



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C08L 23/04, 23/10, C08K 3/00, C08J 5/18</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/07784</b></p> <p>(43) Date de publication internationale: 18 février 1999 (18.02.99)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE98/00120</p> <p>(22) Date de dépôt international: 6 août 1998 (06.08.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97870115.9 7 août 1997 (07.08.97) EP</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOMMER REVETEMENTS FRANCE S.A. [FR/FR]; 2, rue de l'Egalité, F-92748 Nanterre Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): VIET DAO, Dung [BE/BE]; 18, Trixhe aux Minières, B-4920 Aywaille (BE). BASTIN, Pierre [BE/BE]; 21A, rue de Laroche, B-6600 Bastogne (BE).</p> <p>(74) Mandataires: VAN MALDEREN, Michel etc.; Office Van Malderen, 85/043, boulevard de la Sauvenière, B-4000 Liège (BE).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasiatique (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).</p> <p><b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: SHEET OR FILM PRODUCTS OBTAINED FROM PLASTIC COMPOUNDS</p>		
<p>(54) Titre: PRODUITS EN FEUILLES OU FILMS OBTENUS AU DEPART DE MATIERES PLASTIQUES CHARGEES</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>The invention concerns sheet or film products containing 25 to 1000 pcr of fillers and comprising polyolefins with slight added values of LDPE, LLDPE, HDPE and/or PP mixed with at least 65 pcr of at least one metallocene polymer for maintaining and improving the final properties and the working properties. Said products are useful for techniques such as calendering and extrusion and for making soundproofing products, floor and wall covering, thermoformed upholstery for motor vehicles.</p>		
<p>(57) Abrégé</p>		
<p>Produits de feuilles ou films contenant 25 à 1000 pcr de charges et comportant des polyoléfines à faibles valeurs ajoutées du type LDPE, LLDPE, HDPE et/ou PP en mélange avec moins de 65 pcr d'au moins un polymère métallocène qui a pour fonction de maintenir et d'améliorer les propriétés finales et les propriétés de mise en oeuvre. Ces produits conviennent pour être mis en oeuvre par des techniques telles que le calandrage et l'extrusion et pouvant servir à produire des produits d'insonorisation, des revêtements de sols et de murs, des garnitures thermoformées pour l'automobile.</p>		

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

5

PRODUITS EN FEUILLES OU FILMS OBTENUS AU DEPART DE  
MATIERES PLASTIQUES CHARGEES

10

Objet de l'invention

La présente invention concerne des produits en feuilles ou films obtenus au départ de « compounds », c'est-à-dire des mélanges de matières plastiques qui sont chargés de matières généralement minérales inertes telles que la craie ou la baryte et qui peuvent être mis en œuvre directement par calandrage ou extrusion, notamment pour former des feuilles ou des films servant de revêtements de sols ou de murs ou pour former des garnitures intérieures de véhicules réalisées par thermoformage ou encore pour des produits d'insonorisation.

Arrière-plan technologique

Jusqu'à présent, le polychlorure de vinyle (PVC) plastifié a été largement utilisé tant pour la réalisation de revêtements de sol que pour la production de produits d'insonorisation dans le secteur automobile. Ceci résulte essentiellement du fait que les PVC plastifiés présentent d'excellentes caractéristiques de comportement mécanique, aussi bien à basse température (par exemple jusqu'à des températures de l'ordre de -20°C)

qu'à haute température (par exemple à 70°C).

Pour diverses raisons, essentiellement écologiques, on cherche à substituer tant la résine (PVC) que son plastifiant (par exemple le phtalate de di-octyle  
5 ou DOP) par des produits sans chlore, avec ou sans addition d'huiles raffinées.

Il est logique de s'orienter vers les polyoléfines telles que la famille des polyéthylènes.

Afin de diminuer les coûts matières et/ou de  
10 réduire les quantités de déchets produits dans différents sites industriels, dans la production de produits du type revêtements de sols ou dans des produits d'insonorisation qui sont généralement thermoformés pour des applications automobiles (garnitures intérieures de véhicules) où on  
15 utilise généralement des compounds chargés, on a proposé d'introduire des polyoléfines à faible valeur ajoutée telles que les polyéthylènes basse densité (LDPE), les polyéthylènes linéaires basse densité (LLDPE), les polyéthylènes de très basse densité (VLDPE) ou encore le  
20 polypropylène (PP). Ces produits sont mis en oeuvre directement à l'état vierge en provenance du producteur ou proviennent de déchets résultant de production industrielle de produits comprenant ces matières. Il peut par exemple s'agir de déchets d'emballages contenant  
25 essentiellement ces types de produits. Il peut encore s'agir, par exemple, de déchets de moquettes qui contiennent par exemple un mélange de fibres de polypropylène, de polyamide et de polyester.

Il convient de garder à l'esprit que des  
30 compounds de ce type sont mis en oeuvre généralement par calandrage ou extrusion, et que le choix des matières doit être tel que ces opérations de calandrage ou d'extrusion

et les opérations ultérieures soient réalisables dans de bonnes conditions.

Cependant, les polymères du type polyéthylène haute densité (HDPE) ne conviennent pas, tout au moins pas en grande quantité, dans des compounds, car leur cristallinité, qui est particulièrement élevée, confère au produit des rigidités trop importantes pour les applications envisagées. En outre, le produit devient rapidement trop fragile.

