(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 801 892**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **00 11310**

(51) Int Cl[7] : **C 08 L 9/06** // B 60 J 10/00, E 04 B 1/68, F 16 J 15/02 (C 08 L 9/06, 23:06, 23:16)

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 05.09.00.

(30) **Priorité :** 01.12.99 US 09452229.

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 08.06.01 Bulletin 01/23.

(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.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

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

(72) **Inventeur(s) :** NGOC HUNG DANG et DELOOR AGNES MARIE MADELEINE LOUISE.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** CABINET LAVOIX.

(54) COMPOSITION DE POLYMERES.

(57) L'invention concerne une composition de polymères caoutchouteuse qui offre une faible déformation rémanente à la compression.

La composition comprend (1) un polymère de compatibilité choisi parmi les copolymères éthylène-acétate de vinyle et éthylène-acrylate d'alkyle, (2) une polyoléfine, (3) un système durcisseur, (4) une polyoléfine caoutchouteuse telle qu'un copolymère éthylène-propylène-diène monomère et (5) un polymère caoutchouteux constitué de motifs récurrents qui consistent en (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-éthyl-hexyle, (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 de réticulation.

Application à la fabrication de joints pour l'automobile et le bâtiment.

FR 2 801 892 - A1

Les joints destinés à des applications aux carrosseries d'automobiles (par exemple pour les fenêtres, capots, coffres et portes) et à la construction (comme les joints d'étanchéité pour vitrages et les joints profilés de calfeutrage) doivent avoir des dimensions stables, offrir une faible déformation rémanente à la compression et présenter des caractéristiques d'étanchéité remarquables sur un large intervalle de température. Ces joints doivent être capables d'isoler du bruit, du vent et de l'eau, tout en offrant de la résistance à la lumière ultraviolette pendant une longue durée. En même temps, la matière utilisée dans le joint doit avoir le degré de souplesse requis pour l'application particulière. Le calfeutrage des portes et fenêtres par des joints profilés dans les automobiles et les camions est une application où ces joints sont produits en grand volume. Cependant, des joints offrant essentiellement les mêmes caractéristiques sont également nécessaires pour les joints de toit ouvrant, les joints de poignée, les cales d'écartement de fenêtre, les guides-fenêtres, les joints de serrure, les joints de pivot d'essuie-glace et dans des applications à la construction comme les joints d'étanchéité pour vitrages et les joints profilés de calfeutrage.

Des mélanges caoutchouteux de poly(chlorure de vinyle) (PVC) avec un caoutchouc nitrile (NBR) ont parfois été utilisés dans des joints destinés à des applications aux carrosseries d'automobiles. Le caoutchouc nitrile est inclus dans ces mélanges à titre de modificateur permanent pour le PVC, qui lui confère un degré supérieur de souplesse. Cependant, l'utilisation de caoutchouc nitrile classique dans ces mélanges ne donne habituellement que des caractéristiques modérées de déformation rémanente à la compression. Il est très important que les joints aient de bonnes caractéristiques de déformation rémanente à la compression dans la plupart des applications. Par exemple, une meilleure résistance aux fuites d'eau et au bruit du vent peut être obtenue en utilisant un joint ayant des caractéristiques de faible déformation rémanente à la compression.

Il est connu des enseignements de la demande de brevet du Royaume-Uni N° 9214969.9, que les caractéristiques de faible déformation rémanente à la compression peuvent être améliorées en utilisant une technique appelée la "vulcanisation dynamique", au moyen de générateurs de radicaux libres, tels que des composés azoïques ou des peroxydes organiques. Cependant, l'inconvénient de cette technique de "vulcanisation dynamique" est que les composés azoïques ou les peroxydes organiques nécessaires réduisent la stabilité thermique de la résine de poly(chlorure de vinyle) et la résistance à la lumière ultraviolette du caoutchouc nitrile. Il existe également un risque accru de réticulation précoce pendant la mise en oeuvre, entraînant une vulcanisation prématurée et une aptitude réduite au recyclage.

