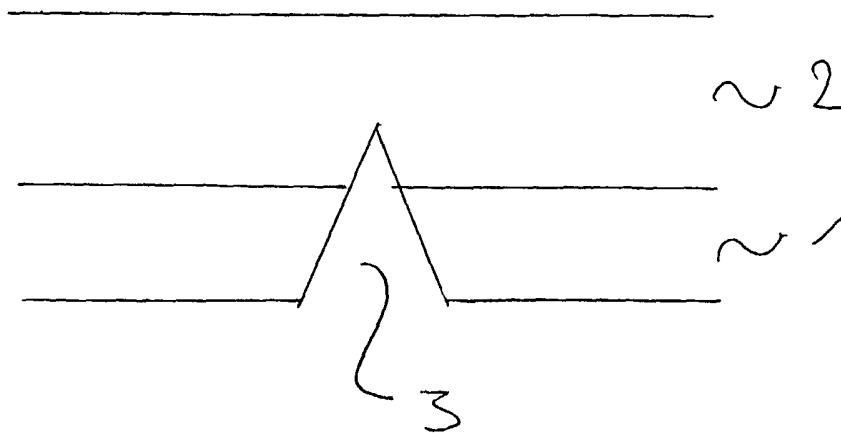
(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/094610 A2

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **B60R**
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR02/01702
- (22) Date de dépôt international : 21 mai 2002 (21.05.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
01/06734 22 mai 2001 (22.05.2001) FR  
01/06735 22 mai 2001 (22.05.2001) 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) : **DAL-ZOTTO, Anne** [FR/FR]; 5, rue Tournebonneau, F-51100 Reims (FR). **SIMMONET, Geoffroy** [FR/FR]; 31, rue Jean-Jacques Rousseau, F-51100 Reims (FR). **BEIS, Dominique** [FR/FR]; 27, rue de la Libération, F-51360 Prunay (FR).
- (74) Mandataires : **POCHART, François** etc.; Cabinet Hirsch-Pochart, 34, rue de Bassano, F-75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, 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, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: COMPOSITE SKIN FOR INSTRUMENT PANEL AND OTHER PARTS OF VEHICLE PASSENGER COMPARTMENT, METHOD FOR MAKING SAME AND COMPOSITION USED FOR PREPARING SAME AND METHOD FOR PRODUCING IT

(54) Titre : PEAU COMPOSITE POUR PLANCHES DE BORD ET AUTRES PARTIES DE L'HABITACLE DE VEHICULE, SON PROCEDE DE FABRICATION ET COMPOSITION UTILE POUR SA PREPARATION ET SON PROCEDE DE FABRICATION



(57) Abstract: The invention concerns a composite skin for part of a passenger compartment housing an incorporated airbag comprising a ductile layer and a fragile layer. Said skin is useful for instrument panels and/or door panels. The invention also concerns a method for preparing said inventive composite skin, by double slush moulding. The invention further concerns a composition useful for making a ductile layer and a method for preparing such a composition.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une peau composite pour partie d'habitacle pour airbag intégré comprenant une couche ductile et une couche fragile. Cette peau est utile pour les planches de bord et/ou panneaux de porte. L'invention a aussi pour objet un procédé de préparation d'une peau selon l'invention, par double écoulement de poudre sur moule chaud. L'invention a encore pour objet une composition utile pour la fabrication de la couche ductile et un procédé de préparation d'une telle composition.



WO 02/094610 A2



SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

**(84) États désignés (régional) :** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (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, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

**Publiée :**

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

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

5        PEAU COMPOSITE POUR PLANCHES DE BORD ET AUTRES PARTIES  
      DE L'HABITACLE DE VEHICULE, SON PROCEDE DE FABRICATION  
      ET COMPOSITION UTILE POUR SA PREPARATION ET SON PROCEDE  
          DE FABRICATION

10

[Domaine technique de l'invention]

      L'invention a pour objet une nouvelle peau composite pour les parties d'habitacle des véhicules destinées plus  
15 particulièrement à être équipées d'airbags intégrés (appelés aussi airbags invisibles). L'invention s'applique en particulier aux planches de bord et aux intérieurs de porte (ou panneaux de porte). L'invention a aussi pour objet un procédé de fabrication de cette peau, plus  
20 particulièrement par (double) slush-molding. Enfin, l'invention a aussi pour objet une composition utile pour la préparation de ladite peau.

[Art antérieur et problème technique]

25        On connaît les tableaux de bord de véhicule automobile. Les peaux de ceux-ci sont classiquement fabriquées par la technique de moulage par écoulement de poudre sur moule chaud (technique qui comprend le rotomoulage et le slush-molding).

30

      Ces tableaux de bord comprennent en général une "peau" externe (monocouche) qui donne l'aspect extérieur. Ils reçoivent désormais souvent des airbags intégrés, qui ont classiquement des temps d'ouverture très courts. Le tableau  
35 de bord présente aussi classiquement des entailles (côté intérieur). Lors de l'ouverture de l'airbag, la peau du tableau de bord ne doit pas générer de projection de particules dans l'habitacle, notamment à basse température

(-35°C). A des températures plus élevées, par exemple 80°C, cette peau doit se rompre rapidement sans trop de déformation, car de telles déformations peuvent gêner le déploiement de l'airbag. Ces problèmes sont de même  
5 rencontrés pour les parties d'habitacle dans lesquelles des airbags sont insérés, par exemple les montants latéraux, les faces arrière des sièges passagers avant, les portières, etc. Le problème est donc commun à toutes les parties d'habitacle recevant un airbag intégré (donc  
10 sensiblement invisible par les passagers et le conducteur).