Une autre conséquence de la trop forte cristallinité est qu'il est impossible de plastifier ces résines du fait que la cristallisation rejette les substances qui ne peuvent pas cristalliser avec le polymère. On observe que donc les huiles plastifiantes et les additifs du type lubrifiants sont rejetés par suite de la cristallisation, ce phénomène étant qualifié d'exsudation.

Les produits finis sont donc rapidement « gras », ce qui rend impossible la mise sur le marché d'un produit acceptable. Ce caractère gras résultant de l'exsudation rend également impossible la réalisation d'un produit du type multicouche avec une autre feuille, les adhérences entre les couches étant médiocres.

On observe également qu'une cristallisation élevée lors du refroidissement ultérieur à la mise en oeuvre à l'état fondu initie des problèmes de stabilité dimensionnelle des pièces produites, se traduisant notamment par des retraits ou des gauchissements importants.

On a donc cherché à diminuer la cristallinité des polyéthylènes HDPE en ayant recours à des polyéthylènes de plus basse densité du type LDPE ou LLDPE.

Bien que ceci permette de réduire fortement la cristallinité, l'effet obtenu dans la majorité des cas n'est pas suffisant, le produit restant fragile et rigide, et présentant trop de retrait ou étant marqué par une  
5 exsudation prononcée.

Une autre approche pour résoudre ces problèmes est le recours à la copolymérisation, qui permet encore de réduire la cristallinité.

C'est ainsi que les produits de  
10 copolymérisation du type : EVA (polymère éthylène-acétate de vinyle) donnent des produits dont les avantages sont entre autres la réduction de la cristallinité, l'assouplissement, une capacité accrue d'absorption de charges et une capacité accrue d'absorption de  
15 plastifiants ou de lubrifiants, toutes propriétés qui sont particulièrement importantes pour l'application envisagée.

Ces avantages sont cependant liés à une série d'inconvénients parmi lesquels on peut citer la réduction de la tenue mécanique à chaud, traduite par une chute du  
20 point Vicat, un risque de décomposition à haute température avec formation d'acide acétique malodorant, phénomène qui est souvent amorcé lors d'un choc thermique à 200 °C par exemple. De plus, le prix de ce type de copolymère est nettement plus élevé que celui des  
25 produits du type HDPE, LDPE et LLDPE.

On observe que les éthylènes copolymérisés avec des quantités croissantes d'alcène (par exemple du type propène, butène, pentène, hexène, octène, ...) font évoluer la résine depuis les propriétés que l'on observe  
30 pour un HDPE vers celles connues pour le LLDPE et jusqu'à VLDPE.

Pour certaines applications, les LLDPE et

VLDPE sont encore trop rigides, parce que trop cristallins, et ils ne peuvent donc convenir tels quels aux applications pour lesquelles on utilise actuellement du PVC plastifié chargé.

5 Les mêmes difficultés et explications du phénomène déjà invoquées dans le cas du LDPE s'observent également pour le LLDPE, et on peut d'ailleurs noter que le marché d'utilisation des LDPE et des LLDPE sont très semblables. On peut donc envisager un mélange LLDPE-EVA  
10 (en tenant compte cependant du prix élevé de ce dernier constituant), ou encore chercher à augmenter la souplesse intrinsèque des LLDPE en augmentant la proportion du copolymère au-delà de ce qui a été réalisé pour les LLDPE. On obtient dans ce cas les produits qualifiés de VLDPE,  
15 dont la densité varie par exemple entre 0,880 et 0,915. Ces VLDPE ont des comportements proches de celui des EVA, avec un certain nombre d'avantages supplémentaires parmi lesquels on peut citer une meilleure tenue à la chaleur (point Vicat plus élevé), un risque réduit de  
20 décomposition lors de la mise en oeuvre ou lors d'une utilisation dans des conditions de contraintes thermiques élevées. De plus, ils sont moins chers que les EVA.

On observe cependant que les VLDPE admettent généralement moins de charges que les EVA très souples.

25 On peut alors conclure que l'on peut améliorer les caractéristiques souhaitées par des mélanges du type LLDPE-EVA ou VLDPE-EVA qui peuvent être chargés et éventuellement plastifiés et/ou lubrifiés, que les compounds sont relativement aisés à mettre en oeuvre,  
30 c'est-à-dire que leur fusion et leur homogénéisation peuvent être obtenues par une méthode continue (extrudeuse continue) ou discontinue (mélangeur interne type Banbury)

et que leur extrusion ou calandrage est aisé. Un choix approprié des mélanges permet de résoudre la plupart des problèmes liés à la mise en oeuvre (par calandrage ou extrusion), à la flexibilité, à la tenue au froid, à la tenue au chaud (aussi bien pour ce qui concerne la tenue mécanique que la dégradation), à la résistance à la déchirure et à la déformabilité et au retrait, mais il est souvent difficile de concilier tous ces paramètres en maîtrisant le coût.

10 Les résultats ne sont donc pas encore totalement satisfaisants à tous égards.

Des produits du type metallocènes et leurs procédés de fabrication sont décrits dans le document US-A-5 272 236-A (incorporé à la présente demande par référence). Ils sont destinés à la réalisation entre autres de films, de fibres et d'objets moulés, éventuellement avec d'autres polyoléfiniques du type HDPE et/ou LLDPE. La nature et l'utilisation de tels films ne sont pas précisées.

