

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication : **2 643 378**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **89 02304**

⑤1 Int Cl⁶ : C 08 L 23/08, 45/00 // C 08 J 5/00, 3/18, 3/24;
C 08 K 13/02; (C 08 L 23/08, 23:16, 23:34) (C 08 L
61:08).

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 22 février 1989.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 34 du 24 août 1990.

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : *Société anonyme dite : NORSOLOR.* —
FR.

⑦② Inventeur(s) : Marius Hert; Christian Dousson; Guy
Maindron.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Chaillot.

⑤④ Elastomère thermoplastique à base de copolymère éthylène α -oléfine et de polynorbornène.

⑤⑦ Composition comprenant un mélange de 20 à 70 parties
en poids de polynorbornène, de 80 à 30 parties en poids d'une
polyoléfine cristalline et d'une quantité de plastifiant du poly-
norbornène suffisante pour abaisser sa température de transi-
tion vitreuse jusqu'à la gamme des caoutchoucs, caractérisée
en ce que, comme polyoléfine cristalline, on choisit un copoly-
mère d'éthylène et d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 10
atomes de carbone, ledit copolymère ayant une densité com-
prise entre 0,89 et 0,93, un taux de cristallinité compris entre
15 et 50 % et un indice de fluidité compris entre 0,5 et 15
dg/min.

De telles compositions sont utilisées pour fabriquer des
produits finis et des articles industriels par les techniques
d'extrusion, d'injection-moulage et de moulage par compres-
sion. Applications concrètes : tuyaux souples, joints pour les
industries du bâtiment et de l'automobile, soufflets de protec-
tion pour l'industrie automobile, articles injectés.

FR 2 643 378 - A1

D

ELASTOMERE THERMOPLASTIQUE A BASE DE COPOLYMERE ETHYLENE/
 α -OLEFINE ET DE POLYNORBORNENE

La présente invention concerne des compositions thermoplastiques et, plus particulièrement, des compositions élastomères thermoplastiques comprenant des mélanges de copolymère éthylène/ α -oléfine et de polynorbornène.

Les polymères de relativement haut poids moléculaire sont généralement incompatibles entre eux. Lorsqu'on mélange deux polymères de nature différente, le mélange possède généralement de médiocres propriétés mécaniques telles que résistance à la rupture et allongement à la rupture. Un couple de polymères est rarement suffisamment compatible pour former un mélange possédant des propriétés mécaniques aussi bonnes que celles du moins performant d'entre eux. Cependant, lorsque deux polymères sont compatibles, le mélange résultant peut montrer une combinaison intéressante de propriétés, c'est-à-dire que, outre de bonnes propriétés mécaniques, il peut également posséder d'autres caractéristiques favorables.

Ainsi, le brevet US-A-4 203 884 enseigne que des compositions comprenant le mélange d'une polyoléfine cristalline thermoplastique, de polynorbornène et d'une quantité de plastifiant du polynorbornène suffisante pour abaisser sa température de transition vitreuse jusqu'à la gamme des caoutchoucs possèdent des propriétés intéressantes. Plus particulièrement, ce document divulgue des compositions comprenant un mélange de 75 à 10 parties en poids de polyoléfine, de 25 à 90 parties en poids de polynorbornène et, pour 100 parties en poids de polynorbornène, de 30 à 400 parties en poids de plastifiant, lesdites compositions étant élastoplastiques, c'est-à-dire qu'elles possèdent des propriétés élastomériques tout en pouvant être transformées comme des thermoplastiques. A l'état fondu, selon cette technique, une partie du plastifiant peut se trouver présent dans la phase polyoléfine thermoplastique. Après refroidissement, le

plastifiant migre substantiellement de la phase polyoléfine cristalline vers la phase polynorbornène pour faire partie de cette dernière. De la sorte, le plastifiant améliore la thermoplasticité ou la capacité de mise en oeuvre de la composition. En règle générale, pour un degré de thermoplasticité donné, la composition requiert d'autant moins de polyoléfine que la quantité de plastifiant est plus importante.