Les peaux standards sont déjà en PVC plastifiés, donc pour améliorer la tenue à basse température, on augmente ce taux de plastifiant. Ceci se traduit par des problèmes de  
15 fluage trop important à 80°C. Cela conduit aussi à des formules plus chères et une productivité plus faible (cycles plus longs et rebuts de production assez élevés).

Dans la production des pièces pour véhicules notamment  
20 terrestres, se pose aussi le problème du recyclage, tant pour les refus de production que pour les déchets issus des véhicules en fin de vie (VHU, conformément à la directive européenne VHU d'octobre 2000). Ce problème de recyclage est encore plus aigu lorsqu'on souhaite un recyclage dans  
25 la même application, i.e. un recyclage isofonction.

L'invention permet de résoudre un ou deux des problèmes identifiés ci-dessus. Selon un mode de réalisation, l'invention fournit une solution globale  
30 permettant à la fois le recyclage isofonction et le comportement recherché pour la peau de -35 à 80°C.

[Résumé de l'invention]

L'invention fournit donc une peau composite pour  
35 parties d'habitacle pour airbag intégré comprenant une couche ductile et une couche fragile.

Selon un mode de réalisation, la couche ductile est la couche intérieure et la couche fragile est la couche extérieure.

5 Selon un mode de réalisation, la couche ductile est la couche extérieure et la couche fragile est la couche intérieure.

Ces parties peuvent comprendre des planches de bord et/ou des panneaux de porte.

10

Typiquement, la couche fragile présente une rupture fragile à  $-35^{\circ}\text{C}$  tandis que la couche ductile présente une rupture ductile à cette température.

15 Selon un mode de réalisation, la couche ductile a une température de fragilité inférieure à  $-35^{\circ}\text{C}$ , de préférence entre  $-60^{\circ}\text{C}$  et  $-40^{\circ}\text{C}$ .

Selon un mode de réalisation, la couche fragile a une température de fragilité supérieure à  $-35^{\circ}\text{C}$ , de préférence entre  $-30^{\circ}\text{C}$  et  $-20^{\circ}\text{C}$ .

20 Selon un mode de réalisation, la couche ductile et/ou fragile présente une épaisseur comprise entre 0.4 et 1.2mm, de préférence entre 0.5 et 0.9mm.

Selon un mode de réalisation, la couche ductile et/ou fragile est à base de polyoléfine thermoplastique.

25 Selon un mode de réalisation, la couche ductile et/ou fragile est à base de PVC plastifié.

Selon une variante de l'invention, cette couche ductile est à base d'une composition de PVC plastifié, autre objet de l'invention.

30

L'invention fournit donc aussi une composition, notamment destinée à être utilisée comme couche ductile selon l'invention, ladite composition comprenant jusqu'à 98% en poids de source de PVC plastifié et au moins 2% en poids d'au moins un polymère compatible ayant de bonnes propriétés à froid, de préférence jusqu'à 95% et 5%, respectivement.

35

Selon un mode de réalisation, la composition comprend, en poids:

- de 50 à 98%, de préférence de 70 à 90%, de source de PVC plastifié, cette source de PVC ayant une composition PVC de recyclage/PVC vierge variable de 100/0 à 0/100; et
- de 2 à 50%, de préférence de 30 à 10%, d'au moins un polymère compatible.

Selon un mode de réalisation, la composition comprend de 70 à 98% en poids de PVC de recyclage et de 30% à 2% en poids d'au moins un polymère compatible ayant de bonnes propriétés à froid.

Selon un mode de réalisation, la composition comprend de 10 à 50% en poids de PVC de recyclage, de 30 à 85% de PVC vierge et de 30% à 5% en poids d'au moins un polymère compatible ayant de bonnes propriétés à froid.

Selon un mode de réalisation, la composition comprend, en poids:

- 30 à 40% de PVC de recyclage;
- 10 à 20% d'au moins un polymère compatible;
- 40 à 60% de PVC vierge, ce PVC vierge contenant du PVC de Kwert 50 à 80, de préférence 55 à 75, en association avec des plastifiants, selon un ratio pondéral PVC/plastifiant de 70/30 à 40/60.

Selon un mode de réalisation, le polymère ayant de bonnes propriétés à froid présente une température de transition vitreuse  $T_g$  inférieure à  $-30^{\circ}\text{C}$ , de préférence inférieure à  $-40^{\circ}\text{C}$ .

Selon un mode de réalisation, le polymère ayant de bonnes propriétés à froid est un élastomère.

Selon un mode de réalisation, le polymère ayant de bonnes propriétés à froid est choisi parmi:

- (i) polyuréthane thermoplastique;
- (ii) polyétherester thermoplastique;
- (iii) polyétherblockamide;
- (iv) polymère éthylène/monomère vinylique, fonctionnalisé ou non;

- (v) polymère éthylène/(meth)acrylate  
d'alkyle ou acide (méth)acrylique,  
fonctionnalisé ou non;
- 5 (vi) terpolymère éthylène/monomère  
vinylique/(meth)acrylate d'alkyle,  
fonctionnalisé ou non;
- (vii) terpolymère éthylène/ monomère  
vinylique/carbonyle;
- 10 (viii) terpolymère éthylène/(meth)acrylate  
d'alkyle/carbonyle;
- (ix) polymère core-shell type MBS;
- (x) terpolymère blocs SBM;
- (xi) polyéthylène chloré ou chlorosulfoné;
- (xii) PVDF;
- 15 (xiii) élastomère processable à l'état  
fondu.

L'invention fournit aussi un véhicule comprenant une  
partie d'habitacle selon l'invention.