20 Le document EP 0 572 034-A décrit des produits semblables pour la production de films, feuilles, objets moulés et câbles, en particulier des feuilles pour l'emballage. Il est précisé dans ce document que des charges peuvent être incorporées dans ces produits.

25 Le document WO-97/26297-A indique la possibilité de produire un mélange de polymères du type metallocène avec des plastomères polyoléfiniques et des huiles naphthéniques ou paraffiniques ainsi que des charges.

30 Eventuellement, des matières recyclées et des polymères diluants, en une teneur qui est de préférence inférieure à 50% en poids peuvent y être ajoutés. Leur

utilisation est similaire aux applications mentionnées par le document précédent.

Des formulations contenant des interpolymères essentiellement linéaires d'éthylène avec des  $\alpha$ -oléfines  
5 C<sub>30</sub>-C<sub>20</sub>, des polyoléfines de 0,1 à 80% de charges sont décrites dans le document US-5 576 374-A. Ces produits servent au moulage par injection et par soufflage ou par extrusion.

Dans le document WO 96/04419, on propose des  
10 produits de revêtement de sols. Ces produits sont constitués de polyalkènes à distribution relativement étroite de masse moléculaire et d'une charge. Les polyalkènes peuvent être « étendus » par d'autres résines polymériques. Les produits sont mis en œuvre par  
15 calandrage classique, calandrage ou enduction à chaud ou extrusion.

Le document mentionne la possibilité théorique de la présence de 50 à 60 pcr (pourcentage en poids exprimé par rapport à la quantité totale de résines)  
20 de telles autres résines.

La présence possible de polyoléfines à raison de 10 à 30 pcr, en plus des produits de base MPO, est mentionnée. Aucun exemple ne mentionne cependant, ni la mise en œuvre de polyoléfines en mélange avec des  
25 polyalkènes du type MPO, ni les propriétés d'un tel mélange.

Le document US-4 438 228-A propose pour des tapis insonorisants, pour l'industrie automobile notamment, des mélanges d'oléfines, de plastifiants et de  
30 charges.

Le document WO 94/03537-A propose des produits moulés du type couvercles, tasses et récipients à

parois fines, obtenus par extrusion suivie d'un moulage de différentes polyoléfines éthyléniques.

#### Buts de l'invention

La présente invention vise en conséquence à  
5 améliorer encore les propriétés des polyoléfines et en particulier des produits du type mélange LLDPE avec EVA et/ou VLDPE.

On vise en particulier à compenser les mauvaises caractéristiques mécaniques par un polymère  
10 reconnu pour posséder un taux très élevé de charges admissible ainsi qu'un taux élevé de rétention d'huile.

La présente invention vise notamment à proposer des compounds chargés convenant pour les usages mentionnés par adjonction des produits à faible valeur  
15 ajoutée, soit vierges, soit provenant du recyclage de déchets industriels externes, en évitant les difficultés de rigidification, de caractéristiques inférieures, en particulier de fragilité, d'exsudation, de mise en forme délicate, d'absence de formabilité, de retrait ou de  
20 gauchissement.

En particulier, on vise à éviter les difficultés résultant du fait que des polymères d'addition provenant du recyclage de déchets entraînent des difficultés liées à l'absence de constance de qualité  
25 qu'il faudra donc pouvoir maîtriser.

#### Description de formes d'exécution de l'invention

Une approche pour une solution est de compenser les mauvaises caractéristiques mécaniques par un polymère reconnu pour posséder un taux très élevé de  
30 charges admissible ainsi qu'un taux élevé de rétention d'huile.

On sait que les produits du type EPDM et EPM

répondent à ces caractéristiques. Les EPDM sont des polymères d'éthylène copolymérisés avec des quantités élevées de propylène, par exemple 20 à 45% avec au maximum quelques pour-cent d'un monomère diène. Les EPM sont des  
5 produits du même type mais ne contenant pas de diène.

On sait qu'avec un taux de propylène supérieur à 30%, l'EPDM devient quasiment totalement amorphe, ce qui lui confère une cristallinité quasiment nulle. On dispose donc d'un produit à rétention d'huile  
10 très élevée et ceci compensera la perte intrinsèque de rétention d'huile des polymères trop cristallins, par exemple le LDPE, le LLDPE ou encore le HDPE ou le polypropylène, qui par suite de leur cristallinité, ne seraient pas en mesure de réaliser la rétention souhaitée  
15 d'une quantité d'huile importante.

En fait, une teneur élevée en huile est particulièrement intéressante pour les propriétés finales du fait qu'il s'agit d'un agent facilitant grandement la mise en oeuvre de produits chargés.

20 Ceci s'applique également dans le cas des produits qualifiés de "lubrifiants".

On peut prévoir que l'amélioration des performances des EPDM dépendra directement de leur souplesse, et bien entendu de leur masse moléculaire. En  
25 effet, si la masse moléculaire est trop faible, ce polymère ne sera pas en mesure de récupérer les faiblesses des autres polymères, le phénomène d'amélioration des propriétés mécaniques lorsque la masse moléculaire des polymères augmente étant bien connu.

30 C'est ainsi que des produits du type Vistalon 5600, constitués de 68% d'éthylène, 24% de propylène et 5% de diène, sont des produits qui manifestement, s'avèrent

intéressants. Ces produits présentent comme caractéristique essentielle que leur masse moléculaire est particulièrement élevée. Pour des caoutchoucs du type EPDM, on définit l'importance des longueurs de chaînes des polymères par leur viscosité Mooney à 125 °C. Pour le Vistalon 5600, la valeur de la viscosité Mooney est de 75, ce qui correspond à un MFI équivalent à  $\pm 0,1$  (190 °C).

