

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 646 433**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **89 05729**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 08 L 45/00, 23/02; C 08 J 3/24, 5/00 // (C 08  
L 45/00, 23:34).

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28 avril 1989.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 44 du 2 novembre 1990.

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

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

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

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Chaillot.

⑤4 Composition caoutchoutique et élastomère thermoplastique à base de polynorbornène possédant une stabilité thermique améliorée.

⑤7 Cette composition caoutchoutique à base de polynorbornène comprend une quantité efficace d'un caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné, ce dernier jouant essentiellement le rôle d'un agent de stabilisation thermique. Le caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné utilisable peut comprendre de 10 à 50 % en poids environ de chlore et de 0,5 à 3 % en poids environ de soufre. Les compositions thermoplastiques selon l'invention peuvent être utilisées pour fabriquer des produits finis et articles industriels par les techniques d'extrusion, d'injection-moulage et de moulage par compression. Applications concrètes : tuyaux souples, joints pour les industries du bâtiment et de l'automobile, soufflets de protection pour l'industrie automobile, articles injectés, tels que des roues pleines pour l'industrie du jouet, etc.

FR 2 646 433 - A1

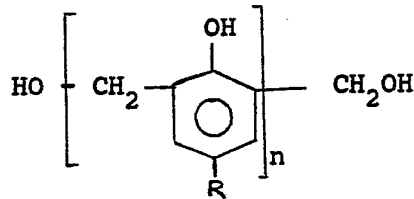
COMPOSITION CAOUTCHOUTIQUE ET ELASTOMERE THERMOPLASTIQUE A  
BASE DE POLYNORBORNENE POSSEDANT UNE STABILITE THERMIQUE  
AMELIOREE

5 La présente invention se rapporte à des compositions caoutchoutiques à base de polynorbornène possédant une stabilité thermique améliorée ainsi qu'à des élastomères thermoplastiques thermiquement stables obtenus à partir de ces compositions.

10 Le polynorbornène formulé et vulcanisé est un caoutchouc assez sensible à la dégradation thermique en raison de son taux d'insaturation élevé. Lorsque le système de vulcanisation utilisé est à base de soufre, il conduit à des pontages à liaisons soufre-soufre qui rendent le polynorbornène vulcanisé d'autant plus fragile à la température.  
15 Ainsi, il est connu que les caoutchoucs formulés à partir de polynorbornène perdent généralement l'essentiel de leurs propriétés mécaniques (notamment résistance et allongement à la rupture) après des vieillissements de longue durée à des températures supérieures à 80°C.

20 Plusieurs solutions ont déjà été proposées pour améliorer la tenue au vieillissement thermique des caoutchoucs formulés à base de polynorbornène. Parmi ces solutions on peut citer notamment l'addition au caoutchouc formulé d'au moins un antioxydant de type phénolique ou bien  
25 tel que le sel de zinc du mercaptobenzimidazole. On peut citer également le recours à des composés réactifs capables de former des liaisons carbone-oxygène ou carbone-carbone, tels que des résines phénoliques généralement associées à des composés accélérateurs tels que des acides de Lewis ou  
30 certains oxydes métalliques (en particulier ceux de zinc et de magnésium). A titre d'exemple d'un tel système réactif, on peut citer la combinaison de chlorure stanneux et d'une résine phénolique de formule :

35



5

dans laquelle :  $n = 4$  ou  $5$  et  $R$  désigne un radical alkyle. Les solutions précitées pour améliorer la tenue au vieillissement thermique des caoutchoucs formulés à base de polynorbornène peuvent naturellement être combinées pour renforcer leurs effets. Toutefois, même dans ce cas, on observe généralement que lesdits caoutchoucs perdent plus de 80% de leur résistance à la rupture après un vieillissement de 7 jours à  $100^\circ\text{C}$  et perdent la totalité de leurs propriétés mécaniques (allongement et résistance à la rupture) après 14 jours de vieillissement à  $100^\circ\text{C}$ . Cette situation constitue bien évidemment un frein à l'utilisation des caoutchoucs formulés à base de polynorbornène dans un certain nombre d'applications.

15

Un premier but de la présente invention consiste donc à mettre au point un moyen efficace pour améliorer la tenue au vieillissement thermique de caoutchoucs formulés à base de polynorbornène, et en particulier pour maintenir l'essentiel de leurs propriétés mécaniques après un vieillissement de longue durée à des températures supérieures à  $80^\circ\text{C}$ .