Le brevet US N° 5 552 468 propose une composition de caoutchouc nitrile fortement réticulé qui peut être mélangée au poly(chlorure de vinyle) pour produire des compositions ayant d'excellentes caractéristiques pour les joints et garnitures d'étanchéité, y compris la stabilité dimensionnelle, une faible déformation rémanente à la compression et des caractéristiques d'étanchéité remarquables, ladite composition de caoutchouc nitrile fortement réticulé étant constituée (1) d'un caoutchouc nitrile fortement réticulé ayant des motifs récurrents dérivés de (a) 1,3-butadiène, (b) acrylonitrile et (c) un agent de réticulation, ledit caoutchouc nitrile fortement réticulé ayant une viscosité Mooney d'environ 50 à environ 120, un indice de gonflement inférieur à environ 10 pour cent, un retrait au broyage inférieur à 10 pour cent et une teneur en gel supérieure à 90 pour cent ; et (2) d'environ 1 à environ 30 pcc (parties pour cent parties en poids de caoutchouc) d'un plastifiant.

Il existe à l'heure actuelle une demande croissante de joints et garnitures d'étanchéité ne contenant pas d'halogènes, comme en introduit le poly(chlorure de vinyle). La raison en est que l'industrie en général, et l'industrie

automobile en particulier, tentent de réduire la quantité de matières halogénées dans les produits industriels en vue d'améliorer l'aptitude au recyclage et pour d'autres raisons d'ordre environnemental.

La demande de brevet US N° 09/286 373, déposée le 5 avril 1999, propose une composition de polymères comprenant (1) un polymère de compatibilité choisi parmi des copolymères éthylène-acétate de vinyle et éthylène-acrylate d'alkyle, (2) une polyoléfine, (3) un générateur de radicaux libres et (4) un polymère caoutchouteux constitué de motifs récurrents qui consistent en (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) 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 de réticulation. Cependant, ces compositions de polymères n'ont pas suffisamment de résistance à la déformation rémanente à la compression pour être utiles dans la plupart des applications comme joints et garnitures d'étanchéité.

La présente invention concerne des compositions de polymères exemptes d'halogènes, qui peuvent être utilisées dans des joints et garnitures d'étanchéité pour des applications à l'automobile et à la construction. Ces compositions de polymères ont de bonnes caractéristiques de résistance à la traction, de résistance à la déchirure, de résistance à la lumière ultraviolette et de résistance à la déformation rémanente à la compression. Plus particulièrement, la présente invention propose une composition polymères ayant d'excellentes caractéristiques à utiliser dans la fabrication de joints et garnitures d'étanchéité, ladite composition polymère comprenant (1) un polymère de compatibilité choisi parmi les (co)polymères éthylène-acétate de vinyle et éthylène-acrylate d'alkyle, (2) une polyoléfine, (3) un système durcisseur, (4) une polyoléfine

caoutchouteuse et (5) un polymère caoutchouteux constitué de motifs récurrents qui consistent en (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) 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 de réticulation. Les compositions de polymères de la présente invention peuvent facultativement contenir également un plastifiant. La polyoléfine caoutchouteuse peut être un polymère éthylène-propylène-diène monomère (EPDM) et le système durcisseur est couramment un générateur de radicaux libres.

Les polymères caoutchouteux qui peuvent être utilisés dans la préparation des mélanges de la présente invention sont synthétisés en utilisant une technique de polymérisation radicalaire en émulsion. Ces polymères caoutchouteux sont constitués 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) méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, acrylate de méthyle ou acrylate d'éthyle, (c) acrylonitrile, (d) styrène et (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, le divinylbenzène et le diméthacrylate de 1,4-butanediol.

D'un point de vue technique, les polymères caoutchouteux de la présente invention contiennent des motifs récurrents (liaisons de chaîne) qui sont 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) méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, acrylate de méthyle ou acrylate d'éthyle, (c) acrylonitrile, (d) styrène et (e) un agent de réticulation. 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 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.

Les polymères caoutchouteux 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 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 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, le polymère caoutchouteux est constitué 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.

Le brevet US N° 5 616 651 décrit en détail un procédé pour la synthèse de polymères caoutchouteux qui peuvent être utilisés dans les mélanges de la présente invention. Des polymères caoutchouteux qui peuvent être utilisés dans la pratique de la présente invention sont également vendus par The Goodyear Tire & Rubber Company sous le nom de caoutchouc Sunigum®.