Bien qu'en principe, l'EPDM constitue un candidat idéal, il présente l'inconvénient d'être très cher (pratiquement le double du prix des produits du type VLDPE-EVA). De plus, du fait de sa très grande souplesse, le produit n'existe pas commercialement sous forme de granulés, et il est fourni en blocs. Il est donc difficile à doser et il est impossible de réaliser des mélanges par un système continu. Seuls des mélangeurs discontinus, par exemple des mélangeurs internes du type Banbury, permettent de traiter ce polymère. On peut donc dire que l'une de ses qualités se traduit par un inconvénient au niveau de la mise en oeuvre.

Sa très haute viscosité à l'état fondu, qui est nécessaire pour obtenir des propriétés finales satisfaisantes, rend très difficile la dispersion de ce polymère avec d'autres ingrédients à l'état fondu. Il en résulte des chutes de débit à la production et des retraits longitudinaux élevés. Ces retraits rendent nécessaire d'imposer des surlongueurs pour un produit thermoformé et dans certains cas, l'absence de stabilité dimensionnelle peut être rédhibitoire pour certaines applications du type revêtements de sol.

On peut donc considérer qu'il s'agit, lors de l'utilisation, d'un second inconvénient de ses qualités

intrinsèques.

En pratique donc, dans de nombreux cas, les inconvénients l'emportent sur les avantages, ce qui empêche l'utilisation optimale basée sur l'introduction de polymères d'addition à faible valeur ajoutée.

La Demanderesse est donc partie d'un terpolymère dérivé des monomères éthylène, propylène diène (EPDM) de référence constitué par le Vistalon 5600 qui sert de produit de comparaison.

Le Vistalon 5600 est un EPDM à bas taux d'éthylène (68%) de basse densité (0,86%) et très visqueux, c'est-à-dire présentant une viscosité Mooney à 125 °C égale à 75%, ce qui donne un MFI (190 °C) équivalent à environ 0,1% à 0,2 g/10 min, c'est-à-dire une valeur très basse.

Une telle viscosité élevée dans des compounds tels que ceux envisagés selon l'invention engendre inévitablement des problèmes de compoundage (temps de mélange élevés) pour assurer la bonne dispersion du polymère trop visqueux, mais également des problèmes de stabilité dimensionnelle ou de retrait du produit fini, obtenu par exemple sous forme d'une feuille extrudée.

Il est apparu que des polymères du type dit "métallocène", c'est-à-dire en particulier des polymères obtenus par un catalyseur dit métallocène du type de ceux cités dans US 5 272 236-A, permettent d'atteindre au moins les propriétés de ce produit de référence, mais à moindre coût et dans des conditions d'utilisation plus favorables.

Ces produits se caractérisent par leur distribution étroite des masses moléculaires et la faible proportion de polymères ramifiés, ce qui leur confère des propriétés physiques spécifiques, en particulier de

fluidité. Les catalyseurs de polymérisation dits « métallocènes » sont décrits dans cette publication.

L'invention propose des produits obtenus par calandrage ou extrusion qui sont constitués  
5 essentiellement de produits oléfiniques contenant un additif formé de polymère(s) du type métallocène et comportant de 25 à 1000 pcr (pourcentage en poids par rapport aux résines) de charges de préférence inertes, telles que la craie ou la baryte.

10 En plus de ces charges, les compositions mises en œuvre peuvent comporter des adjuvants habituels, tels que des charges dites renforcées et des adjuvants de processabilité ou d'ouvrabilité, des stabilisants thermiques et/ou des stabilisants à la lumière (UV), des  
15 pigments, des anti-oxydants, des agents de plastification, des lubrifiants, des agents de matification, des agents gonflants, des inhibiteurs de gonflement, des agents retardateur de flammes, anti-feu et anti-fumées, des agents de réticulation, des solvants ou diluants etc, en  
20 fonction des utilisations envisagées.

On utilise de préférence un agent de plastification qui est une huile minérale raffinée ou une huile synthétique et/ou des lubrifiants et additifs du type acide gras (tel que l'acide stéarique) ou du type  
25 oléate de métal (tel que le stéarate de calcium ou de zinc) ou l'érucamide.

Les polymères du type métallocène de manière générale, c'est-à-dire quelle que soit la nature des produits oléfiniques mis en œuvre (en particulier les  
30 autres polyoléfiniques), agissent comme additifs et ils sont donc présents de préférence à une teneur inférieure à 65 pcr (pourcentage en poids par rapport aux résines), de

préférence inférieure à 50 pcr.

En général, des valeurs de l'ordre de 5 à 65 pcr sont préférées et dans la pratique, des valeurs comprises entre 10 et 50 pcr sont suffisantes pour des teneurs en charges minérales inertes comprises entre 25 et 1000 pcr. On constate qu'à des teneurs supérieures à 65 pcr, en présence des charges, on n'observe plus d'améliorations et plus souvent même, une dégradation des propriétés.

