

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30.08.00.

③③ Priorité : 19.11.99 US 09443574.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.05.01 Bulletin 01/21.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : THE GOODYEAR TIRE & RUBBER
COMPANY — US.

⑦② Inventeur(s) : STOCKDALE MICHAEL KENNETH.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤④ COMPOSITION POLYMRE A BASE D'UN POLYMERE CAOUTCHOUEUX ET D'UN CAOUTCHOUC NITRILE
HYDROGENE.

⑤⑦ L'invention concerne une composition de polymères
qui peut être moulée en articles caoutchouteux ayant une
excellente résistance à la chaleur et aux huiles.

La composition comprend (1) 2 à 50 parties en poids
d'un polymère caoutchouteux constitué de motifs récurrents
qui consistent en (a) acrylate de butyle, (b) au moins l'un du
méthacrylate de méthyle, du méthacrylate d'éthyle, de
l'acrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle, (c) acrylonitri-
le, (d) styrène et (e) un agent de réticulation; et (2) 50 à 98
parties en poids d'un caoutchouc nitrile hydrogéné.

Application à la fabrication d'articles en caoutchouc pour
moteurs à combustion interne.

FR 2 801 312 - A1



Les caoutchoucs nitrile hydrogénés offrent l'avantage d'être résistants à la dégradation par oxydation aux températures élevées et offrent également une remarquable résistance aux huiles. Grâce à ces propriétés, les caoutchoucs nitrile hydrogénés possèdent d'excellentes caractéristiques pour leur emploi dans des applications où se rencontrent des températures élevées et des solvants organiques tels que des huiles. Par exemple, les caoutchoucs nitrile hydrogénés sont souvent utilisés dans des applications à l'automobile pour lesquelles il est essentiel d'avoir une bonne résistance à la chaleur et une bonne résistance aux huiles. Ainsi, les caoutchoucs nitrile hydrogénés sont souvent utilisés dans les courroies, joints, garnitures d'étanchéité et tuyaux souples pour moteurs à combustion interne.

Le caoutchouc nitrile hydrogéné est produit en hydrogénant les doubles liaisons du caoutchouc nitrile classique. Le brevet US N° 4 452 950 enseigne un procédé pour hydrogéner les doubles liaisons d'un caoutchouc nitrile pendant qu'il est sous forme de latex. Le procédé du brevet US N° 4 452 950 est exécuté en présence d'hydrazine, d'un agent oxydant et d'un initiateur à ion métallique. Malheureusement, l'hydrogénation des doubles liaisons d'un caoutchouc nitrile est une opération coûteuse, quelle que soit la technique d'hydrogénation spécifique utilisée. Le caoutchouc nitrile hydrogéné se vend actuellement à un prix d'environ 12 à 14 dollars par livre (26-30 dollars par kilogramme). Le coût élevé a fortement limité l'utilisation commerciale du caoutchouc nitrile hydrogéné, bien qu'il possède d'excellentes propriétés physiques et chimiques pour une grande diversité d'applications.

Le caoutchouc Sunigum® est actuellement vendu par The Goodyear Tire & Rubber Company à une petite fraction du prix du caoutchouc nitrile hydrogéné. Le caoutchouc Sunigum®

est constitué de motifs récurrents dérivés de (a) acrylate de butyle, ou facultativement un mélange d'acrylate de butyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle contenant jusqu'à environ 40 pour cent d'acrylate de 2-éthylhexyle, (b) 5 méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, acrylate de méthyle ou acrylate d'éthyle, (c) acrylonitrile, (d) styrène et (e) un agent de réticulation. Les polymères caoutchouteux de ce type peuvent être produits en utilisant une technique de polymérisation radicalaire en émulsion, telle que la 10 technique décrite dans le brevet US N° 5 380 785, le brevet US N° 5 616 651, le brevet US N° 5 674 933 ou le brevet US N° 5 767 173.

La présente invention concerne un mélange de caoutchouc nitrile hydrogéné avec le caoutchouc Sunigum[®], 15 qui possède des propriétés physiques et chimiques similaires à celles du caoutchouc nitrile hydrogéné considéré isolément. Le mélange de polymères de la présente invention offre l'avantage d'être beaucoup moins onéreux que le caoutchouc nitrile hydrogéné pur. Ainsi, d'importantes économies 20 peuvent être réalisées en utilisant la composition de polymères de la présente invention dans des applications exigeant de la résistance à la chaleur et de la résistance aux huiles.

La présente invention propose plus particulièrement 25 une composition polymère ayant une excellente résistance à la chaleur et aux huiles, qui est constituée (1) d'environ 2 à environ 50 parties en poids d'un polymère caoutchouteux constitué de motifs récurrents qui consistent en (a) acrylate de butyle, (b) au moins l'un du méthacrylate de 30 méthyle, du méthacrylate d'éthyle, de l'acrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle, (c) acrylonitrile, (d) styrène et (e) un agent de réticulation ; et (2) d'environ 50 à environ 98 parties en poids d'un caoutchouc nitrile hydrogéné.

Dans les applications qui exigent une grande

résistance à la traction, il est très avantageux que la composition polymère de la présente invention soit durcie avec un système durcisseur peroxydique. En utilisant de tels systèmes durcisseurs peroxydiques, on peut parvenir à des 5 résistances à la traction après vieillissement thermique qui avoisinent celles des caoutchoucs nitrile hydrogénés non mélangés. La présente invention propose donc encore une composition de polymères durcissable constituée (1) d'environ 2 à environ 50 parties en poids d'un polymère 10 caoutchouteux qui est constitué de motifs récurrents qui consistent en (a) acrylate de butyle, (b) au moins l'un du méthacrylate de méthyle, du méthacrylate d'éthyle, de l'acrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle, (c) acrylonitrile, (d) styrène et (d) un agent de réticulation ; 15 (2) environ 50 à environ 98 parties en poids d'un caoutchouc nitrile hydrogéné ; et (3) un système durcisseur peroxydique.

Le caoutchouc nitrile hydrogéné classique peut être utilisé pour préparer les compositions de polymères de la 20 présente invention. Le second composant utilisé dans les mélanges de la présente invention est un polymère caoutchouteux synthétisé en utilisant une technique de polymérisation radicalaire en émulsion, telle que la technique décrite dans le brevet US N° 5 380 785, le brevet US N° 5 616 651, 25 le brevet US N° 5 674 933 ou le brevet US N° 5 767 173. Des polymères caoutchouteux de ce type sont vendus par The Goodyear Tire & Rubber Company sous le nom de caoutchouc Sunigum®. Ces polymères caoutchouteux sont constitués de motifs récurrents qui sont dérivés de (a) acrylate de 30 butyle, ou éventuellement un mélange d'acrylate de butyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle contenant jusqu'à environ 40 pour cent d'acrylate de 2-éthylhexyle, (b) méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, acrylate de méthyle ou acrylate d'éthyle, (c) acrylonitrile, (d) styrène et 35 (e) un agent de réticulation. L'agent de réticulation est

habituellement un acrylate polyfonctionnel, un méthacrylate polyfonctionnel ou le divinylbenzène. Quelques exemples particuliers d'agents de réticulation qui peuvent être utilisés comprennent le méthacrylate d'éthylène-glycol, 5 le divinylbenzène et le diméthacrylate de 1,4-butanediol.

D'un point de vue technique, les polymères caoutchouteux utilisés dans les mélanges de la présente invention contiennent des motifs récurrents (liaisons de chaîne) qui sont dérivés de (a) acrylate de butyle, ou facultativement 10 un mélange d'acrylate de butyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle contenant jusqu'à environ 40 pour cent d'acrylate de 2-éthylhexyle, (b) méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, acrylate de méthyle ou acrylate d'éthyle, (c) acrylonitrile, (d) styrène et (e) un agent de réticulation. 15 Ces motifs récurrents diffèrent des monomères dont ils sont dérivés en ce sens qu'ils contiennent une double liaison carbone-carbone de moins qu'il n'en existe dans le monomère correspondant. En d'autres termes, une double liaison carbone-carbone est consommée pendant la polymérisation du 20 monomère en un motif récurrent dans le polymère caoutchouteux. Ainsi, lorsqu'on dit que le polymère caoutchouteux contient divers monomères, cela signifie en réalité qu'il contient des motifs récurrents qui sont dérivés de ces monomères.