Le brevet US-A-4 203 884 divulgue également des compositions comprenant un mélange de 10 à 90 parties en poids de polyoléfine cristalline et de 90 à 10 parties en poids de polynorbornène réticulé dispersé sous forme de particules de petite taille, et de plastifiant en quantité suffisante pour abaisser la température de transition vitreuse du polynorbornène jusqu'à la gamme des caoutchoucs. Ainsi la réticulation du polynorbornène améliore le compromis des propriétés de la composition, en particulier la résistance à la rupture, la résistance aux solvants et les propriétés à haute température. De telles compositions sont obtenues par un procédé de vulcanisation dynamique selon lequel un mélange de polynorbornène, de plastifiant, de polyoléfine et de réticulants est malaxé à une température suffisante pour réticuler le polynorbornène.

Parmi les polyoléfines cristallines thermoplastiques utilisables selon le brevet US-A-4 203 884, on peut citer le polyéthylène et le polypropylène, ce dernier étant préféré comme le confirme la comparaison des résultats illustrés par les tableaux 1 et 2 du document cité. En effet, ce document enseigne que des compositions comprenant de 30 à 60 parties en poids de polynorbornène réticulé et de 70 à 40 parties en poids d'un polyéthylène de densité $0,960 \text{ g/cm}^3$ possèdent :

- un module à 100% d'allongement au moins égal à 6,8 MPa, c'est-à-dire trop élevé, et
- un allongement à la rupture ne dépassant pas 220%, c'est-à-dire trop faible pour la plupart des

applications des élastomères thermoplastiques.

Les expériences de la demanderesse ont de plus démontré que ces mêmes compositions possèdent une déformation rémanente à la compression trop élevée et une dureté Shore A trop élevée pour la plupart des applications des élastomères thermoplastiques.

Le problème que la présente invention vise à résoudre consiste donc à choisir, parmi la vaste gamme des polymères d'éthylène, un polymère capable d'apporter à une composition élastoplastique à base de polynorbornène et de plastifiant un compromis de propriétés intéressantes la rendant apte à la plupart des applications des élastomères thermoplastiques et en particulier :

- une dureté Shore A ne dépassant pas 65,
- un allongement à la rupture qui n'est pas inférieur à 250%,
- un module à 100% d'allongement qui n'est pas supérieur à 6 MPa et de préférence pas supérieur à 3 MPa, et
- une déformation rémanente à la compression ne dépassant pas 45%.

La demanderesse a mis en évidence le fait que cet objectif peut être atteint en ayant recours à un copolymère éthylène/ α -oléfine et en sélectionnant les paramètres caractéristiques de ce copolymère dans des gammes étroites.

Plus précisément, la présente invention a pour premier objet une composition comprenant un mélange d'environ 20 à 70 parties en poids de polynorbornène, d'environ 80 à 30 parties en poids d'une polyoléfine cristalline et d'une quantité de plastifiant du polynorbornène suffisante pour abaisser sa température de transition vitreuse jusqu'à la gamme des caoutchoucs, caractérisée en ce que, comme polyoléfine cristalline, on choisit un copolymère d'éthylène et d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 10 atomes de carbone, ledit copolymère ayant une densité comprise entre 0,89 et 0,93, un taux de cristallinité compris 15 et 50% et un indice de fluidité