Quelques exemples représentatifs de polymères éthylène-acrylate d'alkyle qui peuvent être utilisés comme polymères de compatibilité dans les mélanges de la présente invention comprennent les copolymères éthylène/acrylate de méthyle, les copolymères éthylène/acrylate d'éthyle, les copolymères éthylène/acrylate de propyle, les copolymères éthylène/acrylate de butyle, les terpolymères éthylène/acrylate de butyle/monoxyde de carbone, les terpolymères éthylène/acrylate d'éthyle/anhydride maléique et les

terpolymères éthylène/acrylate/méthacrylate de glycidyle. Les copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA) qui peuvent être utilisés comme polymères de compatibilité dans la pratique de la présente invention contiennent habituellement environ 7 pour cent en poids à 40 pour cent en poids de l'acétate de vinyle monomère. Ces copolymères éthylène-acétate de vinyle sont fournis dans le commerce par de nombreux fournisseurs. Par exemple, Du Pont vend des copolymères éthylène-acétate de vinyle sous le nom commercial Elvax® et Elf-Atochem vend des copolymères éthylène-acétate de vinyle sous le nom commercial Evatane®.

Une grande diversité de polyoléfines peuvent être utilisées dans les mélanges de la présente invention. Quelques exemples représentatifs de polyoléfines qui peuvent être utilisées comprennent le polyéthylène, le polyéthylène synthétisé avec des systèmes de catalyseur du type métallocène, le polypropylène, les copolymères polyéthylène/polypropylène et d'autres polyoléfines thermoplastiques. Il est préférable que la polyoléfine soit semi-cristalline.

Des polyoléfines caoutchouteuses classiques peuvent être utilisées dans les mélanges de la présente invention. Quelques exemples représentatifs de polyoléfines caoutchouteuses pouvant être utilisées comprennent un caoutchouc éthylène-propylène (EPM), un caoutchouc éthylène-propylène-diène monomère (EPDM), un polyéthylène synthétisé avec des systèmes de catalyseur du type métallocène, un caoutchouc butyle, un caoutchouc styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS) et un caoutchouc éthylène-acrylate. Ces polyoléfines caoutchouteuses sont fournies dans le commerce par de nombreux fournisseurs.

Dans les mélanges de la présente invention, on peut utiliser différents systèmes durcisseurs tels que le soufre, les générateurs de radicaux libres, des résines phénoliques, des dérivés de quinone, des maléimides, et des mélanges de ces systèmes. Cependant, les résines phénoliques sont généralement préférées.

Le générateur de radicaux libres peut être pratiquement n'importe quel composé chimique qui produit des radicaux libres lorsqu'il est chauffé à une température d'au moins environ 90°C. Le générateur de radicaux libres produit de préférence des radicaux libres après avoir été chauffé à une température d'au moins environ 100°C. Les générateurs de radicaux libres qui peuvent être utilisés comprennent le 2,2'-azobis(2-acétoxypropane), le 2,5-diméthyl-2,5-bis-(*tert*-butylperoxy)hexyne, le 2,5-diméthyl-2,5-bis(*tert*-butylperoxy)hexane, le peroxyde de dibutyle, le peroxyde de *tert*-butyle et de cumyle, le bis(2-*tert*-butylperoxypropyl-(2))benzène, le peroxyde de dicumyle, le 3,3-bis(*tert*-butylperoxy)butyrate d'éthyle, le 4,4-bis(*tert*-butylperoxy)-valérate de butyle, le peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate de *tert*-butyle, le perbenzoate de *tert*-butyle et le 1,1-bis-(*tert*-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, etc. Il est normalement préférable d'utiliser une résine phénolique comme générateur de radicaux libres, car il en résulte une meilleure résistance à la déformation rémanente à la compression.

Dans les cas où un générateur de radicaux libres est utilisé comme système durcisseur, il est préférable d'inclure dans le mélange un co-agent durcisseur tel que le 1,1'-(méthylène-4,1-phénylène)bismaléimide, le *m*-phénylène-diamino-bismaléimide, le cyanurate de triallyle, l'isocyanurate de triallyle, le téréphtalate de diallyle, le fumarate de diallyle, le mellate de triallyle, le citrate de triallyle, le phosphate de triallyle, le triméthacrylate de triméthylolpropane, le phtalate de diallyle, le diméthacrylate d'éthylène-glycol, le di(méth)acrylate de zinc, le di(méth)acrylate de magnésium, le soufre, etc., afin de réduire le temps de mélange nécessaire pour réticuler le polymère caoutchouteux. Pour une liste de co-agents durcisseurs appropriés, voir : T.H. Kempermann, *Rubber Chem. & Tech.*, juillet/août 1988, volume 61, N° 3.