10 Un métallocène à 24% d'octène et 76% d'éthylène, produit commercialement par DuPont-Dow sous la dénomination Engage 8100 est moins souple (densité 0,87) et moins visqueux que l'EPDM correspondant (Vistalon 5600 - produit de référence), c'est-à-dire présentant un MFI de 15 1, ce qui fait une viscosité Mooney équivalente de 20 et il convient donc tout particulièrement.

Les produits oléfiniques non-métallocènes mis en œuvre peuvent être des mélanges de produits du type LLDPE avec EVA et/ou VLDPE.

20 Ils peuvent être constitués totalement ou partiellement de ceux-ci à l'état de produits vierges ou de produits de recyclage.

Il peut s'agir également de composés oléfiniques du type ionomère, utilisés soit seuls, soit en 25 présence d'autres polyoléfines. Ces produits présentent en général de très bonnes propriétés de résistance à l'abrasion. Leur mise en œuvre qui s'effectue généralement par calandrage est cependant difficile, par suite d'un collage sur cylindres.

30 Il est apparu en particulier qu'un additif constitué de polymères du type métallocène facilite la compatibilité des constituants des compositions

oléfiniques chargées, sans perte des propriétés mécaniques, en particulier sans perte de la résistance à l'abrasion, tout en pouvant assurer les performances de tenue à la chaleur grâce au choix judicieux d'un polymère métallocène à haute tenue mécanique à la chaleur.

Dans ce cadre, il est opportun de choisir un métallocène à haute cristallinité et à haut point de fusion.

Les propriétés finales d'un mélange avec le polymère métallocène sont particulièrement remarquables, notamment pour ce qui concerne la tenue à froid, la tenue à la chaleur, la résistance à la déchirure et la fragilité, et la formabilité. La résistance à la déchirure et la formabilité constituent des propriétés particulièrement surprenantes, car la viscosité est incomparablement plus faible que celle de l'EPDM.

De plus, la rétention d'huile est de manière étonnante aussi importante que celle que l'on observe avec des formules contenant l'EPDM ce qui est à nouveau surprenant car la cristallinité du polymère métallocène est plus élevée que celle de l'EPDM.

La mise en oeuvre est aisée, et les retraits longitudinaux sont diminués, ce qui résulte apparemment de la réduction notable de la viscosité du polymère métallocène.

D'un point de vue pratique, ces produits sont livrés sous forme de granulés, ce qui implique un dosage plus aisé et la possibilité de travailler avec des mélangeurs continus sans cependant que l'utilisation d'un mélangeur discontinu soit exclue du cadre de l'invention.

Ces produits sont également beaucoup moins chers que l'EPDM. En fait, ils ne sont que de l'ordre de 5

à 10% plus chers que les VLDPE-EVA, alors que, l'EPDM atteint un doublement du coût par rapport à ces derniers produits.

Bien que l'on accorde généralement la  
5 préférence à un polymère métallocène résultant de la copolymérisation d'éthylène avec l'octène, il est également envisageable de recourir à des copolymères éthylènes avec l'hexène, le pentène ou le butène.

Le polymère métallocène mis en oeuvre  
10 présente de préférence une densité inférieure à 0,935, de préférence comprise entre 0,86 et 0,935 et plus particulièrement, de 0,87 à 0,935.

Son MFI est compris entre 0,1 et 30, des valeurs comprises de préférence entre 0,5 et 5 étant  
15 généralement choisies.

Ainsi qu'on l'a indiqué, on envisage d'utiliser des compounds chargés dans lesquels on introduit des polyoléfinés à faible valeur ajoutée du type LDPE, LLDPE, HDPE ou PP, et dans ce cas, le taux de  
20 métallocène est compris entre 10 et 100%, et de préférence entre 20 et 200% de ce polymère à faible valeur ajoutée.

Les feuilles ou films selon l'invention peuvent être utilisés dans la production de revêtements de sols ou de murs, en particulier ceux du type dit  
25 « compact ». Ces produits peuvent, de manière classique, être assemblés au départ d'une feuille calandree avec d'autres feuilles ou films tels que des sous-couches ou « dossiers » de produits du type voiles de verre enduits et ils sont recouverts par des couches dites d'usure et de  
30 top-coating appliquées par enduction par exemple.

Les produits de l'invention peuvent en eux-mêmes servir à constituer ces autres constituants de

l'assemblage, par exemple la couche d'usure ou la sous-couche, avantageusement en adaptant le taux de charges.

De même, pour des applications dans le secteur des véhicules automobiles, on peut réaliser des  
5 feuilles calandrées ou extrudées de différentes épaisseurs qui subissent un thermoformage pour constituer des éléments de garniture intérieure (contre-portes, etc).

Le terme calandrage doit s'entendre au sens large et couvre le laminage, le calandrage et l'enduction  
10 à chaud etc.

Il en est de même pour le terme extrusion, qui couvre toutes les variantes opératoires de techniques dites d'extrusion des polymères.

L'invention sera décrite plus en détails par  
15 des essais comparatifs en référence aux exemples qui suivent.

#### Exemples 1 à 14

Ces exemples illustrent des compositions qui peuvent, par exemple, être mises en œuvre par calandrage  
20 ou par extrusion (pourcentage exprimé en poids).

Les produits : « Escorène », « Clearflex », « Dealen », « Vistalon », « Exact » et « Engage » sont des marques de produits du commerce.