25 Les polymères caoutchouteux utilisés dans les mélanges de la présente invention contiennent normalement (a) environ 40 pour cent en poids à environ 80 pour cent en poids d'acrylate de butyle, ou facultativement d'un mélange d'acrylate de butyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle 30 contenant jusqu'à 40 pour cent en poids d'acrylate de 2-éthylhexyle, (b) environ 5 pour cent en poids à environ 35 pour cent en poids de méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, acrylate de méthyle ou acrylate d'éthyle, (c) environ 4 pour cent en poids à environ 30 pour cent 35 en poids d'acrylonitrile, (d) environ 3 pour cent en poids à

environ 25 pour cent en poids de styrène et (e) environ 0,25 pour cent en poids à environ 8 pour cent en poids d'un agent de réticulation.

De préférence, ces polymères caoutchouteux contiennent (a) environ 50 pour cent en poids à environ 80 pour cent en poids d'acrylate de butyle, ou facultativement d'un mélange d'acrylate de butyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle contenant jusqu'à environ 40 pour cent d'acrylate de 2-éthylhexyle, (b) environ 3 pour cent en poids à environ 25 pour cent en poids d'au moins l'un du méthacrylate de méthyle, du méthacrylate d'éthyle, de l'acrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle, (c) environ 6 pour cent en poids à environ 30 pour cent en poids d'acrylonitrile, (d) environ 5 pour cent en poids à environ 18 pour cent en poids de styrène et (e) environ 0,5 pour cent en poids à environ 4 pour cent en poids d'un agent de réticulation.

De préférence encore, les polymères caoutchouteux utilisés dans les compositions de polymères de la présente invention sont constitués de motifs récurrents dérivés de (a) environ 55 pour cent en poids à environ 75 pour cent en poids d'acrylate de butyle, ou facultativement d'un mélange d'acrylate de butyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle contenant jusqu'à environ 40 pour cent d'acrylate de 2-éthylhexyle, (b) environ 5 pour cent en poids à environ 20 pour cent en poids d'au moins l'un du méthacrylate de méthyle, du méthacrylate d'éthyle, de l'acrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle, (c) environ 10 pour cent en poids à environ 25 pour cent en poids d'acrylonitrile, (d) environ 8 pour cent en poids à environ 14 pour cent en poids de styrène et (e) environ 1 pour cent en poids à environ 3 pour cent en poids d'un agent de réticulation. Les pourcentages mentionnés dans ce paragraphe sont exprimés par rapport au poids total du polymère caoutchouteux.

Les polymères caoutchouteux utilisés dans les mélanges de la présente invention sont synthétisés dans un

mélange réactionnel aqueux en utilisant une technique de polymérisation radicalaire. Le mélange réactionnel utilisé dans cette technique de polymérisation est constitué d'eau, des monomères appropriés, d'un initiateur générateur de radicaux libres approprié, d'un agent de réticulation, d'un agent tensio-actif choisi parmi les sulfonates et dérivés de sulfates et d'un dispersant choisi parmi des produits aromatiques de condensation du formaldéhyde et des polycarboxylates. Le mélange réactionnel utilisé dans cette technique de polymérisation contient normalement environ 10 pour cent en poids à environ 80 pour cent en poids de monomères, par rapport au poids total du mélange réactionnel. Le mélange réactionnel contient de préférence environ 20 pour cent en poids à environ 70 pour cent en poids de monomères et, de préférence encore, il contient environ 40 pour cent en poids à environ 50 pour cent en poids de monomères.

Les mélanges réactionnels utilisés pour effectuer de telles polymérisations contiennent habituellement environ 0,1 pcm (parties pour cent parties de monomère, en poids) à environ 5 pcm d'au moins un alkylsulfate métallique ou alkylsulfonate métallique et environ 0,1 pcm à environ 5 pcm d'au moins un dispersant choisi parmi les produits de condensation aromatiques du formaldéhyde et les polycarboxylates. Il est généralement préférable que le mélange réactionnel contienne environ 0,25 pcm à environ 4,25 pcm de l'alkylsulfonate métallique ou de l'alkylsulfate métallique et environ 0,25 pcm à environ 4,25 pcm du dispersant choisi parmi les produits de condensation aromatiques du formaldéhyde et les polycarboxylates. Il est normalement encore préférable que le mélange réactionnel contienne environ 0,4 pcm à environ 3,5 pcm de l'alkylsulfonate métallique ou de l'alkylsulfate métallique et environ 0,4 pcm à environ 3,5 pcm du dispersant choisi parmi les produits de condensation aromatiques du formaldéhyde et les polycarboxylates.

La technique de polymérisation radicalaire utilisée dans la synthèse du polymère caoutchouteux est normalement amorcée en incluant un initiateur générateur de radicaux libres dans le mélange réactionnel. Comme initiateur 5 générateur de radicaux libres, on peut utiliser pratiquement n'importe quel type de composé capable d'engendrer des radicaux libres. Le générateur de radicaux libres est normalement utilisé à une concentration comprise entre environ 0,01 pcm et environ 1 pcm. Les initiateurs généra- 10 teurs de radicaux libres qui sont couramment utilisés comprennent les divers composés peroxygénés tels que le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde de di-*t*-butyle, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de 15 2,4-dichlorobenzoyle, le peroxyde de décanoyle, le peroxyde de lauryle, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de *p*-menthane, l'hydroperoxyde de *t*-butyle, le peroxyde d'acétyle, le peroxyde de méthyléthylcétone, le peroxyde d'acide succinique, le peroxydicarbonate de dicétyle, le 20 peroxyacétate de *t*-butyle, l'acide *t*-butylperoxymaléique, le peroxybenzoate de *t*-butyle, le peroxyde d'acétylcyclohexylsulfonyle, etc. ; les divers composés azoïques tels que le 2-*t*-butylazo-2-cyanopropane, l'azodiisobutyrate de diméthyle, l'azodiisobutyronitrile, le 2-*t*-butylazo- 25 1-cyanocyclohexane, le 1-*t*-amylazo-1-cyanocyclohexane, etc. ; et les divers percétals alkyliques tels que le 2,2-bis(*t*-butylperoxy)butane, etc. Les initiateurs générateurs de radicaux libres peroxygénés hydrosolubles sont particulièrement utiles dans ces polymérisations aqueuses.

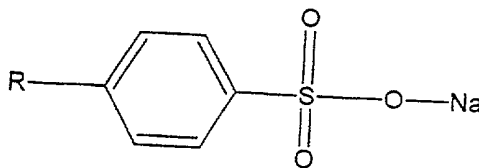
30 La polymérisation en émulsion utilisée dans la synthèse du polymère caoutchouteux est habituellement conduite à une température comprise entre environ 20°C et 88°C. Aux températures supérieures à environ 88°C, les acrylates d'alkyle monomères, tels que l'acrylate de butyle, 35 ont tendance à bouillir. En conséquence, une chemise sous

pression serait nécessaire pour chauffer ces acrylates d'alkyle monomères à des températures dépassant environ 88°C. A l'opposé, aux températures de polymérisation inférieures à environ 55°C, un système initiateur redox 5 est nécessaire pour assurer des vitesses de polymérisation satisfaisantes.

Les sulfonates et dérivés de sulfates qui sont utiles comme agents tensio-actifs sont disponibles dans le commerce en provenance d'une grande diversité de 10 fournisseurs. Par exemple, DuPont vend un alkylarylsulfonate de sodium sous le nom commercial Alkanol[®], Browning Chemical Corporation vend des dodécylbenzène-sulfonates de sodium sous le nom commercial Ufaryl[®] D1-85 et Ruetgers-Nease Chemical Company vend du cumène-sulfonate de sodium sous le 15 nom commercial Naxonate Hydrotrope[®]. Quelques exemples représentatifs d'agents tensio-actifs du type sulfonate qui peuvent être utilisés comprennent le toluène/xylène-sulfonate de sodium, le toluène-sulfonate de sodium, les cumène-sulfonates de sodium, le décyl(oxyde de diphényle)- 20 sulfonate de sodium, le dodécylbenzène-sulfonate de sodium, le dodécyl(oxyde de diphényle)sulfonate de sodium, le 1-octane-sulfonate de sodium, le tétradécane-sulfonate de sodium, le pentadécane-sulfonate de sodium, l'heptadécane-sulfonate de sodium et le toluène-sulfonate de potassium.