20

25

Par ailleurs, le brevet US-A-4 203 884 enseigne que des compositions comprenant le mélange d'une polyoléfine cristalline thermoplastique, de polynorbornène et d'une quantité de plastifiant du polynorbornène suffisante pour abaisser sa température de transition vitreuse jusqu'à la gamme des caoutchoucs possèdent des propriétés intéressantes. Plus particulièrement, ce document divulgue des compositions comprenant un mélange de 75 à 10 parties en poids de polyoléfine, de 25 à 90 parties en poids de polynorbornène et, pour 100 parties en poids de polynorbornène, de 30 à 400 parties en poids de plastifiant, lesdites

30

35

compositions étant élastoplastiques, c'est-à-dire qu'elles possèdent des propriétés élastomériques tout en pouvant être transformées comme des thermoplastiques. A l'état fondu, selon cette technique, une partie du plastifiant peut se trouver présent dans la phase polyoléfine thermoplastique. 5 Après refroidissement, le plastifiant migre substantiellement de la phase polyoléfine cristalline vers la phase polynorbornène pour faire partie de cette dernière. De la sorte, le plastifiant améliore la thermoplasticité ou la 10 capacité de mise en oeuvre de la composition. En règle générale, pour un degré de thermoplasticité donné, la composition requiert d'autant moins de polyoléfine que la quantité de plastifiant est plus importante.

Le brevet US-A-4 203 884 divulgue également des 15 compositions comprenant un mélange de 10 à 90 parties en poids de polyoléfine cristalline et de 90 à 10 parties en poids de polynorbornène réticulé dispersé sous forme de particules de petite taille, et de plastifiant en quantité suffisante pour abaisser la température de transition 20 vitreuse du polynorbornène jusqu'à la gamme des caoutchoucs. Ainsi la réticulation du polynorbornène améliore le compromis des propriétés de la composition, en particulier la résistance à la rupture, la résistance aux solvants et les propriétés à haute température. De telles compositions 25 sont obtenues par un procédé de vulcanisation dynamique selon lequel un mélange de polynorbornène, de plastifiant, de polyoléfine et de réticulants est malaxé à une température suffisante pour réticuler le polynorbornène.

Parmi les polyoléfines cristallines thermo- 30 plastiques utilisables selon le brevet US-A-4 203 884, on peut citer le polyéthylène et le polypropylène, ce dernier étant préféré. Toutefois, les compositions selon le brevet US-A-4 203 884, que le polynorbornène soit réticulé ou non, 35 présentent en commun l'inconvénient d'une tenue insuffisante au vieillissement thermique qui se traduit par la perte d'une partie substantielle des propriétés mécaniques

(notamment résistance et allongement à la rupture) après un vieillissement de longue durée à des températures supérieures à 80°C. Comme dans le cas précédent des caoutchoucs formulés à base de polynorbornène, l'addition d'un antioxydant de type phénolique et/ou d'un seul de zinc du mercaptobenzimidazole et/ou d'un composé réactif tel qu'une résine phénolique associée le cas échéant à un accélérateur tel qu'un acide de Lewis ou un oxyde métallique s'est révélée d'une efficacité insuffisante. C'est pourquoi un second but de la présente invention consiste à mettre au point un moyen réellement efficace pour améliorer la tenue au vieillissement thermique de compositions élastoplastiques telles que celles conformes au brevet US-A-4 203 884, et en particulier pour maintenir l'essentiel de leurs propriétés mécaniques (notamment résistance et allongement à la rupture) après un vieillissement de longue durée à des températures supérieures à 80°C.

Conformément au premier but précité, la présente invention a pour premier objet une composition caoutchoutique à base de polynorbornène, caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité efficace d'un caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné, ce dernier jouant essentiellement le rôle d'un agent de stabilisation thermique. Le caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné utilisable conformément à la présente invention peut comprendre de 10 à 50% en poids environ de chlore et de 0,5 à 3% en poids environ de soufre. Selon les observations de la Société déposante, il semble que la protection contre le vieillissement thermique apportée par la présence du caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné soit d'autant plus efficace que la teneur en chlore dans ce dernier est plus élevée. Un exemple représentatif des caoutchoucs de polyéthylène chlorosulfoné utilisables conformément à la présente invention est constitué par les produits commercialisés par la société E.I. DU PONT DE NEMOURS sous la marque HYPALON. La quantité efficace de caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné à

utiliser dans les compositions selon l'invention est à rapporter à la quantité de polynorbornène présente dans ladite composition puisque c'est le constituant responsable à titre principal de la dégradation thermique. Par quantité efficace au sens de la présente invention, on entend généralement une quantité comprise entre 2% et 40% en poids environ par rapport au polynorbornène.