On peut aussi utiliser facultativement une grande diversité de plastifiants qui sont compatibles avec la résine polyoléfinique et/ou le polymère caoutchouteux. Les plastifiants utilisés sont normalement à l'état liquide et peuvent être de nature polaire ou non polaire. L'expression "plastifiant polaire", comme on l'emploie ici, désigne un plastifiant qui est compatible avec un polymère polaire tel que le poly(chlorure de vinyle) (PVC). Quelques exemples représentatifs de plastifiants polaires comprennent les plastifiants du type phosphate, les plastifiants du type phtalate, les plastifiants du type adipate, les plastifiants du type azélaate, les plastifiants du type tallate, les plastifiants du type sébacate et les plastifiants du type trimellate. L'expression "plastifiant non polaire", comme on l'emploie ici, désigne un plastifiant qui est compatible avec un polymère non polaire tel que des polyoléfines, etc. Quelques exemples représentatifs de plastifiants non polaires comprennent des huiles diluantes du type hydrocarbure ou huiles plastifiantes classiques, telles que l'huile de paraffine, l'huile de naphtalène, etc.

Les compositions de polymères décrites ici peuvent être préparées en mélangeant initialement le polymère de compatibilité, le système durcisseur, le polymère caoutchouteux et les polyoléfines caoutchouteuses dans une première étape. Cette étape peut être conduite à une température qui est inférieure ou supérieure à la température à laquelle le générateur de radicaux libres produit des radicaux libres. Par exemple, elle peut être conduite à une température inférieure à la température de décomposition du peroxyde utilisé comme générateur de radicaux libres. La polyoléfine désirée, la polyoléfine caoutchouteuse et facultativement le plastifiant peuvent ensuite être incorporés au mélange du polymère de compatibilité, du système durcisseur et du polymère caoutchouteux dans une seconde étape de mélange. Cette étape doit être conduite à une température supérieure à la température à laquelle la vulcanisation dynamique est

effectuée dans le cas où la première étape est conduite à une température inférieure. Les cinq ou six composants du mélange peuvent évidemment aussi être mélangés ensemble dans une seule étape de mélange qui est conduite au-dessus de la température à laquelle le générateur de radicaux libres produit des radicaux libres (au-dessus de la température à laquelle s'effectue la vulcanisation dynamique).

Les mélanges de la présente invention contiennent habituellement environ 1 partie à environ 500 parties du polymère polyoléfinique, environ 1 partie à environ 500 parties de la polyoléfine caoutchouteuse, facultativement environ 1 partie à environ 400 parties du plastifiant, environ 1 partie à environ 200 parties en poids du polymère de compatibilité, environ 0,05 à environ 10 parties du système durcisseur, et facultativement environ 0,01 partie à environ 10 parties du co-agent durcisseur, pour 100 parties en poids du polymère caoutchouteux. Il est habituellement préférable que les compositions de polymères de la présente invention contiennent environ 5 parties à environ 300 parties du polymère polyoléfinique, environ 5 parties à environ 300 parties de la polyoléfine caoutchouteuse, facultativement environ 5 parties à environ 300 parties du plastifiant, environ 5 à environ 100 parties en poids du polymère de compatibilité, environ 0,05 partie à environ 6 parties du système durcisseur, et facultativement environ 0,05 partie à environ 6 parties du co-agent durcisseur, pour 100 parties en poids du polymère caoutchouteux. Il est habituellement très préférable que les compositions de polymères de la présente invention contiennent environ 10 parties à environ 200 parties du polymère polyoléfinique, environ 10 parties à environ 200 parties de la polyoléfine caoutchouteuse, facultativement environ 10 parties à environ 200 parties du plastifiant, environ 10 à environ 50 parties en poids du polymère de compatibilité, environ 0,1 partie à environ 4 parties du système durcisseur, et facultativement environ 0,1 partie à environ 4 parties du co-agent durcisseur pour 100 parties en poids du polymère caoutchouteux.

D'autres ingrédients, tels que des antioxydants et des charges, peuvent être ajoutés à la composition de polymères pour obtenir les propriétés souhaitées et réduire le coût. Divers colorants et/ou pigments sont habituellement ajoutés également à la composition pour obtenir la couleur souhaitée.