20 L'invention a aussi pour objet un procédé de  
préparation d'une peau pour partie d'habitacle selon  
l'invention, par double écoulement de poudre sur moule  
chaud.

L'invention a aussi pour objet un procédé de  
25 préparation d'une composition selon l'invention.

[Brève description des figures]

L'invention est maintenant décrite plus en détails  
dans la description qui suit et en référence aux dessins  
30 annexés, dans lesquels:

la figure 1 représente une vus en coupe de la peau  
selon l'invention.

[Description détaillée de l'invention]

35 L'invention repose sur le principe de la dualité  
rupture ductile/rupture fragile. On rappelle que la rupture  
fragile est une rupture après faible déformation et avec  
forte fragmentation, tandis que la rupture ductile est une

rupture après forte déformation et sans fragmentation. La fragilité est mesurée par la température de fragilité, conformément à la norme ASTM D746.

5 Dans la figure, la peau comprend une couche intérieure ductile (1) et une couche extérieure fragile (2). La couche extérieure est celle se trouvant côté habitacle du véhicule. Une entaille (3) ou pré-découpe est en général présente; cette entaille en général atteint la couche  
10 fragile.

Le fonctionnement de la peau est le suivant:

- à des températures basses (typiquement  $-35^{\circ}\text{C}$ ), lors de l'explosion de l'airbag la couche fragile va se rompre et va rester "collée" sur la couche  
15 ductile encore souple et déformable. En général, plus la découpe est profonde, moins il faut d'énergie pour rompre la peau fragile. Dans ce cas, il y a en général moins de risques de désolidarisation des deux couches. Ces couches  
20 sont susceptibles d'être adaptées en composition pour que la rupture soit une rupture cohésive ou adhésive; et
- à des températures élevées (typiquement  $80^{\circ}\text{C}$ ), seule la couche extérieure est concernée, ce qui  
25 ne pose aucun problème, cette couche se comportant de façon classique à savoir rupture immédiate évitant ainsi une déformation de la peau (et donc des défauts de déploiement de l'airbag).

30 Selon un autre mode de réalisation, les couches fragile et ductile sont inversées. La pré-découpe peut être absente ou présente, dans l'une des couches seulement ou éventuellement les deux (partiellement dans l'une).

### 35 Couche fragile.

Cette couche fragile correspond sensiblement à la peau standard utilisée actuellement. Typiquement, la température de fragilité, telle que mesurée conformément à la norme

ASTM D746, est supérieure à  $-35^{\circ}\text{C}$ , classiquement entre  $-30^{\circ}\text{C}$  et  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Cette couche comprend un polymère adapté à l'usage comme peau. On peut citer les thermoplastiques polyoléfiniques (par exemple polypropylène fluide additivé avec des élastomères), ainsi que des polyoléfines réticulables (par exemple polyéthylène greffé silane). On peut aussi citer le polyuréthane thermoplastique et le PVC plastifié.

Le PVC susceptible d'être utilisé est classique; il peut être fabriqué notamment en masse ou en suspension ou en émulsion. Sa valeur Kwert (ci-après Kw) est comprise généralement entre 50 et 80, de préférence entre 55 et 75.

Le PVC est aussi classiquement mélangé avec des agents plastifiants, tels que trimellitate et phtalate d'alcools typiquement en C8 à C13, notamment C8 à C11. Leur quantité varie en fonction de la dureté finale recherchée, des qualités de surface, du Kwert du PVC, etc. On peut utiliser par exemple, en poids, de 30 à 60% de plastifiant.

Les autres additifs susceptibles d'être utilisés dans cette couche sont décrits dans la littérature, comme par exemple dans le document FR-A-2746807.

Cette couche fragile pourra être durcie (dureté Shore A), par rapport aux compositions pour peaux monocouches classiques, afin d'améliorer les résistances à l'abrasion et à la rayure. Il est aussi possible de réduire le Kwert de la résine base, afin d'optimiser le temps de production des peaux.

### 30 Couche ductile.

Cette couche joue le rôle de collant à basse température: elle présente typiquement une rupture ductile à  $-35^{\circ}\text{C}$  afin de maintenir les fragments générés lors de la rupture fragile de la couche fragile. De préférence, elle peut contenir du PVC de recyclage. A température élevée, elle est très fluidifiée, ce qui n'interfère plus avec la rupture de la couche fragile. Typiquement, la température de fragilité, telle que mesurée conformément à la norme

ASTM D746, est inférieure à  $-35^{\circ}\text{C}$ , classiquement entre  $-60^{\circ}\text{C}$  et  $-40^{\circ}\text{C}$ .

Cette couche ductile peut comprendre une couche d'adhésif, par exemple colle, vernis ou hot-melt ayant des propriétés à froid.

Cette couche ductile peut aussi être à base du même polymère que celui formant la couche fragile.

A titre d'exemple, la couche ductile peut comprendre du PVC et des plastifiants, ces derniers étant présents en des quantités supérieures à celles utilisées pour la couche fragile.

Selon un mode de réalisation préféré, la couche ductile comprend du PVC de recyclage, qui peut provenir notamment du recyclage de tableaux de bord, et autres parties pour habitacle, etc. Ce terme de "PVC de recyclage" vise les déchets de composition à base de PVC utilisée pour la fabrication des tableaux de bord et autres parties d'habitacle telles que panneaux de porte. Les additifs classiques y sont présents, ainsi que les plastifiants. Il est similaire au terme "PVC recyclé".

La couche ductile peut aussi comprendre du PVC vierge seulement (ce PVC vierge pouvant contenir une proportion importante de plastifiant).