La composition caoutchoutique selon l'invention comprend, outre le polynorbornène et le caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné qui en constituent les composants caractéristiques, au moins l'un des constituants usuels, et bien connus de l'homme de l'art, qui permettent la vulcanisation du polynorbornène.

Par polynorbornène au sens de la présente invention, on entend un polymère ou copolymère amorphe du bicyclo[2,2,1] heptène-2 et de ses dérivés substitués tels que décrits dans le brevet US-A-3 676 390.

Tout système de réticulation adapté pour la vulcanisation de caoutchouc diénique peut être utilisé pour la réticulation du polynorbornène dans les compositions caoutchoutiques selon l'invention. Parmi les agents réticulants satisfaisants pour les caoutchoucs, on peut citer les agents de vulcanisation à base de soufre, de peroxyde, de résine phénolique, de composés azo, maléimido, quinoïde et uréthane, tels que, par exemple, du soufre libre ou des composés donneurs de soufre comme le disulfure de tétraméthylthiurame, le disulfure de thiurame, le disulfure de benzothiazyle et l'hexasulfure de dipentaméthylène thiurame, ou encore la m-phénylène bis-maléimide, la benzoquinone dioxime, le peroxyde de plomb, la diorthotolyl guanidine, la 4,4'-dithiodimorpholine, etc. Ces agents de vulcanisation peuvent être avantageusement utilisés en association avec au moins un activateur ou accélérateur de vulcanisation, tel que l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium, le benzothiazole sulfamide, le chlorure d'étain, le dibutylcarbamate de zinc, le phényléthylcarbamate de

zinc, l'éthyldithiocarbamate de tellure, etc. Lorsque du soufre libre ou un composé donneur de soufre est utilisé comme agent de vulcanisation, il est préférable d'utiliser une quantité importante d'activateur ou accélérateur de vulcanisation, c'est-à-dire, par exemple, un poids d'activateur ou accélérateur compris entre 1 et 3 fois environ le poids d'agent de vulcanisation.

Les constituants du système de réticulation, et notamment l'agent de vulcanisation, sont utilisés dans les proportions usuelles connues de l'homme de l'art pour obtenir la réticulation quasi-complète du polynorbornène sans pour autant réduire son élasticité au point qu'il ne soit plus caoutchouteux. Dans les compositions caoutchoutiques selon l'invention, le polynorbornène est de préférence réticulé jusqu'au point où pas plus de 10%, de préférence pas plus de 5%, du polynorbornène puisse être extrait par un solvant, tel que le xylène bouillant, dans lequel le polynorbornène non-réticulé est complètement soluble.

La composition caoutchoutique selon l'invention comprend généralement en outre au moins un plastifiant du polyborbornène capable d'abaisser sa température de transition vitreuse jusqu'à la gamme des caoutchoucs. A ce titre, on peut citer les huiles lourdes aromatiques, naphténiques ou paraffiniques dérivées du pétrole, de point de congélation inférieur à 0°C et de point éclair supérieur à 180°C, et les diesters de l'acide phtalique tels que les phtalates de dioctyle ou de didodécyle. Ces plastifiants peuvent être utilisés purs ou en mélange.

La composition caoutchoutique selon l'invention peut en outre comprendre des ingrédients usuels tels que :

- antioxydants comme les phénols substitués ou le sel de zinc du mercaptobenzoimidazole,
- lubrifiants comme l'acide stéarique,
- charges pulvérulentes comme le kaolin.

Conformément au but recherché, la composition

caoutchoutique selon l'invention présente une tenue au vieillissement thermique satisfaisante et en particulier conserve l'essentiel de ses propriétés mécaniques après un vieillissement de longue durée à des températures supérieures à 80°C.

