

(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  
2 septembre 2004 (02.09.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/074368 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C08L 23/04, 23/28, C08J 9/00

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2004/050141

(22) Date de dépôt international :  
16 février 2004 (16.02.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03100409.6 20 février 2003 (20.02.2003) EP

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : NMC  
S.A. [BE/BE]; Rovers 10, B-4731 Raeren/Eynatten (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : JOB, Denis  
[BE/BE]; rue Vaudrée, 12, B-4031 Angleur (BE). MAY-  
ERES, Jean-Pierre [BE/BE]; Lindenweg, 11, B-4700 EU-  
PEN (BE).

(74) Mandataires : KIHN, Pierre etc.; Office Ernest T.  
Freylinger S.A., B.P. 48, L-8001 Strassen (LU).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

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: ULTRAFLEXIBLE POLYOLEFIN FOAM CONTAINING CPE

(54) Titre : MOUSSE DE POLYOLEFINES ULTRA-FLEXIBLE CONTENANT DU CPE

(57) Abstract: The invention relates to foam containing a mixture of a) 5 - 85 % ethylene homopolymer and/or copolymer produced by a high-pressure method, or mixtures thereof; b) 5 - 85 % ethylene homopolymer and/or flexible ethylene copolymer produced by a high-pressure method or the mixtures thereof, distinct from that/those which are designated in a) such that it/they must have a DSC melting point which is lower by a minimum of 5 °C than that of the polymer(s) in a); c) 5 -85 % chlorinated polyethylene whereby the rate of chlorine is 10-60 %.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une mousse comprenant un mélange de: a) 5 à 85 % d'un homopolymère d'éthylène et/ou d'un copolymère fabriqué par un procédé à haute pression ; ou de leurs mélanges; b) de 5 à 85 % d'un homopolymère d'éthylène et/ou d'un copolymère souple d'éthylène fabriqué par un procédé à haute pression ou de leurs mélanges, distinct(s) de celui (ceux) désigné(s) au point a) en ce qu'il(s) doit (doivent) avoir un point de fusion DSC inférieur d'au minimum 5 C à celui du (des) poly-  
mère(s) du point a); c) de 5 à 85 % de polyéthylène chloré possédant un taux de chlore allant de 10 à 60 %.

WO 2004/074368 A1

MOUSSE DE POLYOLEFINES ULTRA-FLEXIBLE CONTENANT DU  
CPE

La présente invention concerne des mousses de polyoléfines ultraflexibles.

5 Ce type de mousse peut trouver son utilité en tant que comme joint d'étanchéité entre deux matériaux dont les surfaces sont irrégulières.

Dans des projets d'étanchéification, on souhaite disposer d'un matériau pouvant constituer une barrière à l'humidité. Ce matériau doit pouvoir être disponible sous forme de profil en continu, de forme variable, et doit posséder  
10 une bonne flexibilité ainsi qu'une excellente imperméabilité à l'eau. Si on dispose d'un tel matériau, le fait qu'il soit moussé apporte des avantages en terme de prix et de flexibilité. D'une manière générale, le matériau moussé sera placé (par collage ou soudage) sur une surface rigide, aux formes pouvant être irrégulières, et on viendra presser sur la surface sur laquelle le  
15 joint a été appliqué un substrat, écrasant partiellement le joint, afin de réaliser un cloisonnage étanche. Il peut s'agir, par exemple, de panneaux constitutifs d'un toit ou de murs. Si la pose doit pouvoir se faire manuellement, la force que l'on est capable d'exercer sur le joint de mousse est limitée. Si le joint est trop rigide, la force nécessaire pour l'écraser d'une manière régulière entre la  
20 surface et le substrat apposé par la suite sera insurmontable.

Les joints en mousse à cellules ouvertes très flexibles connus et qui sont adaptés à l'utilisation décrite plus haut sont généralement de nature composite: il s'agit par exemple de mousse à cellules ouvertes ayant une porosité accessible en surface, donc sans peau extérieure, très flexibles, en  
25 polyuréthane, polyester ou polyéther, et qui contiennent un liquide de forte viscosité rendant plus difficile le passage de l'humidité. Le joint est livré sous précontrainte dans une gaine en matière plastique, qui est retirée au moment de l'application. Le coût de ces joints composites est élevé, de par la nature des polymères employés pour la mousse, par l'emploi d'un liquide spécifique  
30 pour l'imperméabilisation et à cause du conditionnement du joint.