25 Les alkylbenzène-sulfonates métalliques constituent une classe hautement préférée d'agents tensio-actifs du type sulfonate. Le métal est généralement le sodium ou le potassium, le sodium étant préféré. Les alkylbenzène-sulfonates de sodium ont la formule développée :

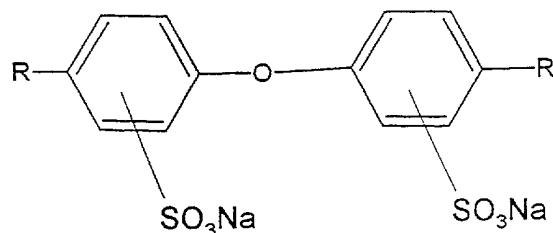
30



dans laquelle R représente un groupe alkyle contenant 1 à environ 20 atomes de carbone. Il est préférable que le groupe alkyle contienne environ 8 à environ 14 atomes 5 de carbone.

L'agent tensio-actif du type sulfonate peut être un mélange de (mono)dialkyl-éther-disulfonates. L'avantage de la structure disulfonate est qu'elle contient deux charges ioniques par molécule au lieu d'une comme c'est le cas avec 10 les agents tensio-actifs du type alkylsulfonate classiques. Des mélanges de (mono)dialkyl-éther-disulfonates qui sont utiles dans la pratique de la présente invention sont disponibles dans le commerce en provenance d'une grande diversité de fournisseurs. Par exemple, Dow Chemical vend 15 les oxydes de diphenyle alkylés disulfonés Dowfax® qui ont la formule développée :

20



dans laquelle R est un groupe alkyle qui est habituellement -C₆H₁₃, -C₁₀H₂₁, -C₁₂H₂₅ ou -C₁₆H₃₃. Des mono- et di-dodécyl- 25 (oxyde de diphenyle)disulfonates sont vendus par American Cyanamid sous la désignation d'agents tensio-actifs DPOS-45. Des agents tensio-actifs du type alpha-oléfine-sulfonates qui sont utilisables dans la présente invention sont fournis dans le commerce par Witco et Hoechst AG.

30 Les agents tensio-actifs du type sulfate qui sont utiles comprennent les alkylsulfates métalliques ayant la formule développée ROSO₃X et les alkyléthersulfates métal-

liques ayant la formule développée $RO(CH_2CH_2O)_nSO_3X$ où X représente un métal du Groupe Ia tel que le sodium ou le potassium. Le laurylsulfate de sodium, le laurylsulfate d'éthanolamine et le laurylsulfate de triéthanolamine sont 5 des exemples représentatifs d'agents tensio-actifs du type sulfate disponibles dans le commerce.

Les dispersants utilisés dans la polymérisation sont normalement des produits de condensation aromatiques du formaldéhyde ou des polycarboxylates. Les produits de 10 condensation aromatiques du formaldéhyde sont normalement des polysulfonates qui sont les produits réactionnels de composés aromatiques et de formaldéhyde. Ces savons de produits de condensation aromatiques du formaldéhyde peuvent être fabriqués par un procédé relativement simple. Par 15 exemple, dans un tel procédé, on fait réagir 200 parties de naphthalène avec 200 parties d'acide sulfurique à 98 pour cent pendant 5 heures à une température d'environ 165°C. La solution obtenue est ensuite refroidie et diluée avec 90 parties d'eau. Ensuite, on ajoute 107 parties d'une 20 solution à 30 pour cent de formaldéhyde et le mélange est agité pendant 20 heures à une température d'environ 80°C. Vers la fin de cette période de réaction, le mélange est progressivement chauffé jusqu'à 100°C. Une neutralisation est ensuite effectuée entre 20°C et 25°C avec environ 165 25 à 180 parties d'une solution à 25 pour cent d'ammoniac. Le produit de neutralisation est ensuite filtré et, si nécessaire, séché dans un dessiccateur à vide.

De nombreuses variantes de cette synthèse sont possibles, et une grande diversité de composés aromatiques 30 et de leurs dérivés peuvent réagir avec des aldéhydes, des cétones et des composés qui éliminent les groupes aldéhyde. Par exemple : (a) des dispersants produits par condensation d'acides sulfoniques aromatiques et de chlorure de benzyle ou de benzoïne ; (b) des dispersants produits par conden-

sation de divers acides alkylarylsulfoniques avec un acide arylsulfonique halogéné ; et (c) des dispersants produits par condensation de phénols ou 2-naphtols sulfonés avec le formaldéhyde et divers composés azotés.

5 Le carboxylate est également un agent dispersant polymère hydrosoluble. Par exemple, l'acide méthacrylique peut être polymérisé pour donner un homopolymère hydro-
soluble qui peut être utilisé comme dispersant du type
carboxylate. Les copolymères formés avec l'acide maléique,
10 tels que les copolymères acide acrylique-acide maléique,
acide maléique-éther de méthyle et de vinyle et diiso-
butylène-acide maléique (DIBMA), sont également très utiles
dans la pratique de la présente invention. Des dispersants
du type carboxylate sont disponibles dans le commerce en
15 provenance de divers fournisseurs.

La polymérisation radicalaire en émulsion employée
dans la synthèse du polymère caoutchouteux est habituelle-
ment conduite à une température comprise entre environ 10°C
et environ 95°C. Dans la plupart des cas, la température de
20 polymérisation employée varie entre environ 20°C et environ
80°C. La polymérisation est conduite comme un procédé
discontinu à deux étapes. Dans la première étape, un latex
contenant un polymère germe est synthétisé. Cette étape
est exécutée en polymérisant (a) de l'acrylate de butyle,
25 ou facultativement un mélange d'acrylate de butyle et
d'acrylate de 2-éthylhexyle contenant jusqu'à environ
40 pour cent d'acrylate de 2-éthylhexyle, (b) au moins
l'un du méthacrylate de méthyle, du méthacrylate d'éthyle,
de l'acrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle,
30 (c) de l'acrylonitrile et (d) un agent de réticulation.

Le latex contenant le polymère germe est
habituellement préparé par polymérisation d'un mélange de
monomères qui contient environ 40 à environ 90 pour cent en
poids d'acrylate de butyle, ou facultativement d'un mélange

d'acrylate de butyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle contenant jusqu'à environ 40 pour cent d'acrylate de 2-éthylhexyle, environ 5 à environ 35 pour cent en poids de méthacrylate de méthyle, de méthacrylate d'éthyle, d'acrylate de méthyle ou d'acrylate d'éthyle, environ 2 à environ 30 pour cent en poids d'acrylonitrile et environ 0,25 pour cent en poids à 6 pour cent en poids de l'agent de réticulation. Il est habituellement préférable que le composant monomère utilisé dans la première étape comprenne environ 10 50 pour cent en poids à environ 85 pour cent en poids d'acrylate de butyle, ou facultativement d'un mélange d'acrylate de butyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle contenant jusqu'à environ 40 pour cent d'acrylate de 2-éthylhexyle, environ 5 pour cent en poids à environ 30 pour cent 15 en poids d'acrylate d'éthyle, de méthacrylate d'éthyle, d'acrylate de méthyle ou de méthacrylate de méthyle, environ 4 pour cent en poids à environ 28 pour cent en poids d'acrylonitrile et environ 0,5 pour cent en poids à environ 4 pour cent en poids de l'agent de réticulation. Il est 20 généralement encore préférable que la composition de charge monomère utilisée dans la synthèse du latex de polymère germe contienne environ 60 pour cent en poids à environ 80 pour cent en poids d'acrylate de butyle, ou facultativement d'un mélange d'acrylate de butyle et d'acrylate 25 de 2-éthylhexyle contenant jusqu'à environ 40 pour cent d'acrylate de 2-éthylhexyle, environ 5 pour cent en poids à environ 25 pour cent en poids de méthacrylate de méthyle, de méthacrylate d'éthyle, d'acrylate de méthyle ou d'acrylate d'éthyle, environ 5 pour cent en poids à environ 30 25 pour cent en poids d'acrylonitrile et environ 1 pour cent en poids à environ 3 pour cent en poids d'agent de réticulation.

Après la préparation du latex de polymère germe, on ajoute du styrène monomère, un supplément d'acrylonitrile 35 monomère et un supplément d'agent de réticulation au latex

contenant le polymère germe. En règle générale, on ajoute 4 parties en poids à environ 30 parties en poids de styrène, environ 1 partie en poids à environ 20 parties en poids d'acrylonitrile supplémentaire et environ 0,01 à 2 parties 5 en poids de l'agent de réticulation. Dans cette seconde étape de la polymérisation, il est préférable d'ajouter environ 6 parties en poids à environ 22 parties en poids de styrène, environ 3 parties en poids à environ 12 parties en poids d'acrylonitrile et environ 0,05 partie en poids 10 à 1 partie en poids de l'agent de réticulation. Il est habituellement encore préférable d'ajouter au latex de polymère germe environ 10 parties en poids à environ 17 parties en poids de styrène, environ 4 parties en poids à environ 8 parties en poids d'acrylonitrile et environ 15 0,1 partie en poids à environ 0,5 partie en poids de l'agent de réticulation pour commencer la seconde étape de la polymérisation.