5 Conformément au second but précité, la présente invention a pour second objet une composition élastoplastique comprenant un mélange de 1 à 99 parties en poids d'un polymère cristallin à base d'oléfine, de 99 à 1 partie 10 en poids de polynorbornène, et, pour 100 parties en poids de polynorbornène, de 30 à 400 parties en poids de plastifiant, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une quantité efficace d'un caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné, ce 15 dernier jouant essentiellement le rôle d'un agent de stabilisation thermique. La nature et la quantité du caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné utilisable dans la composition élastoplastique selon l'invention sont les mêmes que celles indiquées ci-dessus au sujet de la composition caoutchoutique. Le polymère cristallin à base d'oléfine 20 utilisable dans la composition élastoplastique selon l'invention peut appartenir à l'une quelconque des familles suivantes :

- polymères de propylène, en particulier polypropylène isotactique et copolymères comprenant au moins 80% en 25 moles de motifs dérivés du propylène et au plus 20% en moles de motifs dérivés de l'éthylène ou d'une alpha-oléfine ayant de 4 à 10 atomes de carbone ;
- polymères radicalaires de l'éthylène, généralement obtenus par polymérisation sous haute pression et ayant 30 une densité de 0,91 à 0,93 environ ;
- polymères linéaires de l'éthylène, généralement obtenus par polymérisation en présence de catalyseurs Ziegler et comprenant notamment le polyéthylène haute densité et les copolymères d'éthylène et d'au moins une alpha- 35 oléfine ayant de 3 à 10 atomes de carbone. Parmi ces derniers, ceux ayant une densité comprise entre 0,89 et

0,93, un taux de cristallinité compris entre 15 et 50% et un indice de fluidité compris entre 0,5 et 15 dg/min. sont particulièrement avantageux. De tels copolymères sont bien connus de l'homme de l'art et peuvent être préparés par divers procédés, soit sous basse pression et à température modérée, soit sous haute pression et à température élevée. Correspondant à la gamme de densité indiquée, leur teneur molaire en alpha-oléfine est généralement comprise entre 1 et 10%, selon la nature de l'alpha-oléfine. Parmi les alpha-oléfines pouvant entrer dans la constitution de ces copolymères, on citera tout particulièrement le propylène, le butène-1, l'hexène-1, le méthyl-4 pentène-1 et l'octène-1. Parmi les copolymères éthylène/alpha-oléfine utilisables selon la présente invention, on préfère avantageusement des terpolymères éthylène/propylène/butène-1, ainsi que des copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfines supérieures (c'est-à-dire ayant au moins 4 atomes de carbone), conformes au brevet européen n° 070 220. Ces derniers sont des copolymères d'hétérogénéité macromoléculaire particulièrement marquée, c'est-à-dire dans lesquels la teneur en alpha-oléfine peut s'écarter notablement, selon les fractions cristallines ou amorphes dans lesquelles on la mesure, de la teneur moyenne en alpha-oléfine dans le copolymère. Dans certains copolymères de ce type, l'hétérogénéité peut être telle que la teneur en alpha-oléfine dans une fraction cristalline soit  $1/10^e$  (un dixième) de la teneur moyenne et que la teneur en alpha-oléfine dans une fraction amorphe soit jusqu'à 5 fois la teneur moyenne. Par ailleurs, de tels copolymères hétérogènes sont avantageusement tels que leurs fractions cristallines présentent un pic unique de fusion à une température comprise entre 116° et 130°C. Parmi leurs autres caractéristiques préférentielles, on peut citer :

- un taux d'insaturation global compris entre 0,25 et 0,50 double liaison pour 1000 atomes de carbone,
- un indice de polydispersité compris entre 3 et 9 lorsque le copolymère comprend une seule alpha-oléfine, entre 6 et 12 lorsque le copolymère comprend au moins deux alpha-oléfines,
- un poids moléculaire moyen en nombre  $M_n$  compris entre 12 000 et 60 000 environ,
- copolymères d'éthylène et d'au moins un acrylate d'alkyle dont le groupe alkyle a de 1 à 8 atomes de carbone, comprenant de préférence de 0,5 à 7% en moles d'acrylate et ayant de préférence un indice de fluidité compris entre 0,1 et 20 dg/min. environ.

La nature du plastifiant utilisable dans la composition élastoplastique selon l'invention est la même que celle indiquée ci-dessus au sujet de la composition caoutchoutique.