La couche ductile pourra aussi contenir à la fois du PVC de recyclage et du PVC vierge.

En association avec ce PVC, on utilise un composé qui permet l'obtention des propriétés à froid. Ce composé peut être le plastifiant classique, utilisé en des quantités plus importantes (que dans la couche fragile) afin de conférer les propriétés à  $-35^{\circ}\text{C}$ .

En association avec ce PVC, on utilise de préférence au moins un polymère "allié", qui est compatible et présente de bonnes propriétés à froid, susceptible de conférer une fragilité appropriée. Ce polymère allié présente avantageusement une transition vitreuse  $T_g$  inférieure à  $-30^{\circ}\text{C}$ , de préférence inférieure à  $-40^{\circ}\text{C}$ .

La couche ductile peut donc comprendre, en poids:

- de 50 à 98% de source de PVC plastifié, de préférence 70 à 90%, cette source de PVC ayant une composition PVC de recyclage/PVC vierge variable de 100/0 à 0/100;
- de 2 à 50% d'au moins un polymère allié (polymère compatible ayant de bonnes propriétés à froid), de préférence 30 à 10%.

Une formulation typique de couche ductile est la suivante:

- 30 à 40% de PVC de recyclage;
- 10 à 20% de polymère allié;
- 40 à 60% de PVC vierge, ce PVC vierge contenant du PVC de Kwert 55 à 80, de préférence 55 à 75, en association avec des plastifiants, selon un ratio pondéral PVC/plastifiant de 70/30 à 40/60.

On peut utiliser de nombreux polymères alliés. A titre d'exemple, on peut utiliser des élastomères, notamment thermoplastiques.

A titre de polymère allié, on peut citer les polymères suivants:

- (i) polyuréthane thermoplastique;
- (ii) polyétherester thermoplastique;
- (iii) polyétherblockamide;
- (iv) polymère éthylène/monomère vinylique, fonctionnalisé ou non;
- (v) polymère éthylène/(meth)acrylate d'alkyle ou acide (méth)acrylique, fonctionnalisé ou non;
- (vi) terpolymère éthylène/monomère vinylique/(meth)acrylate d'alkyle, fonctionnalisé ou non;
- (vii) terpolymère éthylène/monomère vinylique/carbonylé;
- (viii) terpolymère éthylène/(meth)acrylate d'alkyle/carbonylé;
- (ix) polymère core-shell type MBS;
- (x) terpolymère blocs SBM;

- (xi) polyéthylène chloré ou chlorosulfoné;
- (xii) PVDF;
- (xiii) élastomère processable à l'état fondu.

5

Le polyuréthane thermoplastique (i) peut notamment contenir des séquences ou blocs qui sont des segments souples. Par ce terme "segment souple", on entend par exemple des blocs polyéthers ou polyesterdiols.

10 On peut citer les TPU suivants:

- polyuréthaneéther, par exemple comprenant des séquences polyéther à extrémités hydroxy liées à des diisocyanates par des fonctions uréthannes;
- polyuréthaneester, par exemple comprenant des séquences polyester à extrémités hydroxy liées à des diisocyanates par des fonctions uréthannes;
- polyuréthaneétherester, par exemple comprenant des séquences polyester et des séquences polyéther à extrémités hydroxy, ces séquences étant liées à des restes diisocyanates par des fonctions uréthanne. On peut aussi avoir des chaînes polyétherpolyester à extrémités hydroxy liées à des diisocyanates par des fonctions uréthannes.

25 Un exemple de TPU est Estane® de Goodrich, ainsi que Elastollan® de BASF et Desmopan® de Bayer.

Le polyétherester thermoplastique (ii) peut par exemple comprendre des séquences polyéther à extrémités hydroxy liées à des séquences polyester à extrémités acides, cette structure pouvant aussi comprendre des diols (par exemple butanediol-1,4).

Un exemple d'un tel polyétherester est Hytrel® de Dupont.

35

Le polyétherblockamide (iii) est un copolymère à blocs polyamide et à blocs polyéther.

Ces polymères à blocs copolyamides et blocs polyéthers résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres:

- 5 (1) Séquences polyamides à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylenes à bouts de chaînes dicarboxyliques;
- (2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences  
10 polyoxyalkylenes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylene alpha-omega dihydroxylées aliphatique appelées polyétherdiols;
- 15 (3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes  
20 dicarboxyliques proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes diamines proviennent par exemple de la condensation de précurseurs  
25 de polyamides en présence d'une diamine limiteur de chaîne.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire.

Un exemple d'un tel polyétheramide est Pebax® de  
30 Atofina ainsi que Vestamid® PEBA de Hüls.

Le copolymère (iv) est à base d'éthylène et d'un monomère vinylique de la famille de l'acétate de vinyle, ce monomère représentant en général de 5 à 40% en poids du  
35 copolymère.

Le copolymère (v) est à base d'éthylène et de (méth)acrylate d'alkyle, qui représente en général de 5 à 40% en poids du copolymère.

Le monomère (méth)acrylate d'alkyle peut avoir jusqu'à  
5 24 et de préférence 10 atomes de carbone et peut être linéaire, ramifié ou cyclique. A titre d'illustration du (méth)acrylate d'alkyle, on peut citer notamment l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de  
10 méthyle, le méthacrylate d'éthyle. Parmi ces (méth)acrylates, on préfère l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle et le méthacrylate de méthyle.

Alternativement, il est à base d'éthylène et d'acide (méth)acrylique, qui représente en général jusqu'à 10% en  
15 moles. Les fonctions acides peuvent être en tout ou en partie neutralisées par un cation (notamment métallique).