compris entre 0,5 et 15 dg/min. De tels copolymères sont bien connus de l'homme de l'art et peuvent être préparés par divers procédés, soit sous basse pression et à température modérée, soit sous haute pression et à température élevée. Correspondant à la gamme de densité indiquée, leur teneur molaire en α -oléfine est généralement comprise entre 1 et 10%, selon la nature de l' α -oléfine. Parmi les α -oléfines pouvant entrer dans la constitution de ces copolymères, on citera tout particulièrement le propylène, le butène-1, l'hexène-1, le méthyl-4 pentène-1 et l'octène-1. Parmi les copolymères éthylène/ α -oléfine utilisables selon la présente invention, on préfère avantageusement des terpolymères éthylène/propylène/butène-1, ainsi que des copolymères d'éthylène et d' α -oléfines supérieures (c'est-à-dire ayant au moins 4 atomes de carbone), conformes au brevet européen n° 070 220. Ces derniers sont des copolymères d'hétérogénéité macromoléculaire particulièrement marquée, c'est-à-dire dans lesquels la teneur en α -oléfine peut s'écarter notablement, selon les fractions cristallines ou amorphes dans lesquelles on la mesure, de la teneur moyenne en α -oléfine dans le copolymère. Dans certains copolymères de ce type, l'hétérogénéité peut être telle que la teneur en α -oléfine dans une fraction cristalline soit $1/10^e$ (un dixième) de la teneur moyenne et que la teneur en α -oléfine dans une fraction amorphe soit jusqu'à 5 fois la teneur moyenne. Par ailleurs, de tels copolymères hétérogènes sont avantageusement tels que leurs fractions cristallines présentent un pic unique de fusion à une température comprise entre 116° et 130°C. Parmi leurs autres caractéristiques préférentielles, on peut citer :

- un taux d'insaturation global compris entre 0,25 et 0,50 double liaison pour 1000 atomes de carbone,
- un indice de polydispersité compris entre 3 et 9 lorsque le copolymère comprend une seule α -oléfine, entre 6 et 12 lorsque le copolymère comprend au moins deux α -oléfines,
- un poids moléculaire moyen en nombre M_n compris entre

12 000 et 60 000.

Par polynorbornène au sens de la présente invention, on entend un polymère ou copolymère amorphe du bicyclo[2,2,1] heptène-2 et de ses dérivés substitués tels que décrit dans le brevet US-A-3 676 390. Parmi les plastifiants du polynorbornène capables d'abaisser sa température de transition vitreuse jusqu'à la gamme des caoutchouc, on peut citer les huiles lourdes aromatiques, naphthéniques ou paraffiniques dérivées du pétrole, de point de congélation inférieur à 0°C et de point éclair supérieur à 180°C, et les diesters de l'acide phtalique tels que les phtalates de dioctyle ou de didodécyle. Ces plastifiants peuvent être utilisés purs ou en mélange.

Afin d'améliorer le compromis des propriétés des compositions selon l'invention, il est avantageux d'effectuer la réticulation du polynorbornène, par exemple par un procédé de vulcanisation dynamique. La présente invention a donc pour second objet une composition thermoplastique comprenant un mélange d'environ 20 à 70 parties en poids de polynorbornène réticulé, d'environ 80 à 30 parties en poids d'une polyoléfine cristalline et d'une quantité de plastifiant du polynorbornène suffisante pour abaisser sa température de transition vitreuse jusqu'à la gamme des caoutchoucs, caractérisée en ce que comme polyoléfine cristalline, on choisit un copolymère d'éthylène et d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 10 atomes de carbone, ledit copolymère ayant une densité comprise entre 0,89 et 0,93, un taux de cristallinité compris entre 15 et 50% et un indice de fluidité compris entre 0,5 et 15 dg/min environ. Le copolymère éthylène/ α -oléfine présent dans la composition thermoplastique selon l'invention a déjà été décrit ci-dessus de manière détaillée au sujet des compositions comprenant un polynorbornène non réticulé. Dans les compositions thermoplastiques selon l'invention, le polynorbornène plastifié réticulé se présente avantageusement sous forme de petites particules dispersées, ce qui

permet à la composition d'être transformée et mise en oeuvre comme n'importe quel matériau thermoplastique.