Une solution technique à ce problème est proposée par l'utilisation de joints en matériaux moussés possédant des cellules ouvertes et comportant une peau imperméable. De telles mousses, obtenues par un procédé d'extrusion en continu, sont décrites dans le brevet EP 405103 respectivement dans le brevet US 4,931,484. Elles sont constituées de polyéthylène homopolymère, de copolymères souples de polyéthylène ou de leurs mélanges. Parmi les homopolymères, le polyéthylène basse densité est préféré; parmi les copolymères éthyléniques souples, on mentionne l'EVA, l'EMA, l'EEA, l'EAA. L'EVA constitue le copolymère souple éthylénique préféré. La structure bimodale des cellules (ouvertes ou fermées) est obtenue en extrudant les compositions au moins à 5°C au-dessus de la température donnant lieu à une mousse à cellules majoritairement fermées. Les mousses ainsi obtenues présentent des propriétés mécaniques exprimées sous forme de limite supérieure de compressibilité, à savoir 68947 N/m<sup>2</sup> ou moins à 50% de déformation, selon un projet de norme ASTM « Specification for Backer Material for Use With Cold and Hot applied Joint Sealants Used with Portland Cement Concrete and Asphalt Pavement Joints ». Les exemples cités dans ces références décrivent des mousses caractérisées par une compression de minimum 19994.6 N/m<sup>2</sup> à 50% de déformation. La structure cellulaire est qualifiée soit de taille « moyenne », soit « fine mais avec quelques grosses cellules présentes au coeur ».

Cependant, les mousses décrites dans les brevets EP 405103, ou US 4931484, ne possèdent pas la souplesse nécessaire pour les applications où une pression raisonnable doit pouvoir être exercée sans l'aide de machines ou de ressources humaines importantes, pour comprimer la mousse entre deux parois, par exemple dans les situations de placement manuel décrites précédemment.

Le but de la présente invention est de réaliser des mousses qui sont bien plus flexibles que celles de l'état de l'art.

Ce but est atteint par une mousse comprenant un mélange de:

- a) 5 à 85% d'un homopolymère d'éthylène et/ou d'un copolymère souple d'éthylène fabriqué par un procédé à haute pression ; ou de leurs mélanges
- b) 5 à 85% d'un homopolymère d'éthylène et/ou d'un copolymère souple d'éthylène fabriqué par un procédé à haute pression distinct(s) de celui (ceux) désigné(s) au point a) en ce qu'il(s) doit (doivent) avoir un point de fusion DSC inférieur d'au minimum 5°C à celui du (des) polymère(s) du point a),
- c) 5 à 85% de polyéthylène chloré possédant un taux de chlore allant de 10 à 60%.

Par homopolymère d'éthylène on entend les polymères fabriqués à base d'éthylène notamment le polyéthylène haute densité (HDPE), le polyéthylène basse densité (LDPE), le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE). L'homopolymère d'éthylène préféré est le polyéthylène basse densité (LDPE), ayant préférentiellement un Melt Flow index de 0.2 à 20, préférentiellement de 0.7 à 8.

Les copolymères souples de l'éthylène fabriqués par un procédé à haute pression sont tous ceux synthétisés sous haute pression, par exemple de l'éthylène acrylate d'éthyle (EEA), éthylène acide acrylique (EAA), éthylène acide méthacrylique (EMAA), éthylène acétate de vinyle (EVA), éthylène acrylate de butyle (EBA), éthylène acrylate de méthyle (EMA). Le Melt Flow Index de ces copolymères peut varier de 0.2 à 25, préférentiellement de 0.7 à 8. L'EVA, l'EBA, l'EMA sont préférentiellement utilisés. Si en outre une résistance en température supérieure est recherchée, on peut partir d'un homopolymère et/ou d'un copolymère éthylénique modifiés par greffage au silane, en combinaison avec un catalyseur pour la réticulation ultérieure de la mousse finale avec l'humidité de l'air ou l'immersion temporaire dans l'eau.

Un des avantages de ces mousses est qu'elles comprennent des matières moins onéreuses que les mousses composites sans peau externe actuellement disponibles. Les mousses selon l'invention possèdent naturellement une peau externe imperméable à l'eau.

5 Il a été trouvé, de manière inattendue, qu'en ajoutant du polyéthylène chloré à des compositions comprenant a) un homopolymère d'éthylène ET/OU un copolymère souple d'éthylène comme par exemple l'EVA, l'EMA, l'EBA, l'EEA, l'EAA et assimilés et b) un polymère distinct de ceux désignés au point a) en ce qu'il doit avoir un point de fusion DSC inférieur d'au  
10 minimum 5°C (de préférence 10°C) à celui du copolymère du point a), on obtient une nouvelle sorte de mousse à cellules ouvertes possédant une souplesse inégalée, aidée en cela par une structure cellulaire particulièrement fine et régulière par rapport à l'état de l'art.

Les valeurs de compression sont divisées au moins par deux par  
15 rapport à celles obtenues avec des mousses représentatives des précédents brevets EP 405103, respectivement US 4931484.