Le copolymère (vi) est à base d'éthylène et des deux comonomères décrits ci-dessus, ceux-ci étant présents dans  
20 les mêmes proportions générales.

Les enseignements donnés en regard des polymères (iv) et (v) s'appliquent ici *mutatis mutandis*.

Les polymères (iv), (v) et (vi) peuvent éventuellement  
25 être fonctionnalisés. Comme exemple de fonction, on peut citer les anhydrides, les époxydes, les isocyanates, les isoxazones, etc.

L'anhydride d'acide carboxylique insaturé peut être choisi par exemple parmi les anhydrides maléique,  
30 itaconique, citraconique, allylsuccinique, etc.

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  
35 (méth)acrylate de glycidyle, et
- les esters et éthers de glycidyle alicycliques.

Ces fonctionnalités peuvent être apportées par greffage ou co- ou ter-polymérisation, selon des procédés connus.

5 Le terpolymère (vi) est à base d'éthylène et de monomère vinylique, comme ci-dessus pour (iv), et d'un termonomère qui est le groupe carbonyle. Les mêmes enseignements que pour la polymère (iv) s'appliquent ici. Un exemple est le terpolymère E/VA/CO. Ces polymères sont  
10 notamment vendus par DuPont sous la marque Elvaloy®.

Le terpolymère (vii) est à base d'éthylène et de (méth)acrylate d'alkyle, monomère vinylique, comme ci-dessus pour (v), et d'un termonomère qui est le groupe  
15 carbonyle. Les mêmes enseignements que pour la polymère (v) s'appliquent ici. Un exemple est le terpolymère E/nBA/CO. Ces polymères sont notamment vendus par DuPont sous la marque Elvaloy®.

20 Des exemples de tels polymères (iv), (v) et (vi), fonctionnalisés ou non sont les produits suivants: Elvaloy® de DuPont, et les Lotryl®, Lotader®, Evatane® et Orevac® de Atofina.

25 Le polymère (ix) type MBS est un polymère à structure "core-shell" classique, utilisé comme modifiant choc. Il est obtenu classiquement par polymérisation du monomère acrylique sur une suspension ou latex d'un copolymère butadiène/styrène. Ces produits sont connus; un exemple est  
30 le produit Metablend® de Atofina.

De façon générale, tous les modifiants chocs de PVC ayant de bonnes propriétés à froid sont aussi susceptibles d'être utilisés dans l'invention.

35 Le terpolymère blocs (x) SBM contient un premier bloc de type acrylique, un second bloc de type diénique et un troisième bloc de type styrénique, ces blocs étant obtenus notamment par synthèse anionique (sur un premier monomère

qui est styrénique, puis avec un bloc diénique pour finir par un bloc acrylique).

Le premier bloc est avantageusement choisi parmi les homo- et copolymères de (méth)acrylate d'alkyle et par exemple de méthacrylate de méthyle (PMMA) et/ou d'acrylate de méthyle ou d'éthyle et éventuellement acétate de vinyle.

Le second bloc est avantageusement un poly(diènes) notamment poly(butadiène) (PB), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, partiellement ou totalement hydrogénés.

Le troisième bloc C est avantageusement choisi parmi les homopolymères ou les copolymères du styrène (PS) ou de l' $\alpha$ -méthylstyrène.

De préférence, le tribloc SBM est un PMMA/PB/PS, avec des proportions par exemple de 30-50/30-50/20-40, et/ou une masse moléculaire Mn pour le PS des 20000 à 50000. Ce SBM préféré est utilisé dans les exemples

Le polyéthylène chloré ou chlorosulfoné (xi) est classique.

Un exemple de ces polyéthylènes chloré ou chlorosulfoné sont Tyrin® de DuPont et Hypalon® de DuPont-Dow, respectivement.

Le polyvinylidène difluorure PVDF (xii) est lui aussi très classique. Des copolymères sont aussi possible, avec d'autres monomères (per)fluorés.

L'élastomère processable à l'état fondu (xiii), aussi dénommé Melt Processable Rubber, est par exemple le produit Alcryn® de APA.

Des mélanges sont aussi possibles, entre polymère de même nature ou de natures différentes.

Les mêmes additifs que décrits en regard de la couche fragile peuvent être utilisés dans cette couche ductile, si nécessaire. En ce qui concerne les plastifiants, on peut en

ajouter plus ou moins que dans la couche fragile. On peut n'utiliser que le phtalate. On utilisera éventuellement des modifiants de viscosité de type copolymère acétate de vinyle/chlorure de vinyle, afin d'augmenter la vitesse de gélification. Un tel copolymère favorise aussi l'adhérence entre les couches.

La couche ductile pourra être expansible, si on le souhaite. On pourra ajouter des additifs de processabilité type PMMA pour réguler la cellularisation.

Cette couche ductile présente en outre l'avantage que sa composition est simplifiée, puisque les colorants et stabilisants UV, ainsi que l'agent de démoulage notamment sont superflus.

Cette couche pourra le cas échéant être stabilisée avec des stabilisants Ca/Zn (donc "ordinaires") et/ou être enrichie en anti-amine pour servir de barrière pour la couche fragile.

Le taux de recyclage peut varier dans une très large mesure (on adapte facilement le taux de polymère allié), ce qui confère une très grande souplesse. D'autre part, la présence dans la composition de la couche ductile d'impuretés type support (PP, ABS, PC, etc.) n'est pas gênante, car en sous-couche des imperfections sont acceptables (car invisibles).