Tout système de réticulation adapté pour la vulcanisation de caoutchouc diénique peut être utilisé pour la réticulation du polynorbornène dans les compositions thermoplastiques selon l'invention. Parmi les agents réticulants satisfaisants pour les caoutchoucs, on peut citer les agents de vulcanisation à base de soufre, de peroxyde, de résine phénolique, de composés azo, maléimido, quinoïde et uréthane, tels que, par exemple, du soufre libre ou des composés donneurs de soufre comme le disulfure de tétraméthylthiurame, le disulfure de thiurame, le disulfure de benzothiazyle et l'hexasulfure de dipentaméthylène thiurame, ou encore la m-phénylène bis-maléimide, la benzoquinone dioxime, le peroxyde de plomb, la diorthotolyl guanidine, la 4,4'-dithiodimorpholine, etc. Ces agents de vulcanisation peuvent être avantageusement utilisés en association avec au moins un activateur ou accélérateur de vulcanisation, tel que l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium, le benzothiazole sulfamide, le chlorure d'étain, le dibutylcarbamate de zinc, le phényléthylcarbamate de zinc, l'éthyldithiocarbamate de tellure, le polyéthylène chlorosulfoné, etc. Lorsque du soufre libre ou un composé donneur de soufre est utilisé comme agent de vulcanisation, il est préférable d'utiliser une quantité importante d'activateur ou accélérateur de vulcanisation, c'est-à-dire, par exemple, un poids d'activateur ou accélérateur compris entre 1 et 3 fois environ le poids d'agent de vulcanisation.

Les constituants du système de réticulation, et notamment l'agent de vulcanisation, sont utilisés dans les proportions usuelles connues de l'homme de l'art pour obtenir la réticulation quasi-complète du polynorbornène sans pour autant réduire son élasticité au point qu'il ne soit plus caoutchouteux. Dans les compositions thermoplastiques selon l'invention, le polynorbornène est de préférence réticulé jusqu'au point où pas plus de 10%, de

préférence pas plus de 5%, du polynorbornène puisse être
extrait par un solvant, tel que le xylène bouillant, dans
lequel le polynorbornène non-réticulé est complètement
soluble, ainsi que le copolymère éthylène/ α -oléfine. Ce
5 test d'extraction permet au passage de vérifier que le
copolymère éthylène/ α -oléfine n'a pas lui-même été
substantiellement réticulé, ce qui aurait pour effet de
nuire à la thermoplasticité de la composition.

10 Les propriétés des compositions selon l'invention
peuvent être avantageusement modifiées, pour les besoins de
certains usages particuliers, par l'addition d'ingrédients
conventionnels tels que :

- pigments blancs (oxyde de titane) ou colorés,
- agents de couplage, tels que silanes ou titanates,
- 15 - antidégradants tels que, par exemple, le sel de zinc du
mercaptopbenzimidazole,
- stabilisants, tels que, par exemple, la 2,2,4-tri-
méthyl-1,2-dihydroquinoléine polymérisée,
- adjuvants de mise en oeuvre, tels que des amines
20 aliphatiques à chaîne longue, des sels de l'acide
stéarique, etc.
- charges pulvérulentes, telles que noir de carbone,
silice, kaolin, alumine, argile, alumino-silicate,
talc, carbonate, et
- 25 - lubrifiants, tels que l'acide stéarique.

En particulier, l'addition de charges pulvéru-
lentes a pour effet d'améliorer la résistance à la rupture
et, dans certains cas, l'allongement à la rupture de la
composition thermoplastique selon l'invention. La quantité
30 de charge pouvant être incorporée à la composition peut
atteindre jusqu'à 150 parties pour 100 parties en poids de
polynorbornène, cette quantité étant bien évidemment
variable selon la nature de la charge.

35 Enfin, pour les applications dans lesquelles on
recherche une résistance élevée à l'ozone et/ou au
vieillissement thermique, les compositions selon l'invention