Bien que mentionnant l'utilisation de « copolymères souples d'éthylène », les précédents brevets EP 405103, respectivement US 4931484, ne suggèrent pas l'utilisation concomitante de CPE. En effet, les  
20 copolymères souples cités dans les précédentes références sont des copolymères issus de la polymérisation en procédé haute pression radicalaire de monomère éthylène et de co-monomères variés (par exemple l'acétate de vinyle, l'acétate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acide acrylique), donnant lieu à des chaînes principales ayant de nombreuses branches de type long. Cette  
25 morphologie est très favorable au moussage par gazage direct, car l'existence des longues branches entraîne un phénomène de durcissement élongationnel aux hautes déformations, ce qui améliore grandement la tenue à l'état fondu du polymère (le « Melt Strength »), et par la même occasion sa moussabilité (possibilité d'atteindre des basses densités). Or, les CPE ne bénéficient pas  
30 de cette structure de longues branches latérales, car ils sont synthétisés à

partir de HDPE, ayant une structure fortement linéaire et exempte de  
branchement de type long. Le HDPE est traité avec du chlore dans un  
procédé en suspension, au cours duquel on ajoute des nucléateurs de  
croissance et des agents anti-mottant: talc, carbonate de calcium, stéarate de  
5 calcium. Le CPE est délivré sous forme de poudre qui ne se compacte pas  
grâce aux agents anti-mottant. Les taux de chlore peuvent aller de 10 à 60%  
selon les applications.

Pour expliquer les résultats surprenant obtenus, et ce malgré la  
structure des chaînes non branchées du CPE, on peut proposer l'explication  
10 suivante: la combinaison du polyéthylène chloré avec des polymères  
branchés de type homopolymère ou copolymères basés sur l'éthylène, est  
rendue possible par la compatibilisation due à la présence de groupements  
éthylène dans le CPE. La moussabilité du CPE est ainsi supportée, et la  
flexibilité du CPE, résultant du chlore introduit de manière principalement  
15 atactique, améliore grandement la souplesse de la mousse. Enfin, la finesse  
et la régularité exceptionnelles des cellules obtenues améliorent encore les  
qualités mécaniques. Sur ce dernier point, il semblerait que les additifs  
incorporés au cours de la chloration du HDPE étant idéalement dispersés et  
compatibilisés dans ce procédé unique de fabrication, ils confèrent au CPE  
20 ce pouvoir nucléant particulier lors du moussage, permettant l'obtention de  
cellules très fines et régulières, ce que ne permet pas de manière aisée  
l'usage de nucléants apportés à posteriori à des compositions exemptes de  
CPE.

La mousse comprend avantageusement entre 10 à 50% de  
25 polyéthylène chloré et de préférence entre 20 à 40% de polyéthylène chloré.

Le polyéthylène chloré (CPE) aura avantageusement entre 10 et 50 %  
de chlore, de manière préférée de 20 à 40% de chlore, ou de manière  
particulièrement préférée de 30 à 36% de chlore. La viscosité (DIN 54811-  
A/ISO/DIS 11443,  $145s^{-1}$ ,  $190^{\circ}C$ ) du CPE peut varier de 500 Pa.s à 2500  
30 Pa.s, préférentiellement on choisira une viscosité de 700 Pa. S à 1500 Pa.s.

Selon un mode de réalisation préféré, le mélange peut comprendre en outre entre 5 et 95 % de polyéthylène métallocène.

D'une manière plus avantageuse, on utilisera de 15 à 50% de polyéthylène métallocène.

5 Le polyéthylène métallocène aura de préférence une densité inférieure ou égale à 915 kg/m<sup>3</sup>.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le mélange comprendra de 30 à 45 % de polyéthylène métallocène ayant une densité inférieure ou égale à 915 kg/m<sup>3</sup>.

10 Les polyéthylènes métallocènes qui peuvent être utilisés ont une densité comprise entre 860 kg/m<sup>3</sup> et 915 kg/m<sup>3</sup>, ce qui leur confère des propriétés élastomériques (allongement à la rupture particulièrement élevé, supérieur à celui des copolymères de l'éthylène de type radicalaire). Les co-monomères possibles sont le butène C<sub>4</sub>, l'hexène C<sub>6</sub>, l'octène C<sub>8</sub>. La quantité  
15 et la répartition du co-monomère agissent sur la densité du polyéthylène métallocène et sur les propriétés thermo-mécaniques. Les polyéthylènes métallocènes EXACT (EXXONMOBIL, co-monomère C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub> ou C<sub>8</sub>), ENGAGE (Dupont Dow, co-monomère C<sub>8</sub>) peuvent être utilisés.