Une grande diversité d'agents de réticulation peuvent être utilisés pour exécuter les polymérisations 20 utilisées dans la synthèse du polymère caoutchouteux. Quelques exemples représentatifs d'agents de réticulation qui peuvent être utilisés comprennent des acrylates difonctionnels, des méthacrylates difonctionnels, des acrylates trifonctionnels, des méthacrylates trifonctionnels et le 25 divinylbenzène. Le diméthacrylate de 1,4-butanediol s'est montré particulièrement utile comme agent de réticulation.

Dans la plupart des cas, la polymérisation est poursuivie jusqu'à ce qu'un taux élevé de conversion des monomères ait été atteint. Lorsque la polymérisation 30 est achevée, il est normalement souhaitable d'ajouter un amino-alcool à l'émulsion pour désodoriser le latex. L' amino-alcool répond généralement à la formule développée HO-A-NH_2 où A représente un groupe alkylène qui contient 2 à environ 20 atomes de carbone. Il est normalement préféré 35 rable que l' amino-alcool contienne 2 à environ 10 atomes

de carbone, les amino-alcools les plus appréciés contenant 2 à environ 5 atomes de carbone. Un exemple représentatif d'un amino-alcool hautement préféré est l'éthanolamine ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) qui est également appelée 2-aminoéthanol 5 et 2-hydroxyéthylamine. Quelques exemples supplémentaires d'amino-alcools préférés comprennent le 3-aminopropanol, le 4-aminobutanol, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, le 2-amino-2-éthyl-1,3-propanediol, le N-méthyl-2,2-imino-éthanol et le 5-aminopentanol.

10 Cette étape de désodorisation est effectuée dans des conditions qui permettent à l'amino-alcool de réagir avec l'acrylate de *n*-butyle et l'acrylonitrile résiduels qui sont présents dans l'émulsion. Cette réaction avance sur un large intervalle de température et l'étape de désodorisation 15 peut être conduite à n'importe quelle température comprise entre environ 5°C et environ 95°C. Cependant, pour des raisons pratiques, l'étape de désodorisation est normalement conduite à une température comprise entre environ 20°C et environ 70°C. Étant donné que la réaction est plus rapide 20 aux plus hautes températures, la durée de réaction nécessaire diminue avec l'élévation de la température. Par exemple, à une température d'environ 20°C, il peut falloir un temps de séjour de 1 à 3 jours dans l'étape de désodorisation. En revanche, à une température d'environ 65°C, il ne 25 faut normalement qu'environ 2 heures de temps de réaction.

La durée nécessaire pour que l'amino-alcool réagisse avec l'acrylate de *n*-butyle monomère résiduel et l'acrylonitrile monomère résiduel dépend aussi de la concentration employée d'amino-alcool. En règle générale, on 30 ajoute environ 0,05 pour cent en poids à environ 2 pour cent en poids de l'amino-alcool par rapport au poids total de l'émulsion. Plus couramment, on ajoute environ 0,1 pour cent en poids à environ 1,5 pour cent en poids de l'amino-alcool. Il est normalement préférable d'utiliser environ 0,3 pour

cent en poids à environ 1 pour cent en poids de l'aminoolcool.

Le polymère caoutchouteux préparé par le procédé de polymérisation discontinu à deux étapes est séparé de l'émulsion (latex) après l'étape de désodorisation facultative. Cette séparation peut être accomplie en utilisant des techniques de coagulation classiques. Par exemple, la coagulation peut être effectuée par addition de sels et/ou d'acides au latex.

10 Après que le polymère caoutchouteux a été séparé par coagulation, il peut être lavé pour réduire encore les odeurs. Ce lavage peut être exécuté en versant ou en pulvérisant simplement de l'eau sur le polymère caoutchouteux. Le polymère caoutchouteux peut également être lavé en 15 étant placé dans un bain d'eau qui réduit encore les odeurs. Après avoir été lavé, le polymère caoutchouteux est généralement séché.

Il est parfois avantageux de transformer le polymère caoutchouteux sec en une poudre pour faciliter son 20 utilisation. Dans ce cas, il est souhaitable d'ajouter un agent de division au polymère caoutchouteux. Quelques exemples représentatifs d'agents de division qui peuvent être utilisés comprennent le carbonate de calcium, le poly(chlorure de vinyle) préparé en émulsion et la silice. 25 Le carbonate de calcium est un agent de division très avantageux qui peut être utilisé dans ces applications.

Le polymère caoutchouteux est ensuite mélangé avec un caoutchouc nitrile hydrogéné pour produire les compositions de polymères de la présente invention. Ces mélanges 30 peuvent être préparés en mélangeant le polymère caoutchouteux avec le caoutchouc nitrile hydrogéné en utilisant des techniques de mélange classiques. Il est très préférable que le polymère caoutchouteux soit sous forme pulvérulente lorsqu'il est mélangé au caoutchouc nitrile hydrogéné pour

former les mélanges de la présente invention.

Les compositions de polymères de la présente invention contiennent habituellement environ 2 parties en poids à environ 50 parties en poids du polymère caoutchouteux et environ 50 parties en poids à environ 98 parties en poids du caoutchouc nitrile hydrogéné. De préférence, les compositions de polymères de la présente invention contiennent environ 15 parties en poids à environ 40 parties en poids du polymère caoutchouteux et environ 60 parties en 10 poids à environ 85 parties en poids du caoutchouc nitrile hydrogéné. De préférence encore, les compositions de polymères de la présente invention contiennent environ 20 parties en poids à environ 30 parties en poids du polymère caoutchouteux et environ 70 parties en poids à 15 environ 80 parties en poids du caoutchouc nitrile hydrogéné.

Les compositions de polymères de la présente invention peuvent également contenir des charges telles que le noir de carbone et/ou la silice. Ces charges peuvent être présentes en des quantités allant jusqu'à environ 150 pcc 20 (parties en poids pour 100 parties en poids de caoutchouc). Les charges sont habituellement présentes en des quantités d'environ 20 pcc à environ 100 pcc. Des huiles plastifiantes peuvent également être incluses dans les mélanges de la présente invention. Les huiles plastifiantes sont habituel- 25 lement présentes en des quantités comprises entre environ 2 pcc et environ 50 pcc. Les huiles plastifiantes sont plus couramment présentes en des quantités d'environ 5 pcc à environ 20 pcc. Les compositions de polymères de la présente invention peuvent également contenir facultativement 0 à 30 10 pcc de résines d'adhésivité, 0 à 10 pcc de résine de renforcement, 0 à 10 pcc d'acides gras, 0 à 2,5 pcc de peptisants, 0 à 2,5 pcc d'un agent antidégradation et 0 à 1 pcc d'un inhibiteur de vulcanisation prématurée.

Les mélanges de la présente invention peuvent être 35 durcis avec des systèmes durcisseurs à base de soufre ou

de peroxyde. Les systèmes durcisseurs à base de soufre contiennent habituellement du soufre et/ou un composé contenant du soufre, au moins un accélérateur, de l'oxyde de zinc, facultativement une résine d'adhésivité, facultativement une résine de renforcement, facultativement un ou plusieurs acides gras, facultativement un peptisant et facultativement ou un plusieurs inhibiteurs de vulcanisation prématurée. Ces mélanges contiennent habituellement environ 0,5 pcc à environ 5 pcc de soufre et/ou d'un composé contenant du soufre. Il est habituellement préférable que le soufre soit présent en une quantité comprise entre 1 pcc et 2,5 pcc. Il peut être souhaitable d'utiliser du soufre insoluble dans le cas où l'efflorescence pose un problème.