pourront comprendre un élastomère oléfinique, celui-ci venant en remplacement partiel du polynorbornène, de telle sorte que la somme du copolymère éthylène/ α -oléfine, du polynorbornène et de l'élastomère oléfinique soit égale à 100 parties en poids. Comme élastomère oléfinique utilisable dans les compositions selon l'invention, on peut citer notamment un terpolymère d'éthylène avec au moins une α -oléfine ayant de 3 à 6 atomes de carbone et au moins un diène. Plus particulièrement, on préfère les terpolymères éthylène-propylène-diène, le diène étant choisi parmi les diènes linéaires ou cycliques, conjugués ou non-conjugués comme par exemple le butadiène, l'isoprène, le 1,3-pentadiène, le 1,4-pentadiène, le 1-4-hexadiène, le 1,5-hexadiène, le 1,9-décadiène, le 5-méthylène-2-norbornène, le 5-vinyl-2-norbornène, les 2-alkyl-2,5-norbornadiènes, le 5-éthylidène-2-norbornène, le 5-(2-propényl)-2-norbornène, le 5-(5-hexényl)-2-norbornène, le 1,5-cyclooctadiène, le bicyclo [2,2,2] octa-2,5-diène, le cyclopentadiène, le 4,7,8,9-tétrahydroindène et l'isopropylidène tétrahydroindène. De tels terpolymères élastomériques utilisables conformément à la présente invention comprennent en général entre 15% et 60% en moles de motifs dérivés du propylène et entre 0,1% et 20% en moles de motifs dérivés du diène.

La proportion d'élastomère oléfinique utilisable dans les compositions selon l'invention est généralement telle qu'il remplace jusqu'au tiers du poids du polynorbornène présent. Ainsi, une composition comprenant 30 parties de copolymère éthylène/ α -oléfine pourra comprendre jusqu'à 23 parties en poids d'élastomère oléfinique et par conséquent au moins 47 parties en poids de polynorbornène.

Les compositions thermoplastiques selon l'invention, dans lesquelles le polynorbornène est réticulé, sont de préférence préparées par vulcanisation dynamique, c'est-à-dire en malaxant un mélange de polynorbornène, de plastifiant, de copolymère éthylène/ α -oléfine et de système

de réticulation (tel que défini ci-dessus) à une température suffisante et pendant une durée suffisante pour réticuler le polynorbornène. Le malaxage peut être effectué dans un appareillage conventionnel tel que par exemple un malaxeur Banbury, un malaxeur Brabender, un malaxeur Rhéocord ou une extrudeuse, à une température comprise entre 110° et 220°C environ pendant une durée comprise entre 3 et 15 minutes environ, cette durée étant d'autant moins longue que la température est plus élevée. Avant cette étape de malaxage, le mélange peut être d'abord homogénéisé dans un mélangeur interne à température modérée comprise entre 40° et 100°C environ.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées pour fabriquer des produits finis et articles industriels par les techniques d'extrusion, d'injection-moulage et de moulage par compression. Des applications concrètes des compositions selon l'invention comprennent notamment des tuyaux souples, des joints pour les industries du bâtiment et de l'automobile, des soufflets de protection pour l'industrie automobile, des articles injectés, tels que des roues pleines pour l'industrie du jouet, etc.

Les exemples ci-après sont donnés à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

Exemple 1 (comparatif)

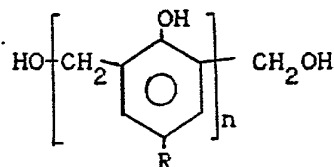
Dans une première étape, du polynorbornène est formulé avec un plastifiant, une charge, un antidégradant, un agent de vulcanisation, un pigment et un lubrifiant, dans un mélangeur interne tournant à 100 tours/min pendant 6 minutes, réglé à 80°C, puis la formulation obtenue est mise sous forme de feuille par passage sur un mélangeur à cylindre réglé à 60°C dans lequel on ajoute un accélérateur de vulcanisation. Dans une seconde étape, la masse caoutchoutique est additionnée d'une polyoléfine cristalline et reprise sur un malaxeur Brabender tournant à 90 tours/min. à une température de 180°C pendant 8 minutes. La

composition résultante est récupérée et moulée en plaques de 2,5 mm par compression, sur lesquelles on mesure les propriétés suivantes :

- dureté Shore A déterminée selon la norme ASTM-D 2240,
- 5 - allongement à la rupture, exprimé en % et déterminé selon la norme ASTM-D 412,
- module à 100% d'allongement, exprimé en MPa et déterminé selon la norme ASTM-D 412,
- set d'allongement, exprimé en % et déterminé selon la
- 10 - norme ASTM-D 412 (après un allongement de 100%).