20 Par rapport aux copolymères radicalaires de l'éthylène fabriqué selon un procédé de haute pression (procédé radicalaire) (EVA, EBA, EMA, EAA,...), les polyéthylènes métallocènes de densité inférieure ou égale à 915 kg/m<sup>3</sup> possèdent des caractéristiques mécaniques avantageuses, notamment une souplesse supérieure. Comme les exemples le montrent, les mousses fabriquées requièrent une contrainte de compression très faible.

25 Pour régulariser d'avantage la structure cellulaire, on peut employer des agents nucléants. Cependant, l'utilisation de nucléants « passifs », comme par exemple le talc, le carbonate de calcium, la silice ou le stéarate de calcium, ne donnent pas – dans certaines conditions - une structure cellulaire

suffisamment homogène: il subsiste parfois des cellules exagérément grosses au coeur de la mousse, là où le flux est le plus chaud, ce qui favorise le phénomène de coalescence. Par contre, il a été trouvé que l'utilisation d'agents nucléants « actifs », comme les combinaisons de bicarbonate de soude et/ou d'acide citrique disponibles sur le marché (« HYDROCEROL » de CLARIANT, « SAFOAM » de REEDY, « TRACEL » de TRAMACO,... et apparentés), qui libèrent du gaz en se décomposant sous l'action de la température lors de la mise en oeuvre, permet de minimiser encore d'avantage ce phénomène et d'obtenir une structure cellulaire particulièrement fine et régulière sur toute la section de la mousse. Ces agents « actifs » sont disponibles sous forme de mélanges maîtres (masterbatch), sur base de la résine adéquate (polyéthylène, copolymère d'éthylène, polyéthylène métallocène,...). De préférence, on utilise conjointement les agents nucléants « passifs » comme ceux précités et des agents nucléants « actifs » pour optimiser la structure cellulaire et le coût de la formulation, les agents nucléants « actifs » étant généralement plus chers que les agents nucléants « passifs ». Le dosage de ces nucléants sera adapté selon la structure cellulaire désirée. On utilisera généralement de 0,1 à 10% en poids d'agents nucléants actifs, incluant ou non les nucléants passifs précédemment définis.

D'autres additifs peuvent être employés afin d'atteindre des propriétés particulières pour la mousse. On peut citer, entre autres, les anti-feu, agents antistatiques, agents stabilisateurs de volume, pigments, absorbeurs-rélecteurs d'infrarouges, anti-UV, antioxydants,...qui sont connus de l'homme de l'art .

On peut également adjoindre des agents améliorant la processabilité : fluoroélastomères, cires de polyoléfines, cires oxydées de polyoléfines,....

Les gaz utilisables pour le moussage en gazage direct sont connus de l'homme de l'art ; il s'agit de manière générale de composés organiques volatiles, ayant un point d'ébullition (à 1 atmosphère) inférieur au point de

fusion de la résine de base. Par exemple, les hydrocarbures alcanes, les HFC, le CO<sub>2</sub>, les gaz de l'atmosphère (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, ...). Parmi ces produits, les alcanes sont les agents gonflant physiques préférés, spécialement les alcanes en C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>. Plus particulièrement, l'isobutane est employé.

5 L'invention concerne également un procédé de fabrication de mousse en extrusion par injection directe de gaz. Ce procédé comprend les étapes suivantes:

- a) dosage des constituants, prémélangés ou dosés individuellement, à l'alimentation d'une extrudeuse;
- 10 b) plastification du mélange par chauffage à haute température du cylindre et mélange par la vis pour fondre entièrement la masse et l'homogénéiser;
- c) injection dans le cylindre d'un gaz de moussage à l'endroit où la viscosité du mélange est la plus appropriée;
- 15 d) homogénéisation de la masse + gaz;
- e) refroidissement de la masse: dernières zones du cylindre plus froides, section de refroidissement statique, homogénéisation;
- f) extrusion à travers une filière, contrôlée en  
20 température, ayant une section de forme prédéfinie selon l'application finale de la mousse, la masse subissant une chute importante de pression qui entraîne la formation des bulles de gaz, provoquant la formation de la mousse à l'air libre;
- g) refroidissement, étirage et guidage de la mousse.

25 La mousse extrudée est guidée, par une étireuse pratiquement sans tension, dans une section de refroidissement (air ou eau ou les deux) pour figer la structure désirée.

L'extrudeuse peut être une extrudeuse à simple vis, double vis co-rotative ou contre-rotative.