Pour obtenir une grande résistance à la traction, il est avantageux de durcir la composition de caoutchouc avec un système durcisseur peroxydique. Une grande diversité de composés peroxygénés peuvent être utilisés pour durcir les mélanges de polymères de la présente invention. Quelques exemples représentatifs de composés peroxygénés qui peuvent être utilisés comprennent le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde de di-*t*-butyle, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de 2,4-dichlorobenzoyle, le peroxyde de décanoyle, le peroxyde de lauryle, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de *p*-menthane, l'hydroperoxyde de *t*-butyle, le peroxyde d'acétyle, le peroxyde de méthyléthylcétone, le peroxyde d'acide succinique, le peroxydicarbonate de dicétyle, le peroxyacétate de *t*-butyle, l'acide *t*-butylperoxymaléique, le peroxybenzoate de *t*-butyle, le peroxyde d'acétylcyclohexylsulfonyle, etc. ; les divers composés azoïques tels que le 2-*t*-butylazo-2-cyanopropane, l'azodiisobutyrate de diméthyle, l'azodiisobutyronitrile, le 2-*t*-butylazo-1-cyanocyclohexane, le 1-*t*-amylazo-1-cyanocyclohexane, etc. Le composé peroxygéné est habituellement utilisé dans le système durcisseur peroxydique en une

quantité d'environ 0,5 pcc à environ 10 pcc. Le composé peroxygéné est plus couramment utilisé en une quantité d'environ 1 pcc à environ 6 pcc. Un coagent peut être facultativement inclus dans le système durcisseur peroxydique.

5 La présente invention est illustrée par les exemples suivants. Ces exemples n'ont qu'une vocation illustrative et ne doivent pas être considérés comme limitant le cadre de la présente invention ni la manière dont elle peut être mise en pratique. Sauf mention
10 contraire, les parties et pourcentages sont tous exprimés en poids.

Exemple 1

Dans cette expérience, on synthétise un polymère caoutchouteux utilisable dans les compositions de polymères
15 de la présente invention. La polymérisation est conduite dans un réacteur ayant une capacité de 100 litres. Le réacteur est équipé d'un agitateur à turbine à écoulement axial qui fonctionne à 110 tr/min (tours par minute).

Le réacteur est chargé avec 74,6 kg (kilogrammes)
20 d'eau, 0,92 kg d'un savon d'hémi-ester maléique (fabriqué avec un alcool gras en C₁₆), 0,31 kg d'une solution aqueuse à 50 pour cent d'hydroxyde de potassium, 0,062 kg de dodécylbenzène-sulfonate de sodium, 18,0 kg d'acrylate de *n*-butyle, 2,6 kg d'acrylonitrile, 5,1 kg d'acrylate
25 de méthyle, 0,38 kg de diméthacrylate de 1,4-butanediol, 0,078 kg de *t*-dodécylmercaptan et 0,058 kg de persulfate de potassium. Une température d'environ 60°C est maintenue durant toute la polymérisation. Lorsque la teneur en matière sèche totale atteint environ 25 pour cent, on ajoute
30 un supplément de 0,025 kg de persulfate de potassium. Cette première étape de la polymérisation est conduite pendant une période d'environ 2,5 heures. Cette polymérisation de première étape donne un latex de polymère germe qui est utilisé dans la seconde étape de polymérisation.

Dans la seconde étape de polymérisation, le réacteur contenant le latex de polymère germe est chargé avec 1,47 kg d'acrylonitrile, 3,4 kg de styrène, 0,050 kg de divinylbenzène et 0,009 kg de *t*-dodécylmercaptan. La polymérisation progresse jusqu'à ce que la teneur en matière sèche atteigne environ 30 pour cent. Le latex produit a une couleur blanche, un pH d'environ 6,5, une viscosité Brookfield d'environ 6 mPa.s, une tension superficielle d'environ 49 mN/m et une taille de particules d'environ 80 nanomètres. Cependant, le latex a une concentration d'acrylonitrile résiduel d'environ 1480 ppm (parties par million), une concentration d'acrylate de *n*-butyle résiduel d'environ 325 ppm et il dégage une forte odeur. Les taux de monomères résiduels sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse.

Le latex formé est ensuite coagulé et un caoutchouc sec est isolé. Par chromatographie en phase gazeuse, on détermine que le caoutchouc sec contient 24 ppm d'acrylonitrile résiduel et 300 ppm d'acrylate de *n*-butyle. Le caoutchouc sec a une odeur indésirable.

Le polymère caoutchouteux formé est également soumis à un essai pour évaluer les caractéristiques de formation de buée. Dans la méthode employée, le condensat provenant d'un échantillon de 10 grammes maintenu à 100°C est capté pendant 16 heures sur une feuille d'aluminium refroidie qui est supportée par une plaque de verre. Après la période de 16 heures, on détermine par gravimétrie qu'il s'est formé environ 4 mg de condensat.

Exemple 2

Dans cette expérience, un polymère caoutchouteux est synthétisé en suivant un mode opératoire similaire à celui de l'Exemple 1. Cette polymérisation est conduite dans un réacteur ayant une capacité de 100 litres. Le réacteur est équipé d'un agitateur à turbine à écoulement axial qui

fonctionne à 110 tr/min. Le réacteur est initialement chargé avec 70,92 kg d'eau, 0,87 kg de monomaléate de dodécanol, 0,40 kg d'une solution aqueuse à 50 pour cent d'hydroxyde de potassium, 0,06 kg de dodécylbenzène-sulfonate de sodium, 5 0,06 kg de pyrophosphate de sodium, 0,05 kg de triéthanolamine, 22,13 kg d'acrylate de *n*-butyle, 2,60 kg d'acrylonitrile, 1,30 kg de méthacrylate de méthyle, 0,65 kg de diméthacrylate de 1,4-butanediol, 0,08 kg de *t*-dodécylmercaptan et 1,56 kg d'une solution à 5 pour cent de 10 persulfate de potassium. Une température d'environ 35°C est maintenue durant toute la polymérisation. Lorsque la teneur en matière sèche totale atteint environ 24 pour cent, on ajoute un supplément de 0,52 kg de solution de persulfate de potassium. Cette première étape de la polymérisation est 15 conduite pendant une période d'environ 2,5 heures. Cette première étape de polymérisation donne un latex de polymère germe qui est utilisé dans la seconde étape de polymérisation.

Dans la seconde étape de polymérisation, le 20 réacteur contenant le latex de polymère germe est chargé avec 1,49 kg d'acrylonitrile, 3,47 kg de styrène, 0,050 kg de divinylbenzène et 9,3 mg de *t*-dodécylmercaptan. La température de polymérisation est ensuite élevée à 70°C et on laisse la polymérisation se poursuivre. Lorsque la 25 polymérisation est terminée, le latex formé est coagulé et un caoutchouc sec est isolé.

Exemple 3

Dans cette expérience, un polymère caoutchouteux est préparé dans un réacteur en verre de 2 litres. Dans le 30 mode opératoire suivi, le réacteur est chargé initialement avec 1126 g d'eau, 5,93 g d'une solution aqueuse à 50 pour cent d'hydroxyde de potassium, 14,0 g de monomaléate d'hexadécyle, 1,0 g d'une solution à 30 pour cent de dodécylbenzène-sulfonate de sodium, 1,0 g de pyrophosphate de

sodium, 231 g d'acrylate de *n*-butyle, 105 g d'acrylonitrile, 42 g d'acrylate de 2-éthylhexyle, 42 g d'acrylate de méthyle, 8,4 g de diméthacrylate de 1,4-butanediol, 0,84 g de méthacrylate de *t*-dodécyle, 8,3 g d'une solution aqueuse à 5 pour cent de triéthanolamine et 24,9 g d'une solution aqueuse à 5 % de persulfate de potassium. Une température d'environ 35°C est maintenue pendant la première étape de polymérisation. Lorsque la teneur en matière sèche atteint environ 20 pour cent, la température de réaction est élevée à environ 60°C et l'on introduit dans le réacteur 24 g d'acrylonitrile supplémentaire, 56 g de styrène, 0,96 g de divinylbenzène et 0,16 g de *t*-dodécylmercaptan. Lorsque la polymérisation est terminée, le latex formé est coagulé et un caoutchouc est isolé.

15

Exemple 4

Dans cette expérience, un polymère caoutchouteux est préparé dans un réacteur en verre de 2 litres. Dans le mode opératoire suivi, le réacteur est chargé initialement avec 1126 g d'eau, 5,93 g d'une solution aqueuse à 50 pour cent d'hydroxyde de potassium, 14,0 g de monomaléate d'hexadécyle, 1,0 g d'une solution à 30 pour cent de dodécylbenzène-sulfonate de sodium, 1,0 g de pyrophosphate de sodium, 168 g d'acrylate de *n*-butyle, 105 g d'acrylonitrile, 105 g d'acrylate de 2-éthylhexyle, 42 g d'acrylate de méthyle, 6,3 g de diméthacrylate de 1,4-butanediol, 0,44 g de méthacrylate de *t*-dodécyle, 8,3 g d'une solution aqueuse à 5 pour cent de triéthanolamine et 24,9 g d'une solution aqueuse à 5 pour cent de persulfate de potassium. Une température d'environ 35°C est maintenue pendant la première étape de polymérisation. Lorsque la teneur en matière sèche atteint environ 20 pour cent, la température de réaction est élevée à environ 60°C et l'on introduit dans le réacteur 24 g d'acrylonitrile supplémentaire, 56 g de styrène, 0,96 g de divinylbenzène et 0,16 g de *t*-dodécylmercaptan.