En particulier :

- 25 - Escorène 328 est un EVA à 28% de VA et un MFI de 3 ;
- Clearflex MPDO est un VLDPE de densité 0,900 et de MFI de 7 ;
- Dealen est une huile minérale raffinée non aromatique;
- Exact et Engage sont des polymères du type métallocène  
30 du commerce produits respectivement par les sociétés Exxon et DuPont-Dow.

- Les produits « déchets PE Sommer » sont des déchets de production de la demanderesse, constitués essentiellement de VLDPE (housses d'emballage de 200  $\mu\text{m}$ ) ;

- 5 - Les produits « déchets SOULIER » sont des déchets de films d'emballage à très faible résistance à la traction de LDPE, destinés à l'emballage de pneus.

Dans tous les cas, le poids total de matières est de 371 g et le mélange a été réalisé dans des conditions identiques, à savoir dans un mélangeur interne de 2 l du type X10.

Les résultats de déchirure non amorcée (DAN) et l'épaisseur mesurée des feuilles produites par calandrage sont convertis en valeurs DAN/mm qui sont reprises dans les Tableaux I à IV des exemples. Les Tableaux I et III sont des exemples de comparaison et les Tableaux II et IV, des exemples comparables respectivement aux exemples des Tableaux I et II.

Les propriétés (%E, densité et MFI -valeurs estimées pour les EPDM-) ainsi que la viscosité Mooney sont repris dans le Tableau V. Les produits les plus visqueux sont ceux à forte tendance au retrait provoquant les phénomènes de « curling ».

Les résultats des comparaisons des valeurs de déchirure NA (DAN/mm) en fonction du MFI équivalent pour les polymères EPDM et métallocènes des Tableaux I et II, sont repris à la Figure 1, celles des Tableaux III et IV sont repris à la Figure 2.

#### Exemple 15

30 L'utilisation d'un polymère métallocène avec une polyoléfine du type ionomère est illustrée par cet exemple.

Les compositions pondérales suivantes sont mises en œuvre :

5	Métallocène (Elite 5110 de la société DOW) :60
	Ionomère (Iotek 4200) :40
	Craie industrie spéciale (2 µm) :50
	Irganox 1010 :0,3
	Additif de matification :0-20
10	Lubrifiant interne/externe :0,3

Elite 5110 présente une densité de 0,9255 et un MFI de 1, Iotek 4200 un MFI de 3.

On constate de très bonnes propriétés d'abrasion du produit et une bonne tenue à la chaleur à 15 des températures supérieures à 100°C.

La mise en œuvre est possible par calandrage ou extrusion.

TABLEAU I

(exemples de comparaison)

20

N° d'exemple	1	2	3	4
Escorène 328	15,5	15,5	15,5	15,5
Clearflex MPDO	5	5	5	5
Déchets PE Sommer	20	20	20	20
Craie Ind. Spéc.	104	104	104	104
Baryte C14	192	192	192	192
Stéarine	1,5	1,5	1,5	1,5
Dealen	21	21	21	21
Vistalon 7800	12	--	--	--
Vistalon 805	--	12	--	--
Vistalon 808	--	--	12	--
Vistalon 5600	--	--	--	12
Déch. Na (DAN)	1,72	2,17	2,83	3,73
Epaisseur (mm)	1,80	1,75	1,85	2,05
Déch. NA (DAN/mm)	0,96	1,24	1,53	1,82

TABLEAU II  
(exemples selon l'invention)

N° d'exemple	5	6	7
Escorène 328	15,5	15,5	15,5
Clearflex MPDO	5	5	5
Déchets PE Sommer	20	20	20
Craie Ind. Spéc.	104	104	104
Baryte C14	192	192	192
Stéarine	1,5	1,5	1,5
Dealén	21	21	21
Engage 8150	12	--	--
Engage 8100	--	12	--
Engage 8200	--	--	12
Déch. Na (DAN)	2,68	2,42	1,82
Epaisseur (mm)	1,56	1,98	1,76
Déch. NA (DAN/mm)	1,72	1,22	1,03

5

TABLEAU III  
(exemples de comparaison)

N° d'exemple	8	9	10	11
Escorène 328	13,5	13,5	13,5	13,5
Clearflex MPDO	5	5	5	5
Déchets SOULIER	22	22	22	22
Craie Ind. Spéc.	104	104	104	104
Baryte C14	192	192	192	192
Stéarine	1,5	1,5	1,5	1,5
Dealén	21	21	21	21
Vistalon 7800	12	--	--	--
Vistalon 805	--	12	--	--
Vistalon 808	--	--	12	--
Vistalon 5600	--	--	--	12
Déch. Na (DAN)	2,30	2,79	3,20	4,15
Epaisseur (mm)	2,20	1,96	2,10	2,56
Déch. NA (DAN/mm)	1,04	1,42	1,52	1,62

**TABLEAU IV**  
**(exemples selon l'invention)**

N° d'exemple	12	13	14
Escorène 328	13,5	13,5	13,5
Clearflex MPDO	5	5	5
Déchets SOULIER	22	22	22
Craie Ind. Spéc.	104	104	104
Baryte C14	192	192	192
Stéarine	1,5	1,5	1,5
Dealen	21	21	21
Engage 8150	12	--	--
Engage 8100	--	12	--
Engage 8200	--	--	12
Déch. Na (DAN)	3,32	2,55	1,21
Epaisseur ( mm)	1,77	1,78	1,50
Déch. NA (DAN/mm)	1,87	1,43	0,81