Comme déjà indiqué précédemment, le compromis des propriétés (en particulier résistance à la rupture et aux solvants) de la composition élastoplastique peut être amélioré par la réticulation du polynorbornène. C'est pourquoi la présente invention a aussi pour objet une composition thermoplastique comprenant un mélange de 10 à 90 parties en poids de polymère cristallin à base d'oléfine et de 90 à 10 parties en poids de polynorbornène réticulé dispersé sous forme de particules de petite taille, et de plastifiant en quantité suffisante pour abaisser la température de transition vitreuse du polynorbornène jusqu'à la gamme des caoutchoucs, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une quantité efficace d'un caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné jouant essentiellement le rôle d'un agent de stabilisation thermique. La nature et la quantité du caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné, ainsi que la nature du plastifiant et du polymère cristallin à base d'oléfine utilisables dans la composition thermoplastique selon l'invention sont les mêmes que celles

indiquées ci-dessus au sujet des compositions élastoplastiques. La nature du système de réticulation du polynorbornène utilisable dans la composition thermoplastique selon l'invention est la même que celle indiquée  
5 ci-dessus au sujet des compositions caoutchoutiques.

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

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

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

Les compositions thermoplastiques selon l'invention, dans lesquelles le polynorbornène est réticulé, sont de préférence préparées par vulcanisation dynamique, c'est-à-dire en malaxant un mélange de polynorbornène, de  
35 plastifiant, de polymère cristallin à base d'oléfine, de système de réticulation et de caoutchouc de polyéthylène

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

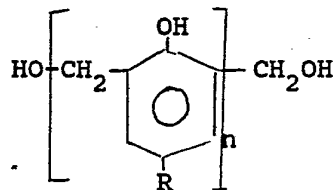
Les compositions thermoplastiques selon l'invention peuvent être utilisées pour fabriquer des produits finis et articles industriels par les techniques d'extrusion,  
15 d'injection-moulage et de moulage par compression. Des applications concrètes des compositions thermoplastiques selon l'invention comprennent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

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

25 Exemple 1 (comparatif)

Dans une première étape, du polynorbornène est formulé avec une charge, un plastifiant, un antioxydant, et un lubrifiant, dans un mélangeur interne Repiquet, réglé à 80°C, pendant 6 minutes. Dans une seconde étape, la matière  
30 est reprise sur le même mélangeur, réglé à 60°C, dans lequel on ajoute un agent de vulcanisation et un accélérateur de vulcanisation. Le mélangeage est alors poursuivi pendant 4 minutes. Dans cet exemple comparatif:  
- le polynorbornène utilisé est commercialisé par la  
35 demanderesse sous la dénomination NORSOREX,

- le plastifiant est une huile paraffinique de point éclair égal à 225°C et de point de congélation égal à -10°C, commercialisée par la Société EXXON sous la dénomination FLEXON 876,
- 5 - la charge pulvérulente est du kaolin calciné,
- l'antioxydant est le sel de zinc du mercapto-benzimidazole commercialisé par la Société SAFIC-ALCAN sous la dénomination ZMBI,
- l'agent de vulcanisation est une résine phénolique de  
10 formule :



- dans laquelle  $n = 4$  ou  $5$  et  $R$  désigne un radical alkyle, commercialisée par la Société SCHENECTADY sous l'appellation SP 1045,
  - 20 - l'accélérateur de vulcanisation est un mélange pondéral de 1 partie de chlorure stanneux  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pour 5 parties d'oxyde de zinc,
  - 25 - le lubrifiant est l'acide stéarique.
- Le mélange élastomère ainsi formulé est vulcanisé sous presse à 180°C pendant 15 minutes pour former des plaques de 2,5 mm sur lesquelles on mesure les propriétés suivantes :
- 30 - allongement à la rupture exprimé en % et déterminé selon la norme ASTM-D 412,
  - résistance à la rupture exprimée en MPa et déterminée selon la norme ASTM-D 412.

35 Ces deux propriétés sont mesurées successivement à l'instant initial (notées  $\text{AR}_0$  et  $\text{RR}_0$ , immédiatement après refroidissement des plaques), après 7 jours de vieillissement à 100°C (notées  $\text{AR}_7^{100}$  et  $\text{RR}_7^{100}$ ) et après 14 jours de

vieillissement à 100°C (notées AR<sub>14</sub><sup>100</sup> et RR<sub>14</sub><sup>100</sup>).