Lorsque la polymérisation est terminée, le latex formé est coagulé et un caoutchouc est isolé.

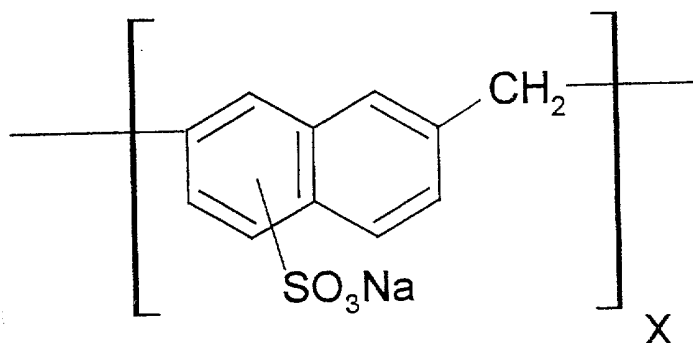
Exemple 5

Dans cette expérience, le latex préparé dans
5 l'Exemple 1 est désodorisé avant d'être coagulé. Cette
opération est effectuée en ajoutant au latex 0,5 pour cent
en poids (par rapport au poids total du latex) d'éthanol-
amine à la température ambiante (environ 22°C). Après
1 jour, le taux d'acrylonitrile résiduel s'est abaissé de
10 1480 ppm à 51 ppm et le taux d'acrylate de *n*-butyle résiduel
s'est abaissé de 325 ppm à 30 ppm. Après trois jours, le
taux d'acrylate de *n*-butyle résiduel devient indétectable.

Le latex désodorisé est ensuite coagulé et un
caoutchouc sec est isolé. Les taux résiduels d'acrylonitrile
15 et d'acrylate de *n*-butyle sont trop faibles pour être
détectés par chromatographie en phase gazeuse dans le
caoutchouc sec. Le caoutchouc sec isolé n'a pas d'odeur
indésirable.

Exemple 6

20 Dans cette expérience, on reprend le mode
opératoire décrit dans l'Exemple 1, mais en remplaçant la
quantité de 0,92 kg de savon d'hémi-ester maléique par
0,612 kg d'un savon de produit de condensation aromatique du
formaldéhyde. Le mode opératoire suivi dans cette expérience
25 diffère également de celui décrit dans l'Exemple 1 par le
fait que la quantité de dodécylbenzène-sulfonate de sodium
est élevée à 0,3 kg. Le savon de produit de condensation
aromatique du formaldéhyde utilisé dans cette expérience est
le sel de sodium du produit de condensation d'acide
30 naphthalène-sulfonique et de formaldéhyde. Son poids
moléculaire est compris entre environ 1000 et environ 5000
et il peut être représenté par la formule développée :



5

Le polymère caoutchouteux produit est ensuite soumis à un essai pour évaluer les caractéristiques de formation de buée. Dans la méthode employée, le condensat
 10 provenant d'un échantillon de 10 grammes maintenu à 100°C est capté pendant 16 heures sur une feuille d'aluminium refroidie supportée par une plaque de verre. Après la période de 16 heures, on détermine par gravimétrie qu'il s'est formé 0,3 mg de condensat. Ainsi, les caractéristiques
 15 de formation de buée du polymère caoutchouteux produit dans cette expérience sont bien meilleures que les caractéristiques de formation de buée du polymère caoutchouteux synthétisé dans l'Exemple 1 où l'on avait recueilli 4,0 mg de condensat dans l'essai de formation de
 20 buée. En d'autres termes, le polymère caoutchouteux produit dans cette expérience engendre moins de 10 pour cent de la quantité de buée engendrée avec le polymère caoutchouteux de l'Exemple 1.

Exemple 7

25 Dans cette expérience, on reprend le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1, mais en remplaçant la quantité de 0,92 kg de savon d'hémi-ester maléique par 0,765 kg d'un savon de polycarboxylate Sokalan. Le mode opératoire suivi dans cette expérience diffère également de
 30 celui décrit dans l'Exemple 1 par le fait que la quantité de dodécylbenzène-sulfonate de sodium est élevée à 0,306 kg.

Le polymère caoutchouteux produit est ensuite

soumis à un essai pour évaluer les caractéristiques de formation de buée. Dans la méthode employée, le condensat provenant d'un échantillon de 10 grammes maintenu à 100°C est capté pendant 16 heures sur une feuille d'aluminium 5 refroidie supportée par une plaque de verre. Après la période de 16 heures, on détermine par gravimétrie qu'il s'est formé 0,4 mg de condensat. Ainsi, les caractéristiques de formation de buée du polymère caoutchouteux produit dans cette expérience sont bien meilleures que les 10 caractéristiques de formation de buée du polymère caoutchouteux synthétisé dans l'Exemple 1.

Exemples 8 à 11

Dans cette expérience, on prépare des mélanges de 75 parties en poids de caoutchouc nitrile hydrogéné (HNBR) 15 Zetpol 2020 avec 25 parties en poids de caoutchouc Sunigum® (Exemples 10 et 11) et on les compare à des témoins ne contenant que le caoutchouc nitrile hydrogéné Zetpol 2020 (Exemples 8 et 9). Dans le mode opératoire suivi, on prépare une composition de stade non productif (un mélange ne 20 contenant pas de durcisseur), puis on prépare une composition de stade productif (un mélange contenant un durcisseur). Le Tableau I indique les ingrédients utilisés dans la préparation des mélanges et quelques-unes des propriétés physiques des mélanges produits. A noter que Vanox ZMTI 25 est le sel de zinc de 4-méthylmercaptobenzimidazole et de 5-méthylmercaptobenzimidazole. Varox DCP-40KE est du peroxyde de dicumyle à 40 % d'ingrédient actif. Captax est du 2-mercaptobenzothiazole. Methyl Tuads est un ultra-accélérateur consistant en tétraméthyl(disulfure de 30 thiurame).

TABLEAU I

HNBR/SUNIGUM®				
	8	9	10	11
<u>Ingrédient</u>				
Zetpol 2020 HNBR	100	100	75	75
Sunigum®	0	0	25	25
Acide stéarique	1	1	1	1
Noir de carbone N762	40	40	40	40
Adipate plastifiant	15	15	15	15
Agerite Resin D	1	1	1	1
Vanox ZMTI	1	1	1	1
Mélange Non productif	158	158	158	158
Mélange Non productif	158	158	158	158
Oxyde de zinc Kadox-911C	5	0	5	0
Soufre	0,5	0	0,5	0
Methyl TUADS	2	0	2	0
Captax (MBT)	0,5	0	0,5	0
Varox DCP-40KE	0	7	0	7
Diacrylate métallique	0	20	0	20
Parties totales	166	185	166	185
<u>Grillage Mooney</u>				
Viscosité minimale	19,4	20,2	18,1	17,5
Temps jusqu'à élévation de 10 points, ou	0	10	0	7,3
Élévation au bout de 20 min	25,3		19,9	
CONDITIONS : Température 121°C ; Taille du rotor : petit				
<u>Rhéomètre - Disque Oscillant</u>				
Couple maximal (MH)	43,3	52,4	35,8	49,7
Couple minimal (ML)	6,3	10,9	6,2	12,3
tc 50	2,75	2,85	2,95	2,65
tc 90	4,8	7,9	5,6	7,35
ts 1	1,7	1,05	1,9	1,05
CONDITIONS : Moteur : 30 min ; Arc : 1 degré ; Préchauffage : 0 min ; Fréquence : 100 ; Gamme : 0-100 ; Température : 170°C				