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

Exemple 1

Dans cette expérience, 49 parties de Sunigum® 7395 sont mélangées avec 14 parties de caoutchouc EPDM Dutral 4049, 7 parties de copolymère éthylène/acrylate/méthacrylate de glycidyle AX8900 et 30 parties d'un copolymère éthylène-propylène Appryl 3020GN3 dans un mélangeur Rheocord de Haake à 180°C et 50 tr/min pendant 5 minutes. On ajoute ensuite 2,3 grammes de résine phénolique 7500E et 0,3 gramme de $SnCl_2$ dans 50 grammes du mélange et celui-ci est mélangé pendant encore 5 minutes. Le mélange est ensuite moulé à 180°C pendant 10 minutes. Quelques-unes des propriétés physiques du mélange formé ont été déterminées et sont indiquées dans le Tableau I.

TABLEAU I

Résistance à la traction	12,4 MPa
Allongement à la rupture	216 %
Module à 50 %	6,2 MPa
Module à 100 %	8,5 MPa
Résistance à la déchirure	44,95 kN/m

Exemples 2 à 5 et Exemple Comparatif 6

Dans cette expérience, 45 parties de caoutchouc Sunigum® 7395, 25 parties de copolymère polyéthylène/polypropylène Appryl® 3020, 25 parties d'EPDM Dutral 4049, 5 parties de terpolymère statistique éthylène/ester acrylique/méthacrylate de glycidol Lotader® AX8900 (polymère de compatibilité) et la quantité (en parties) du système durcisseur indiqué au Tableau 2 sont mélangées ensemble. Les échantillons sont mélangés à 180°C dans un mélangeur Rheocord de Haake pendant 10 minutes, puis sont moulés par compression à 180°C pendant 10 minutes. Quelques-unes des propriétés physiques des mélanges ont été déterminées et sont indiquées dans le Tableau II.

TABLEAU II

Exemple	2	3	4	5	6
Peroxyde de dicumyle	0,1	0,2	0,5	0	0
Bismaléimide	0,2	0,4	1	0	0
Résine phénolique	0	0	0	4,2	0
Bichlorure d'étain	0	0	0	0,55	0
Dureté Shore A	81	81	83	86	80
Dureté Shore D	24,2	25,1	27,4	29,4	19,5
Tension (MPa) à 50 % d'allongement	4,4	4,8	5,1	5,6	3,9
Tension (MPa) à 100 % d'allongement	5,6	6,0	6,3	7,4	4,6
Tension (MPa) à 200 % d'allongement	7,1	7,6	7,9		
Résistance à la traction, MPa	7,9	8,8	8,5	8,9	5,2

TABLEAU II (suite)

Exemple	2	3	4	5	6
Allongement à la rupture, %	290	304	264	154	197
Résistance à la déchirure, kN/m	41	44	47	51	30
Déformation rémanente à la compression, 22 heures à 70°C, %	63	63	59	50	72

Comme on peut le voir d'après le Tableau II, les mélanges de la présente invention ont une meilleure déformation rémanente à la compression que le témoin (Exemple Comparatif 6) qui est préparé sans utiliser de système durcisseur. Le mélange formé avec la résine phénolique (Exemple 5) a une plus grande résistance à la déformation rémanente à la compression que tous les autres mélanges. Ainsi, cette expérience montre que l'utilisation d'une résine phénolique dans les mélanges de la présente invention donne une résistance supérieure à la déformation rémanente à la compression.

Exemples 7 à 10 et Exemple Comparatif 11

Dans cette expérience, 45 parties de caoutchouc Sunigum® 7395, 25 parties de copolymère polyéthylène/polypropylène Appryl® 3020, 25 parties d'EPDM Dutral 4049, 5 parties de copolymère éthylène-acétate de vinyle Elvax 360 (polymère de compatibilité) et la quantité (en parties) du système durcisseur indiqué dans le Tableau III sont mélangées ensemble. Les échantillons sont mélangés dans un mélangeur Rheocord de Haake à 180°C pendant 10 minutes, puis moulés par compression à 180°C pendant 10 minutes. Quelques-unes des propriétés physiques des mélanges ont été déterminées et sont indiquées dans le Tableau III.