La température d'extrusion du mélange en filière sera adaptée par l'homme de l'art afin d'obtenir la consistance requise du produit moussé. Cela signifie qu'il faut obtenir une température à la filière plus élevée que la température qui mènerait à la formation de cellules fermées. Le mélange de polymères ayant des points de fusion différents, cela favorise l'obtention de cellules majoritairement ouvertes au sein de la mousse, à une température plus élevée. Cependant, il est conseillé de réaliser une trempe de la surface de la mousse immédiatement après sa sortie de la filière à l'air libre, ceci afin de constituer une couche périmétrique de cellules fermées. Cela permet d'éviter l'effondrement de la masse moussée, qui est plus faible mécaniquement vu la température d'extrusion volontairement plus élevée que pour l'obtention de mousses à cellules majoritairement fermées.

Il est possible de fabriquer des mousses à partir des compositions de la présente invention de formes multiples: profilés ronds, carrés, formes irrégulières concaves ou convexes,... Il suffit d'extruder le mélange polymères + gaz à travers une filière ayant le design et la forme requis pour donner la forme finale expansée désirée.

Pour des formes creuses, on utilisera un pointeau et une filière afin de réaliser le corps creux, le mélange polymère + gaz contournant le pointeau à l'état fondu, pour se solidifier une fois à l'air libre en se refroidissant.

Toutefois, on a constaté que dans le cas de profils creux et en particulier pour des tubes ronds, les compositions de la présente invention donnent lieu à des mousses tellement souples qu'une fois le tube de mousse formé, il s'effondre sous son propre poids. En diminuant la température de la masse polymère + gaz à la sortie du cylindre, on peut rétablir la rotondité du tube mais les cellules sont alors nettement plus fermées, et l'on perd le bénéfice de ces compositions. Il a été trouvé que, de manière inattendue, en pinçant judicieusement le tube de mousse à l'endroit adéquat de son

refroidissement, le tube se stabilise et redevient parfaitement rond. Une explication est proposée, à savoir que le fait d'emprisonner de l'air dans l'intérieur du tube, combiné à la diffusion de l'agent de moussage, maintient une surpression hydrostatique qui s'équilibre en rétablissant la forme naturelle du tube. Une fois la mousse convenablement refroidie, on peut relâcher le pincement et le tube se forme parfaitement.

Les exemples suivants illustrent clairement les propriétés avantageuses des mousses obtenues avec les compositions de la présente invention, par rapport à des mousses ayant des compositions représentatives de l'état de la technique.

#### EXEMPLE 1 COMPARATIF:

Une mousse représentative de l'état de la technique cité est obtenue en extrudant le mélange comportant:

- 70 parts en poids de LDPE (densité 929 kg/m<sup>3</sup>, MFI=8);
- 30 parts en poids de résine EVA (MFI=2 g/10min., 18% Vinyl acétate);
- 2,2 parts en poids d'un masterbatch antistatique à 70% de glycérol monostéarate ATMER 122 (ICI) dans 30% d'EVA;
- 2 parts en poids d'un masterbatch à 25% de talc dans du LDPE;
- 0,2 parts en poids de masterbatch de couleur noire.

La mousse est extrudée à travers une filière rectangulaire, à 10kg/h de débit de polymères, avec 1.05 kg d'isobutane /h. La température de la masse polymère + gaz à la sortie du cylindre est de 113°C et la mousse passe dans un anneau soufflant de l'air, placé directement après la formation de la mousse à l'air libre, pour figer la surface extérieure de la mousse. La densité est de 27 kg/m<sup>3</sup> et le profil est un rectangle de 14x9mm, comptant ± 250 cellules/cm<sup>2</sup>. Il y a des cellules plus grosses localisées au centre de la

mousse. La mousse est à cellules ouvertes avec une peau extérieure et présente une certaine souplesse.

#### EXEMPLE 2 COMPARATIF:

Une deuxième mousse représentative de l'état de la technique citée est  
5 obtenue en extrudant le mélange comportant:

- 70 parts en poids de LDPE (densité 929 kg/m<sup>3</sup>, MFI=8);
- 30 parts en poids de résine EVA (MFI=2 g/10min., 18% Vinyl-acétate);
- 1,5 parts en poids d'un masterbatch lubrifiant à 90% de  
10 stéaramide/palmitamide ARMID HT(AKZO) dans 10% d'EVA;
- 1,5 parts en poids d'un masterbatch à 25% de talc dans du  
LDPE;
- 0,5 parts en poids de masterbatch de couleur noire.

La mousse est extrudée à travers une petite filière carrée, à 10kg/h de  
15 débit de polymères, avec 1,26 kg d'isobutane /h. La température de la masse polymère + gaz à la sortie du cylindre est de 113,9°C et la mousse passe dans un anneau soufflant de l'air, placé directement après la formation de la mousse à l'air libre, pour figer la surface extérieure de la mousse. La densité est de 27 kg/m<sup>3</sup> et le profil est un rectangle de 8x8mm, comptant ± 450  
20 cellules/cm<sup>2</sup>. La mousse est à cellules ouvertes avec une peau extérieure et présente une souplesse améliorée, du fait de la taille cellulaire plus fine en moyenne. Il y a des cellules plus grosses localisées au centre de la mousse.