	8	9	10	11
<u>Tension et Allongement - Initiaux</u>				
Tension à la rupture, MPa	26,02	23,06	13,72	14,27
Allongement à la rupture, %	578	532	516	472
Module à 100 %, MPa	1,58	3,10	1,75	3,67
Module à 300 %, MPa	5,16	12,72	5,14	10,63
Module à 500 %, MPa	13,11	21,59	12,22	0
Dureté Shore A	59	71	60	74
CONDITIONS : Vitesse de tête transversale : 50,8 cm/min ; Poinçon : Poinçon C				
<u>Vieillissement au four à air - T & A - 70 heures à 121°C</u>				
Tension à la rupture, MPa	23,37	27,52	13,72	16,15
Allongement à la rupture, %	450	480	385	369
Module à 100 %, MPa	2,35	4,07	2,92	5,34
Module à 300 %, MPa	10,42	17,49	10,04	14,39
Dureté Shore A	64	75	67	80
Tension, % de variation	-10,2	19,38	0	13,19
Allongement, % de variation	-22,1	-9,77	-25,4	-21,8
Dureté, points de variation	5	4	7	6
CONDITIONS : Vitesse de tête transversale : 50,8 cm/min ; Poinçon : Poinçon C				
<u>Vieillissement au four à air - T & A - 168 h à 121°C</u>				
Tension à la rupture, MPa	26,72	27,71	15,68	17,71
Allongement à la rupture, %	474	422	404	378
Module à 100 %, MPa	2,49	4,94	3,06	5,96
Module à 300 %, MPa	11,88	20,37	11,13	15,66
Dureté Shore A	66	78	68	82
Tension, % de variation	2,703	20,19	14,27	24,06
Allongement, % de variation	-18	-20,7	-21,7	-19,9
Dureté, points de variation	7	7	8	8
CONDITIONS : Vitesse de tête transversale : 50,8 cm/min ; Poinçon : Poinçon C				

	8	9	10	11
<u>Vieillissement au four à air - T & A - 168 h à 149°C</u>				
Tension à la rupture, MPa	17,66	23,82	15,49	18,24
Allongement à la rupture, %	244	238	208	192
Module à 100 %, MPa	6,00	9,63	8,12	11,67
Module à 300 %, MPa	0	0	0	0
Dureté Shore A	76	83	80	89
Tension, % de variation	-32,1	3,319	12,86	27,83
Allongement, % de variation	-57,8	-55,3	-59,7	-59,3
Dureté, points de variation	17	12	20	15
CONDITIONS : Vitesse de tête transversale : 50,8cm /min ; Poinçon : Poinçon C				
<u>Immersion dans un fluide - T & A - 168 h à 149°C/Huile IRM N° 903</u>				
Module à 100 %, MPa	1,13	3,47	1,65	4,45
Module à 300 %, MPa	2,99	15,02	4,79	12,67
Allongement à la rupture, %	626	415	600	316
Dureté Shore A	57	70	60	74
Tension à la rupture, MPa	10,27	21,30	9,79	13,04
Gonflement, % en volume	7,71	7,27	8,66	7,42
Tension, % de variation	-60,5	-7,63	-28,6	-8,65
Allongement, % de variation	8,3	-22	16,3	-33,1
Dureté, points de variation	-2	-1	0	0
CONDITIONS : Vitesse : 50,8 cm/min ; Poinçon : Poinçon C				

Exemples 12 à 17

Dans cette série d'expériences, des mélanges 5 contenant 75 parties de caoutchouc nitrile hydrogéné Zetpol 2020 et 25 parties de caoutchouc Sunigum® ont été préparés et durcis en suivant le mode opératoire général décrit dans les Exemples 8 à 11. Le Tableau II indique ingrédients utilisés pour préparer chacun des mélanges de cette série 10 d'expériences et quelques-unes des propriétés physiques des mélanges durcis. A noter que Perkadox 14-40K est du

bis(*tert*-butylperoxyisopropyl)benzène à 40 % d'ingrédient actif. Saret 515 est un agent de réticulation du type ester acrylique et Saret 516 est un coagent acrylique difonctionnel liquide.

5

TABLEAU II

ÉTUDE DE DURCISSEMENT AU PEROXYDE DE HNBR/SUNIGUM®					
	12	13	14	15	16
<u>Ingrédient</u>					
Zetpol 2020	75	75	75	75	75
Sunigum®	25	25	25	25	25
Noir de carbone N762	40	40	40	40	40
Adipate Plastifiant	15	15	15	15	15
Mélange Non Productif	155	155	155	155	155
Mélange Non Productif	155	155	155	155	155
Peroxyde de dicumyle Di-Cup 40C	5	5	5	10	0
Perkadox 14-40K-PD	0	0	0	0	5
Coagent Saret 516	0	10	0	10	0
Saret 515	0	0	10	0	0
Parties totales	160	170	170	175	160
<u>Rhéomètre - Disque Oscillant</u>					
Couple maximal (MH)	30,7	18,7	40,8	32,7	36,8
Couple Minimal (ML)	6,3	3,2	3,4	3,6	5,8
tc 50	2,15	2,85	1,9	2,7	2,6
tc 90	4,5	6,8	4,15	5,45	6,75
ts 1	1,1	1,3	1,15	1,1	1,1
CONDITIONS : Moteur : 60 min ; Arc : 1 degré ; Préchauffage : 0 min ; Fréquence : 100 ; Gamme : 0-100 ; Température : 177°C					
<u>Tension et Allongement - Initiaux</u>					
Tension à la rupture, MPa	18,19	13,52	16,55	16,53	19,64
Allongement à la rupture, %	469	606	305	378	385
Module à 100 %, MPa	1,63	1,32	3,63	2,24	2,17
Module à 300 %, MPa	9,81	5,04	15,02	12,75	14,04
Dureté Shore A	56	57	67	59	58
CONDITIONS : Vitesse de la tête transversale ; 50,8 cm/min ; Poinçon : Poinçon C					

Exemples 18 à 22

Dans cette série d'expériences, des mélanges contenant 50 parties de caoutchouc nitrile hydrogéné Zetpol 5 2020 et 50 parties de caoutchouc Sunigum® ont été préparés et durcis en suivant le mode opératoire général décrit dans les Exemples 8 à 11. Le Tableau III indique les ingrédients utilisés pour préparer chacun des mélanges de cette série d'expériences et quelques-unes des propriétés physiques 10 des mélanges durcis. A noter que Perkadox 14-40K est du bis(*tert*-butylperoxyisopropyl)benzène à 40 % d'ingrédient actif. Saret 515 est un agent de réticulation du type ester acrylique et Saret 516 est un coagent acrylique difonctionnel liquide.

TABLEAU III

ÉTUDE DE DURCISSEMENT AU PEROXYDE DE HNBR/SUNIGUM®					
	18	19	20	21	22
<u>Ingrédient</u>					
Zetpol 2020	50	50	50	50	50
Sunigum®	50	50	50	50	50
Noir de carbone N762	40	40	40	40	40
Adipate Plastifiant	15	15	15	15	15
Mélange Non Productif	155	155	155	155	155
Mélange Non Productif	155	155	155	155	155
Peroxyde de dicumyle Di-Cup 40	10	0	0	0	0
Perkadox 14-40K-PD	0	5	5	5	10
Coagent Saret 516	10	0	10	0	0
Saret 515	0	0	0	10	10
Parties totales	175	160	170	170	175
<u>Rhéomètre - Disque Oscillant</u>					
Couple maximal (MH)	26,4	26,1	24,7	36,5	46,9
Couple minimal (ML)	3,8	5,7	3,1	2,6	5,3
tc 50	2,65	2,5	4,25	1,65	1,3
tc 90	5,15	6,1	9,8	3,3	2,5
ts 1	1,05	1,15	1,35	1,35	1,1
CONDITIONS : Moteur : 60 min ; Arc : 1 degré ; Préchauffage : 0 min ; Fréquence : 100 ; Gamme : 0-100 ; Température : 177°C					
<u>Tension et Allongement - Initiaux</u>					
Tension à la rupture, MPa	10,64	11,09	10,13	12,45	11,87
Allongement à la rupture, %	252	280	280	161	101
Module à 100 %, MPa	3,08	2,35	2,79	7,38	0
Module à 300 %, MPa	0	0	0	0	0
Dureté Shore A	63	58	62	76	80
CONDITIONS : Vitesse de la tête transversale ; 50,8 cm/min ; Poinçon : Poinçon C					

Bien que certaines formes de réalisation et détails représentatifs aient été présentés pour illustrer l'invention, il doit être évident pour l'homme de l'art que diverses variantes et modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre de la présente invention.