Enfin, la déformation rémanente à la compression (DRC) pendant 22 heures à 70°C est mesurée sur des plots de 12,5 mm écrasés de 25%, déterminée selon la norme ASTM-D-395 et exprimée en %. Dans cet exemple comparatif :

- 15 - la polyoléfine cristalline est un polyéthylène conforme à l'enseignement du brevet US-A-4 203 884, de densité 0,962 et d'indice de fluidité 5,3 dg/min., commercialisé par la Société SOLVAY sous la dénomination ELTEX A 1050 F,
- 20 - le polynorbornène utilisé est commercialisé par la demanderesse sous la dénomination NORSOREX,
- le plastifiant est une huile paraffinique de point éclair égal à 225°C et de point de congélation égal à -10°C, commercialisée par la Société EXXON sous la
- 25 - dénomination FLEXON 876,
- la charge pulvérulente est du kaolin calciné,
- l'antidégardant est le sel de zinc du mercaptobenzimidazole commercialisé par la Société SAFIC-ALCAN sous la dénomination ZMBI,
- 30 - l'agent de vulcanisation est un mélange équipondéral d'une résine phénolique de formule :



- dans laquelle $n = 4$ ou 5 et R désigne un radical alkyle, commercialisée par la Société SCHENECTADY sous l'appellation SP 1045 et d'un élastomère de polyéthylène chlorosulfoné commercialisé par la Société DU PONT DE NEMOURS sous la dénomination HYPALON 20,
- l'accélérateur de vulcanisation est un mélange équi pondéral de chlorure stanneux SnCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ et d'oxyde de zinc,
 - le pigment est l'oxyde de titane,
 - le lubrifiant est l'acide stéarique.

Les quantités pondérales des divers ingrédients de la composition sont indiquées dans le tableau ci-après, ainsi que les résultats des mesures de propriétés effectuées comme décrit ci-dessus.

Exemples 2 à 5

En opérant dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1, et en utilisant les mêmes ingrédients, à l'exception de la nature de la polyoléfine cristalline, on prépare différentes compositions dont les propriétés sont indiquées dans le tableau I ci-après.

La polyoléfine cristalline utilisée aux exemples 2 et 4 est un copolymère éthylène/butène-1, de densité 0,910, possédant un indice de fluidité de 1 dg/min. et un taux de cristallinité de 30%, commercialisé par la demanderesse sous la dénomination NORSOFLEX FW 1600. La polyoléfine cristalline utilisée aux exemples 3 et 5 est un terpolymère éthylène/butène-1/propylène de densité 0,900, ayant un indice de fluidité de 7,5 dg/min. et un taux de cristallinité de 20%, commercialisé par la demanderesse sous la dénomination NORSOFLEX MW 1920.

TABLEAU I

Exemple	1	2	3	4	5
Polynorbornène	55,4	55,4	55,4	68,7	68,7
Plastifiant	83,2	83,2	83,2	103	103
Charge	22,2	22,2	22,2	27,5	27,5
Antidégradant	1,1	1,1	1,1	1,4	1,4
Agent de vulcanisation	12,1	12,1	12,1	14,9	14,9
Pigment	5,5	5,5	5,5	6,9	6,9
Lubrifiant	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7
Accélérateur de vulcanisation	5,0	5,0	5,0	6,1	6,1
Polyoléfine	44,6	44,6	44,6	31,3	31,3
Dureté Shore A	78	61	52	51	45
Allongement à la rupture	190	430	350	360	330
Module à 100% d'allongement	7,8	1,8	0,7	1,2	0,5
set d'allongement	26	11	6	9	8
D R C	49	45	40	37	32

Exemple 6 (comparatif)

En reproduisant le même processus de préparation qu'à l'exemple 1, on formule une composition dans laquelle :

- la polyoléfine et le polynorbornène utilisés sont les mêmes qu'à l'exemple 1,
- le plastifiant est une huile naphthénique commercialisée par la société TEXACO sous la dénomination DEALEN 25.
- la charge est du noir de carbone commercialisé sous la dénomination noir 990 MT (classe 9 selon la norme ASTM-D 1765),
- l'antidégradant est un mélange équimoléculaire de sel de zinc du mercaptobenzimidazole commercialisé par la société SAFIC-ALCAN sous la dénomination ZMBI et de 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoléine polymérisée.

commercialisée par la société MONSANTO sous la dénomination FLECTOL H.