5

**TABLEAU V**

MATIERES	%E	Densité	MFI (*2)	Mooney 125°C(*3)
<b>METALLOCENES</b>				
Engage 8100	76	0,87	1	21
Engage 8200	76	0,87	5	8
Engage 8150	75	0,868	0,5	33
<b>EPDM</b>				
Vistalon 7800	79		1,2	20
Vistalon 805	78		0,5	33
Vistalon 808	78		0,35	46
Vistalon 5600	68,5		0,15	75

REVENDICATIONS

1. Produits en feuilles ou films constitués essentiellement de polyoléfines à faible valeur ajoutée du type LDPE, LLDPE, HDPE et/ou PP en mélange avec d'autres polymères et contenant de 25 à 1000 pcr de charges, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus au départ d'un coupound comportant moins de 65 pcr d'au moins un polymère métallocène.
2. Produits en feuilles ou films selon la revendication 1, caractérisés en ce que le polymère métallocène est obtenu par copolymérisation de l'éthylène avec l'octène.
3. Produits en feuilles ou films selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que le polymère métallocène est obtenu par copolymérisation de l'éthylène avec un hexène, un pentène ou un butène.
4. Produits en feuilles ou films selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le polymère métallocène présente une densité inférieure à 0,935, de préférence comprise entre 0,86 et 0,935 et plus particulièrement, entre 0,87 et 0,935.
5. Produits en feuilles ou films selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le polymère métallocène à un MFI compris entre 0,1 et 30, de préférence entre 0,5 et 5.
6. Produits en feuilles ou films selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le taux de métallocène est compris entre 10 et 300%, de préférence entre 20 et 200% du polymère à faible valeur ajoutée du type LDPE, LLDPE, HDPE et/ou PP.
7. Produits en feuilles ou films selon l'une

quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les polymères à faible valeur ajoutée proviennent de déchets à base de polyoléfines recyclées.

8. Produits en feuilles ou films selon l'une  
5 quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les composés oléfiniques sont constitués partiellement ou totalement de polymères du type ionomère.

9. Produits en feuilles ou films selon l'une  
10 quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les charges sont des charges inertes telles que la craie ou la baryte.

10. Produits en feuilles ou films selon l'une  
15 quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le mélange est additionné d'un agent de plastification et/ou de lubrification.

11. Produits en feuilles ou films selon la  
revendication 10, caractérisés en ce que le mélange est additionné d'un agent de plastification qui est une huile minérale raffinée ou une huile synthétique et/ou de  
20 lubrifiants et additifs du type acide gras (tel que l'acide stéarique) ou du type oléate de métal (tel que le stéarate de calcium ou de zinc) ou l'érucamide.

12. Utilisation des produits en feuilles ou  
25 films selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la production de produits d'insonorisation.

13. Utilisation des produits en feuilles ou  
films selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la production de produits destinés à être thermoformés.

30 14. Utilisation des produits en feuilles ou films selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la production de produits destinés à servir de

revêtements de sols ou de murs, en particulier ceux du type dit « compact ».

15. Utilisation des produits en feuilles ou films selon l'une quelconque des revendications 1 à 11  
5 pour la production de produits destinés à être moussés.

16. Utilisation des produits en feuilles ou films selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la production de produits dans lesquels des matières textiles recyclées, constituées de mélanges de fibres de  
10 PP et ou PA et/ou polyester, sont utilisées.