#### EXEMPLE 3:

Une mousse de composition nouvelle illustrant l'invention est préparée  
25 avec la composition suivante:

- 35 parts en poids de résine EBA (MFI=1 g/10min., 7% butyl-acrylate)
  - 30 parts en poids de résine EVA (MFI=2 g/10min., 18% Vinyl-acétate);
  - 5 □ 35 parts en poids de polyéthylène chloré **TYRIN 3611P** (DuPont Dow Elastomères Plaquemine (US), 36% chlore, viscosité 800 Pa.s)
  - 2.2 parts en poids d'un masterbatch antistatiques à 70% de glycérol monostéarate ATMER 122 (ICI) dans 30% d'EVA;
  - 0.2 parts en poids de masterbatch de couleur noire.
- 10 La mousse est extrudée à travers la filière rectangulaire de l'exemple comparatif N°1, à 10kg/h de débit de polymères, avec 1.08 kg d'isobutane /h. La température de la masse polymère + gaz à la sortie du cylindre est de 101.1°C et la mousse passe dans un anneau soufflant de l'air, placé directement après la formation de la mousse à l'air libre, pour figer la surface
- 15 extérieure de la mousse. La densité est de 29 kg/m<sup>3</sup> et le profil est un rectangle de 13x8.2mm, comptant ± 600 cellules/cm<sup>2</sup>. La mousse est à cellules ouvertes avec une peau extérieure et présente une souplesse très supérieure, non seulement du fait de la taille cellulaire plus fine en moyenne, mais surtout grâce à l'incorporation du CPE et la substitution du polyéthylène
- 20 LDPE par le copolymère EBA. Les cellules sont remarquablement uniformes sur toute la section.

#### EXEMPLE 4:

- 25 Une mousse de composition nouvelle illustrant l'invention est préparée avec la composition suivante:
- 25 parts en poids de résine EBA (MFI=1 g/10min., 7% butyl-acrylate)

- 30 parts en poids de résine EVA (MFI=2 g/10min., 18% Vinyl-acétate);
  - 25 parts en poids de polyéthylène chloré **TYRIN 3611P** (DuPont Dow Elastomères Plaquemine (US), 36% chlore, viscosité 800 Pa.s);
  - 5 □ 20 parts en poids de polyéthylène métallocène **EXACT 8203** (DEXPLASTOMERS, densité 882 kg/m<sup>3</sup>, MFI = 3 g/10min)
  - 2.2 parts en poids d'un masterbatch antistatiques à 70% de glycérol monostéarate ATMER 122 (ICI) dans 30% d'EVA;
  - 0.2 parts en poids de masterbatch de couleur noire.
- 10 La mousse est extrudée à travers la filière rectangulaire de l'exemple comparatif N°1, à 10kg/h de débit de polymères, avec 1.41 kg d'isobutane /h. La température de la masse polymère + gaz à la sortie du cylindre est de 98.8°C et la mousse passe dans un anneau soufflant de l'air, placé directement après la formation de la mousse à l'air libre, pour figer la surface
- 15 extérieure de la mousse. La densité est de 25 kg/m<sup>3</sup> et le profil est un rectangle de 15x13mm, comptant ± 600 cellules/cm<sup>2</sup>. La mousse est à cellules ouvertes avec une peau extérieure et présente une souplesse étonnante. Les cellules sont remarquablement uniformes sur toute la section. La force de compression (N/mm<sup>2</sup>) suivant ISO 3386/1 et /2 est très inférieure
- 20 à celle nécessaire dans le cas des exemples comparatifs 1 et 2:

Tableau 1: Valeur de compression (N/mm<sup>2</sup>) suivant ISO 3386/1 et /2:

Déformation imposée	1	2	3	4
10%	7643		2667	1235

20%	12259	8342	4750	2090
30%	16161	11700	6583	2821
40%	19545		7792	3551
50%	23866	19742	9458	4701
60%	32304		13375	6581

**EXEMPLE 5:**

Une mousse de composition nouvelle illustrant l'invention est préparée  
5 avec la composition suivante:

- 15 parts en poids de résine EBA (MFI=1 g/10min., 7% butyl-acrylate)
- 50 parts en poids de résine EVA (MFI=0.3 g/10min., 14% Vinyl-acétate);
- 10 □ 35 parts en poids de polyéthylène chloré **TYRIN 3611P** (DuPont Dow Elastomères Plaquemine (US), 36% chlore, viscosité 800 Pa.s);
- 2.2 parts en poids d'un masterbatch antistatiques à 70% de glycérol monostéarate ATMER 122 (ICI) dans 30% d'EVA;
- 0.2 parts en poids de masterbatch de couleur noire.