- le lubrifiant est l'acide stéarique,
- l'agent de vulcanisation est un mélange équipondéral de disulfure de tétraméthylthiurame et de 4,4'-dithio-dimorpholine,
- l'accélérateur de vulcanisation est un mélange de dibutylcarbamate de zinc, de phényléthylcarbamate de zinc, d'éthyl-dithiocarbamate de tellure et d'oxyde de zinc dans des rapports pondéraux 2/0,5/1/3.
- le stabilisant est un produit commercialisé par la société BAYER sous la dénomination VULKALENT E.
- l'élastomère est un terpolymère, commercialisé par la société GOODRICH sous la référence EP 5875, comprenant 70% en poids d'éthylène, 22% en poids de propylène et 8% en poids de diène et ayant une viscosité Mooney de 50 à 125°C.

Les quantités pondérales des divers ingrédients de la composition sont indiquées dans le tableau II ci-après, ainsi que les résultats des mesures de propriétés effectuées comme décrit ci-dessus.

Exemples 7 à 10

En opérant dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 6 et en utilisant les mêmes ingrédients, à l'exception de la nature de la polyoléfine cristalline, on prépare différentes compositions dont les propriétés sont indiquées dans le tableau II ci-après.

La polyoléfine cristalline utilisée aux exemples 7 et 9 est la même que celle utilisée aux exemples 2 et 4. La polyoléfine cristalline utilisée à l'exemple 8 est la même que celle utilisée à l'exemple 3. La polyoléfine cristalline utilisée à l'exemple 10 est un copolymère éthylène/octène-1 de densité 0,918, ayant un indice de fluidité de 5,4 dg/min et un taux de cristallinité de 35%.

commercialisé par la société DSM sous la dénomination
STAMYLEX 1046.

TABLEAU II

5

Exemple	6	7	8	9	10
Polynorbornène	38	42	42	57	38
Plastifiant	85	93	93	128	85
Charge	38	41	41	57	38
Antidégredant	0,8	0,8	0,8	1,6	0,8
Agent de vulcanisation	1,2	1,2	1,2	1,7	1,2
Lubrifiant	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2
Accélérateur de vulcanisation	2,4	2,6	2,6	3,7	2,4
Stabilisant	0,4	0,4	0,4	0,6	0,4
Polyoléfine	52	48	48	29	52,5
Elastomère	9,5	10	10	14	9,5
Dureté Shore A	78	50	42	34	62
Allongement à la rupture	320	420	400	370	440
Module à 100% d'allongement	5,1	0,7	0,5	0,4	1,8
set d'allongement	13	10	10	8	16
D R C	45	40	44	34	38

30

35

REVENDEICATIONS

1 - Composition comprenant un mélange de 20 à 70 parties en poids de polynorbornène, de 80 à 30 parties en poids d'une polyoléfine cristalline et d'une quantité de plastifiant du polynorbornène suffisante pour abaisser sa température de transition vitreuse jusqu'à la gamme des caoutchoucs, caractérisée en ce que, comme polyoléfine cristalline, on choisit un copolymère d'éthylène et d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 10 atomes de carbone, ledit copolymère ayant une densité comprise entre 0,89 et 0,93, un taux de cristallinité compris entre 15 et 50% et un indice de fluidité compris entre 0,5 et 15 dg/min.