REVENDEICATIONS

1. Composition polymère ayant une excellente résistance à la chaleur et aux huiles, caractérisée en ce qu'elle est constituée (1) d'environ 2 à environ 50 parties 5 en poids d'un polymère caoutchouteux constitué de motifs récurrents qui consistent en (a) acrylate de butyle, (b) au moins l'un du méthacrylate de méthyle, du méthacrylate d'éthyle, de l'acrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle, (c) acrylonitrile, (d) styrène et (e) un agent 10 de réticulation ; et (2) environ 50 à environ 98 parties en poids d'un caoutchouc nitrile hydrogéné.

2. Composition polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère caoutchouteux est présent en une quantité d'environ 15 parties en poids à environ 40 15 parties en poids, et le caoutchouc nitrile hydrogéné est présent en une quantité d'environ 60 parties en poids à environ 85 parties en poids.

3. Composition de polymères selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère caoutchouteux 20 est présent en une quantité d'environ 20 parties en poids à environ 30 parties en poids, et le caoutchouc nitrile hydrogéné est présent en une quantité d'environ 70 parties en poids à environ 80 parties en poids.

4. Composition de polymères selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, de plus, un 25 agent durcisseur peroxydique.

5. Composition polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère caoutchouteux est constitué de motifs récurrents qui sont dérivés d'environ 30 40 à environ 80 pour cent en poids d'acrylate de butyle, d'environ 5 à environ 35 pour cent en poids d'un composé choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle, d'environ 4 à environ 30 pour cent en poids d'acrylonitrile,

d'environ 3 à environ 25 pour cent en poids de styrène, et d'environ 0,25 à environ 8 pour cent en poids d'un agent de réticulation.

6. Composition polymère selon la revendication 5, 5 caractérisée en ce que l'agent de réticulation est choisi parmi les acrylates difonctionnels, les acrylates trifonctionnels, les méthacrylates difonctionnels, les méthacrylates trifonctionnels et le divinylbenzène.

7. Composition polymère selon la revendication 6, 10 caractérisée en ce que le polymère caoutchouteux contient des motifs récurrents qui sont dérivés d'environ 50 à environ 80 pour cent en poids d'acrylate de butyle, ou facultativement d'un mélange d'acrylate de butyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle contenant jusqu'à environ 15 40 pour cent d'acrylate de 2-éthylhexyle, d'environ 3 à environ 25 pour cent en poids d'un composé choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle, d'environ 6 à environ 25 pour cent en poids d'acrylonitrile, d'environ 20 5 à environ 18 pour cent en poids de styrène et d'environ 0,5 à environ 4 pour cent en poids d'un agent de réticulation.

8. Composition polymère selon la revendication 6, caractérisée en ce que le polymère caoutchouteux 25 est constitué de motifs récurrents qui sont dérivés de 55 à environ 75 pour cent en poids d'acrylate de butyle, ou facultativement d'un mélange d'acrylate de butyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle contenant jusqu'à environ 40 pour cent d'acrylate de 2-éthylhexyle, d'environ 5 à 30 environ 20 pour cent en poids de méthacrylate de méthyle, d'environ 10 à environ 14 pour cent en poids d'acrylonitrile, d'environ 8 à environ 14 pour cent en poids de styrène et d'environ 1 à environ 3 pour cent en poids d'un agent de réticulation.

9. Composition polymère selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'agent de réticulation est le divinylbenzène et/ou le diméthacrylate de 1,4-butanediol.

10. Composition polymère selon la revendication 2, 5 caractérisée en ce que le polymère caoutchouteux est présent en une quantité d'environ 15 parties en poids à environ 40 parties en poids, et le caoutchouc nitrile hydrogéné est présent en une quantité d'environ 60 parties en poids à environ 85 parties en poids.

10 11. Composition polymère selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'agent de réticulation est choisi parmi les acrylates difonctionnels, les acrylates trifonctionnels, les méthacrylates difonctionnels, les méthacrylates trifonctionnels et le divinylbenzène.

15 12. Composition polymère selon la revendication 11, caractérisée en ce que le polymère caoutchouteux contient des motifs récurrents qui sont dérivés d'environ 50 à environ 80 pour cent en poids d'acrylate de butyle, ou facultativement d'un mélange d'acrylate de butyle et
20 d'acrylate de 2-éthylhexyle contenant jusqu'à environ 40 pour cent d'acrylate de 2-éthylhexyle, d'environ 3 à environ 25 pour cent en poids d'un composé choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle, d'environ
25 6 à environ 25 pour cent en poids d'acrylonitrile, d'environ 5 à environ 18 pour cent en poids de styrène et d'environ 0,5 à environ 4 pour cent en poids d'un agent de réticulation.

30 13. Composition polymère selon la revendication 12, caractérisée en ce que le polymère caoutchouteux contient des motifs récurrents qui sont dérivés d'environ 55 à environ 75 pour cent en poids d'acrylate de butyle, ou facultativement d'un mélange d'acrylate de butyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle contenant jusqu'à environ

40 pour cent d'acrylate de 2-éthylhexyle, d'environ 5 à environ 20 pour cent en poids de méthacrylate de méthyle, d'environ 10 à environ 14 pour cent en poids d'acrylonitrile, d'environ 8 à environ 14 pour cent en poids de 5 styrène et d'environ 1 à environ 3 pour cent en poids d'un agent de réticulation.

14. Composition de polymères selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'agent de réticulation est le divinylbenzène et/ou le diméthacrylate de 1,4-butanediol.

10 15. Composition polymère selon la revendication 4, caractérisée en ce que le polymère caoutchouteux contient des motifs récurrents qui sont dérivés d'environ 40 à environ 80 pour cent en poids d'acrylate de butyle, d'environ 5 à environ 35 pour cent en poids d'un composé 15 choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle, d'environ 4 à environ 30 pour cent en poids d'acrylonitrile, d'environ 3 à environ 25 pour cent en poids de styrène et d'environ 0,25 à environ 8 pour cent en poids d'un agent de 20 réticulation.

16. Composition polymère selon la revendication 15, caractérisée en ce que l'agent de réticulation est choisi parmi les acrylates difonctionnels, les acrylates trifonctionnels, les méthacrylates difonctionnels, les 25 méthacrylates trifonctionnels et le divinylbenzène.

17. Composition polymère selon la revendication 16, caractérisée en ce que le polymère caoutchouteux contient des motifs récurrents qui sont dérivés d'environ 50 à environ 80 pour cent en poids d'acrylate de butyle, 30 ou facultativement d'un mélange d'acrylate de butyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle contenant jusqu'à environ 40 pour cent d'acrylate de 2-éthylhexyle, d'environ 3 à environ 25 pour cent en poids d'un composé choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle,

l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle, d'environ 6 à environ 25 pour cent en poids d'acrylonitrile, d'environ 5 à environ 18 pour cent en poids de styrène et d'environ 0,5 à environ 4 pour cent en poids d'un agent de réticulation.

18. Composition polymère selon la revendication 16, caractérisée en ce que le polymère caoutchouteux contient des motifs récurrents qui sont dérivés d'environ 55 à environ 75 pour cent en poids d'acrylate de butyle, 10 ou facultativement d'un mélange d'acrylate de butyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle contenant jusqu'à environ 40 pour cent d'acrylate de 2-éthylhexyle, d'environ 5 à environ 20 pour cent en poids de méthacrylate de méthyle, d'environ 10 à environ 14 pour cent en poids d'acrylo-15 nitrile, d'environ 8 à environ 14 pour cent en poids de styrène et d'environ 1 à environ 3 pour cent en poids d'un agent de réticulation.

19. Composition polymère selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'agent de réticulation est le 20 divinylbenzène et/ou le diméthacrylate de 1,4-butanediol.

20. Composition polymère selon la revendication 19, caractérisée en ce que l'agent durcisseur peroxydique est constitué d'un composé peroxygéné choisi parmi le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium, le peroxyde de 25 benzoyle, le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde de di-*t*-butyle, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de 2,4-dichlorobenzoyle, le peroxyde de décanoyle, le peroxyde de lauryle, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de *p*-menthane, l'hydroperoxyde de *t*-butyle, le peroxyde 30 d'acétyle, le peroxyde de méthyléthylcétone, le peroxyde d'acide succinique, le peroxydicarbonate de dicétyle, le peroxyacétate de *t*-butyle, l'acide *t*-butylperoxymaléique, le peroxybenzoate de *t*-butyle, le peroxyde d'acétylcyclohexylsulfonyle, le 2-*t*-butylazo-2-cyanopropane, l'azo-35 diisobutyrate de diméthyle, l'azodiisobutyronitrile, le

2-*t*-butylazo-1-cyanocyclohexane et le 1-*t*-amylazo-1-cyano-
cyclohexane.