25

#### Composition de PVC selon l'invention.

L'invention a aussi pour objet la composition de PVC qui est utilisée pour la fabrication de la couche ductile. Cette composition, qui permet un recyclage, notamment isofonction du PVC, peut être utilisée dans d'autres applications que les parties d'habitacle pour airbag intégré.

Les caractéristiques décrites ci-dessus dans la section "couche ductile" s'appliquent à la composition *mutatis mutandis*.

35

Procédé de fabrication.

Le procédé de fabrication est de préférence le procédé dit "double slush molding". Ce procédé est généralement connu, et ne se différencie du procédé classique "slush-  
5 molding" que par l'adjonction d'un bac à poudre supplémentaire.

La couche extérieure est formée en premier, classiquement, puis la poudre de la couche intérieure est introduite. A des fins d'optimisation de procédé, on peut  
10 ajuster la finesse de la poudre et le MFI final, afin d'obtenir une composition qui gélifie rapidement (afin notamment de réduire les temps de cycle). Notamment, on préférera des compositions de couche ductile ayant des MFI élevés (210°C, 2.16kg), par exemple supérieurs à 40g/10min,  
15 notamment supérieurs à 60g/10min. On pourra aussi, comme indiqué ci-dessus, incorporer des additifs prévus à cet effet.

La fabrication de poudre est classique; on peut citer le broyage cryogénique (éventuellement précédé d'une étape  
20 de granulation) et la technique de microgranulation (procédé dit Gala®).

Les dimensions des poudres sont par exemple D50<1mm, par exemple D50<700µm, de préférence D50<500µm et  
avantageusement une D50 d'environ 300µm.

25 Les températures de mise en œuvre sont elles aussi classiques, en fonction du matériau retenu pour former les couches.

On peut cependant utiliser d'autres procédés de fabrication classiques.

30 En ce qui concerne l'introduction du polymère allié dans le PVC vierge ou de recyclage, elle se fait de façon classique par mélange, soit sous forme de poudre, soit au niveau de l'extrudeuse, soit au niveau de la trémie de stockage (des granulés). Dans le cas du PVC de recyclage,  
35 on utilise de préférence une granulation en extrudeuse.

De façon préférée, mais non limitative, le procédé comprend les étapes suivantes. Pour la couche fragile, on part de PVC en poudre, et on ajoute dans le mélangeur les

plastifiants et les stabilisants jusqu'à obtention d'une poudre sèche ("dry-blend"). Cette poudre sèche est ensuite moulée pour former la couche fragile. Pour la couche ductile, on procède dans un premier temps à une phase de granulation, au cours de laquelle on procède au mélange du PVC de recyclage, des polymères alliés et autres composants (PVC vierge et/ou additifs). On obtient des granulés qui seront ensuite micronisés, notamment par broyage cryogénique (la technique Gala étant cependant aussi possible). Cette poudre est ensuite moulée sur la couche fragile pour former la couche ductile.

[Exemples]

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1.

On prépare la composition de PVC (Kw env. 70) suivante (en parts en poids):

PVC suspension (Kwert 70)	99.6
PVC émulsion (Kwert 64)	12.0
Huile de soja époxydée <sup>(1)</sup>	6.0
Trimellitate	75.0
Additifs <sup>(2)</sup>	7.5

<sup>(1)</sup>: co-stabilisant liquide

<sup>(2)</sup>: stabilisants, colorants, etc.

Cette composition est une composition de peau de tableau de bord classique. Sa fragilité est d'environ -22°C.

On prépare des peaux de tableaux de bord avec cette composition, par le procédé de slush-molding. Les peaux de ces tableaux de bord sont ensuite séparées de ceux-ci. On teste leur caractéristiques; elles ne remplissent pas les spécifications à faibles températures. Les peaux de ces tableaux de bord sont ensuite broyées. Les broyats sont utilisés dans les exemples suivants

Exemple 2.

On prépare les compositions selon le tableau 1 ci-dessous. Les propriétés à froid (telles que mesurées selon la norme ASTM D-746) y sont indiquées, ainsi que les 5 valeurs de MFI.

Tableau 1..

Broyats Ex.1	100	80	80	80	80
Hytrel	-	20	-	-	-
Estane	-	-	20	-	-
Pebax	-	-	-	20	-
SBM	-	-	-	-	20
Fragilité	-22°C	-50°C	-45°C	-57°C	-54°C
MFI (210°C, 2.16kg) g/10min	60	70	120	100	80

10 Exemple 3.

On prépare les compositions selon le tableau 2 ci-dessous. Les propriétés à froid y sont indiquées, ainsi que les valeurs de MFI et de dureté.

Tableau 2.

Broyats Ex.1	30	30	30	30
TPU	20	-	-	-
Hytrel	-	15	-	-
Pebax	-	-	15	-
SBM	-	-	-	15
PVC suspension <sup>(1)</sup>	26	-	-	-
PVC masse <sup>(2)</sup>	-	22	22	22
Trimellitate	24	28	28	32
Stabilisant	1	1	1	2
VC/VA <sup>(3)</sup>	-	4	4	4
Fragilité	-46°C	-46°C	-50°C	-54°C
Dureté	66A	63A	65A	71A
MFI (210°C, 2.16kg) g/10min	129	90	162	-
MFI (190°C, 2.16kg) g/10min	-	-	-	37

<sup>(1)</sup>Kwert 70

<sup>(2)</sup>Kwert 64

5 <sup>(3)</sup>copolymère chlorure de vinyle et acétate de vinyle (15%).

#### Exemple 4.

On prépare les compositions selon le tableau 3 ci-dessous. Les propriétés à froid y sont indiquées, ainsi que  
10 les valeurs de MFI, de dureté et de densité.

Tableau 2.