15 La mousse est extrudée à travers une ronde de 12 mm d'ouverture, à 60kg/h de débit de polymères, avec 5.58 kg d'isobutane /h. La température de la masse polymère + gaz à la sortie du cylindre est de 100.0°C et la mousse passe dans un anneau soufflant de l'air, placé directement après la formation de la mousse à l'air libre, pour figer la surface extérieure de la mousse.  
20 densité est de 38 kg/m<sup>3</sup> et le profil est un joint rond de ± 65mm de diamètre,

comptant  $\pm 500$  cellules/cm<sup>2</sup>. La mousse est à cellules ouvertes avec une peau extérieure et présente une souplesse inhabituelle pour cette taille de mousse. Les cellules sont remarquablement uniformes sur toute la section.

**Revendications**

1. Mousse comprenant un mélange de:
  - a) 5 à 85% d'un homopolymère d'éthylène et/ou d'un copolymère  
5 fabriqué par un procédé à haute pression ; ou de leurs  
mélanges ;
  - b) de 5 à 85% d'un homopolymère d'éthylène et/ou d'un  
copolymère souple d'éthylène fabriqué par un procédé à haute  
pression ou de leurs mélanges, distinct(s) de celui (ceux)  
10 désigné(s) au point a) en ce qu'il(s) doit (doivent) avoir un point  
de fusion DSC inférieur d'au minimum 5°C à celui du (des)  
polymère(s) du point a)
  - c) de 5 à 85% de polyéthylène chloré possédant un taux de chlore  
allant de 10 à 60%.
- 15 2. Mousse selon la revendication 1, caractérisée en ce que le point de  
fusion DSC entre le(s) polymère(s) sous b) est inférieur d'au  
minimum 10°C à celui du (des) polymère(s) du point a)
3. Mousse selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle  
comprend de 10 à 50% de polyéthylène chloré et de préférence  
20 entre 20 à 40% de polyéthylène chloré.
4. Mousse selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisé en ce que qu'elle comprend en outre entre 5 et 95 % de  
polyéthylène métallocène.
- 25 5. Mousse selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisé en ce qu'elle comprend entre de 15 à 50% de  
polyéthylène métallocène.

6. Mousse selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce le polyéthylène métallocène a une densité inférieure à  $915 \text{ kg/m}^3$ .
7. Mousse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 0.1 et 10% en poids d'agents nucléants.
8. Mousse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre les additifs et adjuvants usuels, choisi dans le groupe constitué des agents de contrôle de stabilité dimensionnelle, des agents antistatiques, des pigments, des antioxydants, des antiUV, des lubrifiants, des agents antifeu, des pigments réflecteurs / absorbeurs d'infrarouges.
9. Procédé de moussage du mélange de polymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:
- a) dosage des constituants, prémélangés ou dosés individuellement, à l'alimentation d'une extrudeuse;
  - b) plastification et mélange des constituants à haute température pour fondre et homogénéiser les constituants;
  - c) injection d'un gaz de moussage;
  - d) homogénéisation des constituants et du gaz;
  - e) refroidissement de la masse;
  - f) extrusion à l'air libre à travers une filière, contrôlée en température, ayant une section de forme prédéfinie, provoquant la formation de la mousse;
  - g) refroidissement, étirage et guidage de la mousse ainsi formée.

10. Procédé de moussage selon la revendication 9, caractérisé en ce que pendant l'étape g), la mousse est pincée.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP2004/050141

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08L23/04 C08L23/28 C08J9/00

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L C08J

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

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

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/08332 A (MARTINEZ FELIPE ;BATISTINI ANTONIO (CH); KJELLQVIST JERKER B L (CH) 31 January 2002 (2002-01-31)	1-3,7,8
Y	page 12, line 8 - line 14 page 14, line 5 - line 22 page 15, line 11 - line 17 page 16, line 5 - line 28; claims 1-14	4-6,9,10
X	EP 0 472 512 A (ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS) 26 February 1992 (1992-02-26) page 6, line 9 - line 10 page 6, line 35; claims 1,14-17	1-3
Y	US 2001/027221 A1 (CAGWIN TODD ET AL) 4 October 2001 (2001-10-04) claims 1-7,12,30; table 13	4-6
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2004

Date of mailing of the international search report

20/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clemente Garcia, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/050141

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 395 791 B1 (DELLAMEA JENNIFER ET AL) 28 May 2002 (2002-05-28) column 23, line 1 - line 43 column 28, line 16 - line 17 column 28, line 33 - line 34; claims 1,8; table 10  -----	9,10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2004/050141