2 - Composition thermoplastique comprenant un mélange de 20 à 70 parties en poids de polynorbornène réticulé, de 80 à 30 parties en poids d'une polyoléfine cristalline et d'une quantité de plastifiant du polynorbornène suffisante pour abaisser sa température de transition vitreuse jusqu'à la gamme des caoutchoucs, caractérisée en ce que, comme polyoléfine cristalline, on choisit un copolymère d'éthylène et d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 10 atomes de carbone, ledit copolymère ayant une densité comprise entre 0,89 et 0,93, un taux de cristallinité compris entre 15 et 50% et un indice de fluidité compris entre 0,5 et 15 dg/min.

3 - Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le copolymère est un copolymère d'hétérogénéité macromoléculaire particulièrement marquée, c'est-à-dire dans lequel la teneur en α -oléfine peut s'écarter notablement, selon les fractions cristallines ou amorphes dans lesquelles on la mesure, de la teneur moyenne.

4 - Composition thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un élastomère oléfinique, celui-ci venant en remplacement partiel du polynorbornène, de telle sorte que la somme du copolymère éthylène/ α -oléfine, du polynorbornène et de l'élastomère oléfinique soit égale à 100 parties en

poids.

5 - Composition thermoplastique selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'élastomère oléfinique est un terpolymère d'éthylène, d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 6 atomes de carbone et d'au moins un diène.

6 - Composition thermoplastique selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisée en ce que l'élastomère oléfinique est un terpolymère éthylène-propylène-diène comprenant de 15% à 60% en moles de motifs dérivés du propylène, et de 0,1% à 20% en moles de motifs dérivés du diène.

7 - Composition thermoplastique selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisée en ce que le diène est choisi parmi les diènes linéaires ou cycliques, conjugués ou non conjugués.

8 - Composition thermoplastique selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisée en ce que l'élastomère oléfinique est utilisé en proportion allant jusqu'au tiers du poids du polynorbornène.

9 - Composition thermoplastique selon la revendication 3, caractérisée en ce que la teneur en α -oléfine dans le copolymère varie, selon les fractions cristallines ou amorphes, entre $1/10^e$ de la teneur moyenne et 5 fois la teneur moyenne.

10 - Composition thermoplastique selon l'une des revendications 3 et 9, caractérisée en ce que le copolymère éthylène/ α -oléfine présente un pic unique de fusion à une température comprise entre 116° et 130°C.

11 - Composition thermoplastique selon l'une des revendications 3, 9 et 10, caractérisée en ce que le copolymère éthylène/ α -oléfine comprend une seule α -oléfine et possède un indice de polydispersité entre 3 et 9.

12 - Composition thermoplastique selon l'une des revendications 3 et 9 à 11, caractérisée en ce que le poids moléculaire moyen en nombre du copolymère éthylène/ α -oléfine

est compris entre 12 000 et 60 000.

13 - Composition thermoplastique selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polynorbornène est réticulé jusqu'au point où pas plus de 10% du polynorbornène puisse être extrait par un solvant.

14 - Composition thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les pigments blancs ou colorés, les agents de couplage, les antidégradants, les stabilisants, les adjuvants de mise en oeuvre, les charges pulvérulentes et les lubrifiants.

15 - Composition thermoplastique selon la revendication 14, caractérisée en ce que ledit additif est une charge pulvérulente utilisée à raison de jusqu'à 150 parties pour 100 parties en poids du polynorbornène.

16 - Composition thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée en ce qu'elle possède :

- une dureté Shore A ne dépassant pas 65,
- un allongement à la rupture qui n'est pas inférieur à 250%,
- un module à 100% d'allongement qui n'est pas supérieur à 6 MPa et de préférence pas supérieur à 3 MPa, et
- une déformation rémanente à la compression ne dépassant pas 45%.

17 - Procédé de préparation d'une composition thermoplastique selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on malaxe un mélange de polynorbornène, de plastifiant, de copolymère éthylène/ α -oléfine et d'un système de réticulation, à une température suffisante et pendant une durée suffisante pour réticuler le polynorbornène.

18 - Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le malaxage est effectué à une température comprise entre 110° et 220°C pendant une durée comprise entre 3 et 15 minutes.