Broyats Ex.1	100	35	35	35	30	35
TPU	-	15	-	-	-	-
Hytrel	-	-	15	15	20	-
Elvaloy <sup>(4)</sup>	-	-	-	-	-	15-
PVC suspension <sup>(1)</sup>	-	26	-	-	-	-
PVC masse <sup>(2)</sup>	-	-	26	20	26	26
Trimellitate	-	12	12	12	12	7
Phtalate	-	12	12	12	12	7
Acide stéarique	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
VC/VA <sup>(3)</sup>	-	-	-	6	-	-
Fragilité	-22°C	-45°C	-50°C	-47°C	-57°C	-53°C
Dureté	71A	68A	70A	69A	68A	65A
MFI (210°C, 2.16kg) g/10min	61	120	73	115	71	52
Densité	1.21	1.18-	1.18	1.17	1.15	1.16

<sup>(1)</sup>Kwert 70

<sup>(2)</sup>Kwert 64

5 <sup>(3)</sup>copolymère chlorure de vinyle et acétate de vinyle (15%).

<sup>(4)</sup>terpolymère de type E/nBA/CO.

#### Exemple 5.

On prépare des peaux composites de tableaux de bord  
 10 par double slush molding: la peau fragile est à base d'une  
 formulation classique, selon l'exemple 1, tandis que la  
 couche ductile est à base d'une composition selon  
 l'invention. On prépare la poudre de la couche ductile par  
 broyage cryogénique, jusqu'à une dimension particulière de  
 15 300-350µm, avec une valeur maximale de 500µm. On procède à  
 un double slush molding par moulage dans un premier temps  
 de la couche extérieure fragile puis de la couche  
 intérieure ductile. Les conditions de température sont  
 classiques, notamment de 240°C à 270°C, et les temps de  
 20 cycle sont par exemple de 1 à 2 min.

On obtient une couche ductile d'épaisseur 0.7-0.8mm et  
 une couche fragile d'épaisseur 0.6-0.7mm. Ces tableaux de

bord obtenus avec cette peau composite remplissent les critères de température sur l'intervalle  $-35^{\circ}\text{C}$  à  $80^{\circ}\text{C}$ .

REVENDICATIONS

- 5 1. Peau composite pour partie d'habitacle pour airbag intégré comprenant une couche ductile et une couche fragile, dans laquelle la couche ductile comprend jusqu'à 98% en poids de source de PVC et au moins 2% en poids d'au moins un polymère compatible ayant de bonnes propriétés à froid.
- 10 2. Peau selon la revendication 1, dans laquelle la couche ductile est la couche intérieure et la couche fragile est la couche extérieure.
- 15 3. Peau selon la revendication 1, dans laquelle la couche ductile est la couche extérieure et la couche fragile est la couche intérieure.
- 20 4. Peau selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle la couche ductile a une température de fragilité inférieure à  $-35^{\circ}\text{C}$ , de préférence entre  $-60^{\circ}\text{C}$  et  $-40^{\circ}\text{C}$ .
- 25 5. Peau selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle la couche fragile a une température de fragilité supérieure à  $-35^{\circ}\text{C}$ , de préférence entre  $-30^{\circ}\text{C}$  et  $-20^{\circ}\text{C}$ .
- 30 6. Peau selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle la couche ductile et/ou fragile est à base de PVC plastifié.
- 35 7. Peau selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle la couche ductile comprend, en poids:  
- de 50 à 98%, de préférence de 70 à 90%, de source de PVC, cette source de PVC ayant une composition PVC de recyclage/PVC vierge variable de 100/0 à 0/100; et

- de 2 à 50%, de préférence de 30 à 10%, d'au moins un polymère compatible.
- 5 8. Peau selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle la couche ductile comprend de 70 à 98% en poids de PVC de recyclage et de 30% à 2% en poids d'au moins un polymère compatible ayant de bonnes propriétés à froid.
- 10 9. Peau selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle la couche ductile comprend de 10 à 50% en poids de PVC de recyclage, de 30 à 85% de PVC vierge et de 30% à 5% en poids d'au moins un polymère compatible ayant de bonnes propriétés à
- 15 froid.
10. Peau selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle la couche ductile comprend:
- 30 à 40% de PVC de recyclage;
  - 20 - 10 à 20% d'au moins un polymère compatible;
  - 40 à 60% de PVC vierge, ce PVC vierge contenant du PVC de Kwert 55 à 80, de préférence 55 à 75, en association avec des
- 25 plastifiants, selon un ratio pondéral PVC/plastifiant de 70/30 à 40/60.
11. Peau selon l'une des revendications 1 à 10, dans laquelle le polymère ayant de bonnes propriétés à froid présente une température de transition vitreuse Tg inférieure à -30°C, de préférence
- 30 inférieure à -40°C.
12. Peau selon l'une des revendications 1 à 11, dans laquelle le polymère ayant de bonnes propriétés à
- 35 froid est un élastomère.