Patent document cited in search report	A	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0208332	A	31-01-2002		AU 7195801 A	05-02-2002
				BR 0112607 A	10-06-2003
				CN 1447837 T	08-10-2003
				EP 1305364 A1	02-05-2003
				JP 2004504467 T	12-02-2004
				WO 0208332 A1	31-01-2002
EP 0472512	A	26-02-1992		AT 135025 T	15-03-1996
				CA 2049564 A1	22-02-1992
				DE 69117616 D1	11-04-1996
				DE 69117616 T2	29-08-1996
				EP 0472512 A2	26-02-1992
				ES 2084805 T3	16-05-1996
				JP 7026071 A	27-01-1995
				US 5403892 A	04-04-1995
US 2001027221	A1	04-10-2001		US 6214894 B1	10-04-2001
				US 6004647 A	21-12-1999
				US 5932659 A	03-08-1999
				US 6531520 B1	11-03-2003
				AT 228919 T	15-12-2002
				AU 3232397 A	07-01-1998
				BR 9709872 A	10-08-1999
				CA 2257365 A1	24-12-1997
				DE 69717625 D1	16-01-2003
				DE 69717625 T2	10-04-2003
				EP 0906179 A1	07-04-1999
				ES 2188952 T3	01-07-2003
				JP 2000514476 T	31-10-2000
	WO 9748538 A1	24-12-1997			
US 6395791	B1	28-05-2002		US 6583222 B1	24-06-2003
				US 2002151609 A1	17-10-2002
				AU 1939401 A	12-06-2001
				EP 1254191 A2	06-11-2002
				WO 0140374 A2	07-06-2001

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/EP2004/050141

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 C08L23/04 C08L23/28 C08J9/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08L C08J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 02/08332 A (MARTINEZ FELIPE ;BATISTINI ANTONIO (CH); KJELLQVIST JERKER B L (CH) 31 janvier 2002 (2002-01-31)	1-3,7,8
Y	page 12, ligne 8 - ligne 14 page 14, ligne 5 - ligne 22 page 15, ligne 11 - ligne 17 page 16, ligne 5 - ligne 28; revendications 1-14	4-6,9,10
X	EP 0 472 512 A (ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS) 26 février 1992 (1992-02-26) page 6, ligne 9 - ligne 10 page 6, ligne 35; revendications 1,14-17	1-3
Y	US 2001/027221 A1 (CAGWIN TODD ET AL) 4 octobre 2001 (2001-10-04) revendications 1-7,12,30; tableau 13	4-6
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span>		
° Catégories spéciales de documents cités:		
*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
12 juillet 2004	20/07/2004	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Clemente Garcia, R	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/EP2004/050141

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>US 6 395 791 B1 (DELLAMEA JENNIFER ET AL)                      28 mai 2002 (2002-05-28)                      colonne 23, ligne 1 - ligne 43                      colonne 28, ligne 16 - ligne 17                      colonne 28, ligne 33 - ligne 34;                      revendications 1,8; tableau 10                      -----</p>	9,10

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP2004/050141

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 0208332	A	31-01-2002	AU	7195801 A	05-02-2002
			BR	0112607 A	10-06-2003
			CN	1447837 T	08-10-2003
			EP	1305364 A1	02-05-2003
			JP	2004504467 T	12-02-2004
			WO	0208332 A1	31-01-2002
EP 0472512	A	26-02-1992	AT	135025 T	15-03-1996
			CA	2049564 A1	22-02-1992
			DE	69117616 D1	11-04-1996
			DE	69117616 T2	29-08-1996
			EP	0472512 A2	26-02-1992
			ES	2084805 T3	16-05-1996
			JP	7026071 A	27-01-1995
			US	5403892 A	04-04-1995
			US 2001027221	A1	04-10-2001
US	6004647 A	21-12-1999			
US	5932659 A	03-08-1999			
US	6531520 B1	11-03-2003			
AT	228919 T	15-12-2002			
AU	3232397 A	07-01-1998			
BR	9709872 A	10-08-1999			
CA	2257365 A1	24-12-1997			
DE	69717625 D1	16-01-2003			
DE	69717625 T2	10-04-2003			
EP	0906179 A1	07-04-1999			
ES	2188952 T3	01-07-2003			
JP	2000514476 T	31-10-2000			
WO	9748538 A1	24-12-1997			
US 6395791	B1	28-05-2002	US	6583222 B1	24-06-2003
			US	2002151609 A1	17-10-2002
			AU	1939401 A	12-06-2001
			EP	1254191 A2	06-11-2002
			WO	0140374 A2	07-06-2001