TABLEAU III

Exemple	7	8	9	10	11
Peroxyde de dicumyle	0,1	0,2	0,5	0	0
Bismaléimide	0,2	0,4	1	0	0
Résine phénolique	0	0	0	4,2	0
Bichlorure d'étain	0	0	0	0,55	0
Dureté Shore A	85	86	83	90	81
Dureté Shore D	23,5	27,5	28,8	33,2	19,7
Tension (MPa) à 50 % d'allongement	4,4	4,6	5,1	5,7	4,9
Tension (MPa) à 100 % d'allongement	5,3	5,5	6,0	7,2	5,3
Tension (MPa) à 200 % d'allongement	6,2	6,6	7,1		
Résistance à la traction, MPa	6,5	7,0	7,3	7,6	5,4
Allongement à la rupture, %	293	314	248	152	166
Résistance à la déchirure, kN/m	38	44	47	48	32
Déformation rémanente à la compression, %	70	64	60	49	82

Comme on peut le voir d'après le Tableau III, les mélanges de la présente invention ont une meilleure déformation rémanente à la compression que le témoin (Exemple Comparatif 11) qui est préparé sans utiliser de système durcisseur. Le mélange préparé avec la résine phénolique (Exemple 10) a une plus grande résistance à la déformation

rémanente à la compression que tous les autres mélanges. Ainsi, cette expérience montre à nouveau que l'utilisation d'une résine phénolique dans les mélanges de la présente invention donne une résistance supérieure à la déformation rémanente à la compression.

Exemples 12 à 14 et Exemples Comparatifs 15 et 16

Dans cette expérience, 45 parties de caoutchouc Sunigum® 7395, 25 parties de copolymère polyéthylène/polypropylène Appryl® 3020, 25 parties d'EPDM Dutral 4049, 5 parties de terpolymère statistique éthylène/ester acrylique/méthacrylate de glycidyle Lotader® AX8900 (polymère de compatibilité) et la quantité (en parties) du système durcisseur indiqué dans le Tableau IV sont mélangées ensemble. Dans les Exemples 13 et 14, de l'adipate de diisodécyle (DIDA) et de l'huile minérale Nyflex B222 sont également inclus comme plastifiants dans le mélange. Les échantillons sont mélangés à 180°C pendant 10 minutes, puis moulés par compression à 180°C pendant 10 minutes. Quelques-unes des propriétés physiques des mélanges ont été déterminées et sont indiquées dans le Tableau IV.

TABLEAU IV

Exemple	12	13	14	15	16
Résine phénolique	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
Bichlorure d'étain	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
DIDA	0	30	0	30	0
Huile minérale Nyflex B222	0	30	0	30	0
Huile minérale plastifiante	0	0	30	0	0
Dureté Shore A	86	69	70	60	43
Dureté Shore D	29,4	16,8	17,5	13,0	

TABLEAU IV (suite)

Exemple	12	13	14	15	16
Tension (MPa) à 50 % d'allongement	5,6	2,8	2,4		1,7
Tension (MPa) à 100 % d'allongement	7,4	4,4	3,6		
Tension (MPa) à 200 % d'allongement			5,6		
Résistance à la traction, MPa	8,9	5,4	5,7	0,9	1,8
Allongement à la rupture, %	154	150	209	314	84
Résistance à la déchirure, kN/m	51	23	25	6	16
Déformation rémanente à la compression, 22 heures à 70°C, %	80	34	34	88	61

Comme on peut le voir d'après le Tableau IV, les mélanges de la présente invention ont une meilleure déformation rémanente à la compression que les témoins (Exemples Comparatifs 15 et 16). Les mélanges préparés avec les plastifiants (Exemples 13 et 14) ont une plus grande résistance à la déformation rémanente à la compression que les autres mélanges. Ainsi, cette expérience montre que l'inclusion d'un plastifiant dans les mélanges de la présente invention apporte de nouvelles améliorations de la résistance à la déformation rémanente à la compression.

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.

REVENDICATIONS

1. Composition polymère caractérisée en ce qu'elle comprend (1) un polymère de compatibilité choisi parmi les copolymères éthylène-acétate de vinyle et éthylène-acrylate d'alkyle, (2) une polyoléfine, (3) un système durcisseur, (4) une polyoléfine caoutchouteuse et (5) un polymère caoutchouteux constitué de motifs récurrents qui consistent en (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) 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 de réticulation.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polymère de compatibilité est un copolymère éthylène-acétate de vinyle.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polymère de compatibilité est un copolymère éthylène-acrylate d'alkyle.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que ledit copolymère éthylène-acrylate d'alkyle est choisi parmi les copolymères éthylène/acrylate de méthyle, les copolymères éthylène/acrylate d'éthyle, les copolymères éthylène/acrylate de propyle, les copolymères éthylène/acrylate de butyle, les terpolymères éthylène/acrylate de butyle/monoxyde de carbone, les terpolymères éthylène/acrylate d'éthyle/anhydride maléique et les terpolymères éthylène/acrylate/méthacrylate de glycidyle.