13. Peau selon l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle le polymère ayant de bonnes propriétés à froid est choisi parmi:
- (i) polyuréthane thermoplastique;
  - 5 (ii) polyétherester thermoplastique;
  - (iii) polyétherblockamide;
  - (iv) polymère éthylène/monomère vinylique, fonctionnalisé ou non;
  - 10 (v) polymère éthylène/(meth)acrylate d'alkyle ou acide (méth)acrylique, fonctionnalisé ou non;
  - (vi) terpolymère éthylène/monomère vinylique/(meth)acrylate d'alkyle, fonctionnalisé ou non;
  - 15 (vii) terpolymère éthylène/monomère vinylique/carbonyle;
  - (viii) terpolymère éthylène/(meth)acrylate d'alkyle/carbonyle;
  - (ix) polymère core-shell type MBS;
  - 20 (x) terpolymère blocs SBM;
  - (xi) polyéthylène chloré ou chlorosulfoné;
  - (xii) PVDF;
  - (xiii) élastomère processable à l'état fondu.
- 25
14. Peau selon l'une des revendications 1 à 13, dans laquelle la couche fragile est à base de polyoléfine thermoplastique.
- 30
15. Peau selon l'une des revendications 1 à 14, dans laquelle la couche ductile et/ou fragile présente une épaisseur comprise entre 0.4 et 1.2mm, de préférence entre 0.5 et 0.9mm.
- 35
16. Partie d'habitacle comprenant une peau selon l'une des revendications 1 à 15.

17. Partie d'habitacle selon la revendication 16, qui est choisi parmi les planches de bord et/ou panneaux de porte.
- 5 18. Véhicule comprenant une partie selon la revendication 16 ou 17.
- 10 19. Procédé de préparation d'une peau selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, par double écoulement de poudre sur moule chaud.
- 15 20. Composition de PVC plastifié comprenant jusqu'à 98% en poids de source de PVC plastifié et au moins 2% en poids d'au moins un polymère compatible ayant de bonnes propriétés à froid, la source de PVC plastifié comprenant du PVC de recyclage ou à la fois du PVC de recyclage et du PVC vierge, avec une composition PVC de recyclage/PVC vierge variable de 100/0 à 0/100.
- 20 21. Composition selon la revendication 20, comprenant, en poids:
- de 50 à 98%, de préférence de 70 à 90%, de source de PVC plastifié; et
  - 25 - de 2 à 50%, de préférence de 30 à 10%, d'au moins un polymère compatible.
- 30 22. Composition selon la revendication 20, comprenant de 70 à 98% en poids de PVC de recyclage et de 30% à 2% en poids d'au moins un polymère compatible ayant de bonnes propriétés à froid.
- 35 23. Composition selon la revendication 20, comprenant de 10 à 50% en poids de PVC de recyclage, de 30 à 85% de PVC vierge et de 30% à 5% en poids d'au moins un polymère compatible ayant de bonnes propriétés à froid.

24. Composition selon la revendication 20, comprenant:
- 30 à 40% de PVC de recyclage;
  - 10 à 20% d'au moins un polymère compatible;
  - 40 à 60% de PVC vierge, ce PVC vierge contenant du PVC de Kwert 55 à 80, de préférence 55 à 75, en association avec des plastifiants, selon un ratio pondéral PVC/plastifiant de 70/30 à 40/60.
25. Composition selon l'une des revendications 20 à 24, dans laquelle le polymère ayant de bonnes propriétés à froid présente une température de transition vitreuse  $T_g$  inférieure à  $-30^{\circ}\text{C}$ , de préférence inférieure à  $-40^{\circ}\text{C}$ .
26. Composition selon l'une des revendications 20 à 25, dans laquelle le polymère ayant de bonnes propriétés à froid est un élastomère.
27. Composition selon l'une des revendications 20 à 26, dans laquelle le polymère ayant de bonnes propriétés à froid est choisi parmi:
- (i) polyuréthane thermoplastique;
  - (ii) polyétherester thermoplastique;
  - (iii) polyétherblockamide;
  - (iv) polymère éthylène/monomère vinylique, fonctionnalisé ou non;
  - (v) polymère éthylène/(meth)acrylate d'alkyle ou acide (méth)acrylique, fonctionnalisé ou non;
  - (vi) terpolymère éthylène/monomère vinylique/(meth)acrylate d'alkyle, fonctionnalisé ou non;
  - (vii) terpolymère éthylène/ monomère vinylique/carbonyle;
  - (viii) terpolymère éthylène/(meth)acrylate d'alkyle/carbonyle;

- (ix) polymère core-shell type MBS;
- (x) terpolymère blocs SBM;
- (xi) polyéthylène chloré ou chlorosulfoné;
- (xii) PVDF;
- 5 (xiii) élastomère processable à l'état fondu.

10 28. Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 20 à 26, dans lequel on mélange la source de PVC avec ledit au moins un polymère compatible.

15 29. Procédé selon la revendication 28, comprenant l'étape de fourniture de PVC de recyclage, par recyclage isofonction.

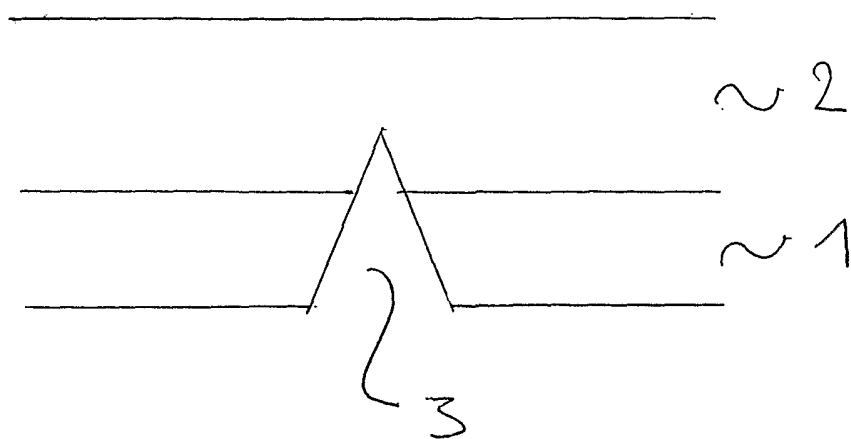


fig. 1