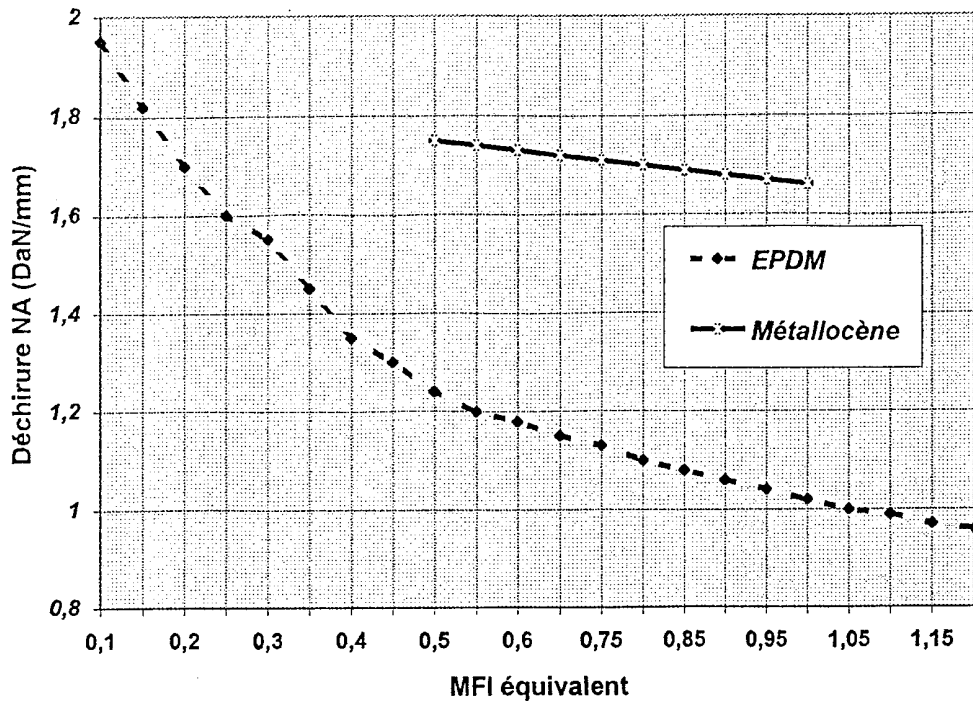


Fig. 1

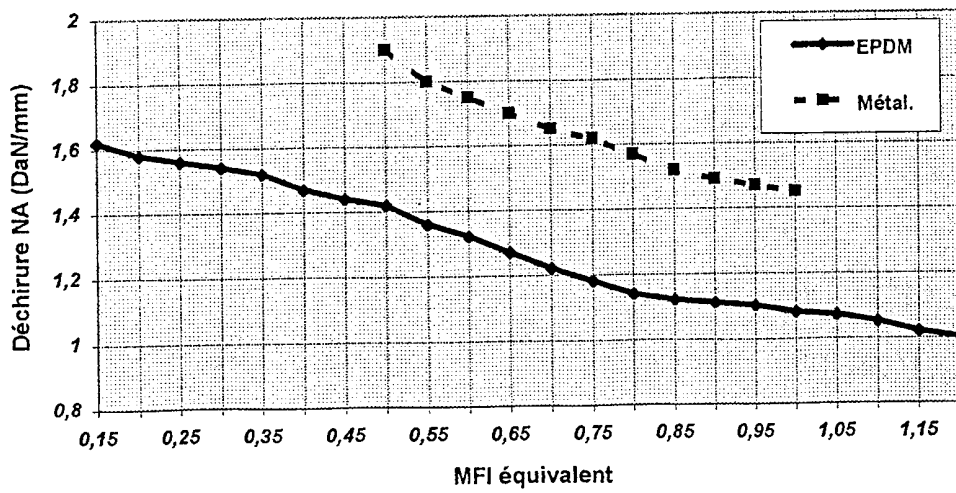


Fig. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/BE 98/00120

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 C08L23/04 C08L23/10 C08K3/00 C08J5/18

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 6 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)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 572 034 A (IDEMITSU KOSAN CO) 1 December 1993 see page 4, line 55 see page 13, line 31 see page 14, line 1 - line 15 see page 14, line 32; claims ---	1-13, 15
X	WO 97 26297 A (DOW CHEMICAL CO ;PARIKH DEEPAK R (US); CHUM PAK WING S (US); JAIN) 24 July 1997	1-11, 15
Y	see page 35, line 9 - line 22; claims ---	12-14, 16
Y	US 4 438 228 A (SCHENCK TIMOTHY T) 20 March 1984 see column 8, line 26 - line 60; claims -----	12-14, 16

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	Date of mailing of the international search report
23 October 1998	04/11/1998
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

Information on patent family members

Int. .ional Application No

PCT/BE 98/00120

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0572034 A	01-12-1993	JP 5331324 A	14-12-1993
		JP 5331237 A	14-12-1993
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
WO 9726297 A	24-07-1997	AU 1709597 A	11-08-1997
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
US 4438228 A	20-03-1984	AR 228063 A	14-01-1983
		AU 6172086 A	18-12-1986
		AU 552101 B	22-05-1986
		AU 7398881 A	18-02-1982
		BR 8105115 A	27-04-1982
		DK 355181 A	12-02-1982
		EP 0046536 A	03-03-1982
		IE 51489 B	07-01-1987
		CA 1169991 A	26-06-1984
		JP 1060055 B	20-12-1989
		JP 1652133 C	30-03-1992
		JP 57059941 A	10-04-1982
		ZA 8105482 A	30-03-1983
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den 3 Internationale No

PCT/BE 98/00120

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 6 C08L23/04 C08L23/10 C08K3/00 C08J5/18		
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 6 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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
<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	EP 0 572 034 A (IDEMITSU KOSAN CO) 1 décembre 1993 voir page 4, ligne 55 voir page 13, ligne 31 voir page 14, ligne 1 - ligne 15 voir page 14, ligne 32; revendications ---	1-13, 15
X	WO 97 26297 A (DOW CHEMICAL CO ; PARIKH DEEPAK R (US); CHUM PAK WING S (US); JAIN) 24 juillet 1997	1-11, 15
Y	voir page 35, ligne 9 - ligne 22; revendications ---	12-14, 16
Y	US 4 438 228 A (SCHENCK TIMOTHY T) 20 mars 1984 voir colonne 8, ligne 26 - ligne 60; revendications -----	12-14, 16
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° 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 23 octobre 1998		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 04/11/1998
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale 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		Fonctionnaire autorisé Clemente Garcia, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den. e Internationale No

PCT/BE 98/00120

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0572034 A	01-12-1993	JP 5331324 A JP 5331237 A	14-12-1993 14-12-1993
WO 9726297 A	24-07-1997	AU 1709597 A	11-08-1997
US 4438228 A	20-03-1984	AR 228063 A AU 6172086 A AU 552101 B AU 7398881 A BR 8105115 A DK 355181 A EP 0046536 A IE 51489 B CA 1169991 A JP 1060055 B JP 1652133 C JP 57059941 A ZA 8105482 A	14-01-1983 18-12-1986 22-05-1986 18-02-1982 27-04-1982 12-02-1982 03-03-1982 07-01-1987 26-06-1984 20-12-1989 30-03-1992 10-04-1982 30-03-1983