5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite polyoléfine est un polyéthylène.

6. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite polyoléfine est du polypropylène.

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite polyoléfine est un copolymère éthylène/propylène.

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient environ 1 partie à environ 500 parties du polymère polyoléfinique, environ 1 partie à environ 500 parties de la polyoléfine caoutchouteuse et environ 1 à environ 200 parties en poids du polymère de compatibilité, pour 100 parties en poids du polymère caoutchouteux.

9. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient environ 5 parties à environ 300 parties du polymère polyoléfinique, environ 5 parties à environ 300 parties de la polyoléfine caoutchouteuse et environ 5 à environ 100 parties en poids du polymère de compatibilité, pour 100 parties en poids du polymère caoutchouteux.

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient environ 10 parties à environ 200 parties du polymère polyoléfinique, environ 10 parties à environ 200 parties de la polyoléfine caoutchouteuse et environ 10 à environ 50 parties en poids du polymère de compatibilité, pour 100 parties en poids du polymère caoutchouteux.

11. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que ledit polyéthylène est préparé avec un catalyseur du type métallocène.

12. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la polyoléfine caoutchouteuse est choisie parmi un caoutchouc éthylène-propylène, un caoutchouc éthylène-propylène-diène monomère, un caoutchouc butyle, un caoutchouc styrène-éthylène-butylène-styrène et un caoutchouc éthylène-acrylate.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le système durcisseur est présent en une quantité comprise entre environ 0,01 parties pour cent parties en poids de caoutchouc et environ 10 parties pour cent parties en poids de caoutchouc.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que le système durcisseur est choisi parmi le soufre, les générateurs de radicaux libres, les résines phénoliques, les dérivés de quinone et la mélamine.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle contient de plus un co-agent durcisseur, ledit co-agent durcisseur étant présent en une quantité comprise entre environ 0,1 parties pour cent parties en poids de caoutchouc et environ 6 parties pour cent parties en poids de caoutchouc.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le polymère de compatibilité est présent en une quantité comprise entre environ 1 parties pour cent parties en poids de caoutchouc et environ 200 parties pour cent parties en poids de caoutchouc.

17. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le système durcisseur est présent en une quantité comprise entre environ 0,01 parties pour cent parties en poids de caoutchouc et environ 4 parties pour cent parties en poids de caoutchouc, en ce que le co-agent durcisseur est présent en une quantité comprise entre environ 0,2 parties pour cent parties en poids de caoutchouc et environ 4 parties pour cent parties en poids de caoutchouc et en ce que le polymère de compatibilité est présent en une quantité comprise entre environ 10 parties pour cent parties en poids de caoutchouc et environ 50 parties pour cent parties en poids de caoutchouc.

18. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que le système durcisseur est une résine phénolique.

19. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que le polymère caoutchouteux est un caoutchouc éthylène-propylène-diène monomère.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée en ce que le système durcisseur est un générateur de radicaux libres, en ce que le générateur de radicaux libres

est présent en une quantité comprise entre environ 0,2 parties pour cent parties en poids de caoutchouc et environ 4 parties pour cent parties en poids de caoutchouc, en ce que le co-agent durcisseur est présent en une quantité comprise entre environ 0,2 parties pour cent parties en poids de caoutchouc et environ 4 parties pour cent parties en poids de caoutchouc, en ce que la polyoléfine est présente en une quantité comprise entre environ 30 parties pour cent parties en poids de caoutchouc et environ 300 parties pour cent parties en poids de caoutchouc, en ce que le polymère éthylène-propylène-diène monomère est présent en une quantité comprise entre environ 30 parties pour cent parties en poids de caoutchouc et environ 300 parties pour cent parties en poids de caoutchouc et en ce que le polymère de compatibilité est présent en une quantité comprise entre environ 10 parties pour cent parties en poids de caoutchouc et environ 50 parties pour cent parties en poids de caoutchouc.