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

#### Exemple 2

Une composition caoutchoutique dont les propriétés sont indiquées dans le tableau I ci-après est préparée dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1 et en utilisant les mêmes ingrédients, aux deux exceptions suivantes près :

- l'accélérateur de vulcanisation est un mélange pondéral de 2 parties de chlorure stanneux SnCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O pour 5 parties d'oxyde de zinc,
- on ajoute au mélange, pendant la première étape, un caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné contenant 20% en poids de chlore et 1,4% en poids de soufre, commercialisé par la société E.I. DU PONT DE NEMOURS, sous la dénomination HYPALON 20.

#### Exemple 3 (comparatif)

Une composition caoutchoutique dont les propriétés sont indiquées dans le tableau I ci-après est préparée dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1 et en utilisant les mêmes ingrédients, à l'exception de la nature de l'anti-oxydant, pour lequel on choisit un phénol substitué, commercialisé par la société CIBA-GEIGY sous la dénomination IRGANOX 1010.

#### Exemple 4

Une composition caoutchoutique dont les propriétés sont indiquées dans le tableau I ci-après est préparée dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 3 et en utilisant les mêmes ingrédients, aux deux exceptions suivantes près :

- l'accélérateur de vulcanisation est un mélange pondéral de 1,3 partie de chlorure stanneux SnCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O pour

- 18,7 parties d'oxyde de zinc,  
- on ajoute au mélange d'une part le caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné décrit à l'exemple 2 et, d'autre part, de la magnésie.

5

Exemple 5

Une composition caoutchoutique dont les propriétés sont indiquées dans le tableau I ci-après est préparée dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 3 et en utilisant les  
10 mêmes ingrédients, aux deux exceptions suivantes près :

- l'accélérateur de vulcanisation est un mélange pondéral de 2 parties de chlorure stanneux  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pour 15 parties d'oxyde de zinc,
- on ajoute au mélange, d'une part, de la magnésie et,  
15 d'autre part, un caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné contenant 43% en poids de chlore et 1,1% en poids de soufre, commercialisé par la société E.I. DU PONT DE NEMOURS sous la dénomination HYPALON 30.

20

Exemple 6 (comparatif)

Dans une première étape, du polynorbornène est formulé avec un plastifiant, une charge, un antioxydant et un agent de vulcanisation dans un mélangeur interne Repiquet réglé à 80°C pendant 6 minutes, puis la matière est reprise  
25 sur le même mélangeur, réglé à 60°C, dans lequel on ajoute un accélérateur de vulcanisation, le mélangeage étant poursuivi pendant 4 minutes. Dans une seconde étape, la masse caoutchoutique est additionnée d'un polymère cristallin à base d'oléfine et reprise sur un malaxeur  
30 Brabender tournant à 90 tours/min., à une température de 180°C pendant 8 minutes. La composition thermoplastique résultante est récupérée et moulée en plaques de 2 mm d'épaisseur par compression, sur lesquelles on mesure les mêmes propriétés qu'aux exemples précédents. Dans cet  
35 exemple comparatif, les ingrédients sont de même nature que ceux utilisés dans l'exemple 3, à l'exception de l'accélé-

rateur de vulcanisation, qui est un mélange pondéral de 0,6 partie de chlorure stanneux  $\text{SnCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  pour 9,3 parties d'oxyde de zinc. Le polymère cristallin est un copolymère comprenant 10% en poids d'éthylène et 90% en poids de  
5 propylène, de densité 0,90 et d'indice de fluidité (déterminé à  $230^\circ\text{C}$  selon la norme ASTM-D 1238) égal à 0,8 dg/min., commercialisé par la société HOECHST sous la dénomination HOSTALEN PPK 1032.

10 Les propriétés de cette compositions (mesurées dans le sens transversal) sont indiquées dans le tableau II ci-après.

#### Exemple 7

15 Une composition thermoplastique dont les propriétés (mesurées dans le sens transversal) sont indiquées dans le tableau II ci-après est préparée dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 6 et en utilisant les mêmes ingrédients, aux deux exceptions suivantes près :

- 20 - l'accélérateur de vulcanisation est un mélange pondéral de 0,6 partie de chlorure stanneux  $\text{SnCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  pour 3,2 parties d'oxyde de zinc, et
- on ajoute au mélange le caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné décrit à l'exemple 2.

#### 25 Exemples 8 à 14

En opérant dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 6, à ceci près qu'un pigment (l'oxyde de titane) et un lubrifiant (l'acide stéarique) sont ajoutés dès la première étape de la préparation, et en utilisant les mêmes  
30 ingrédients qu'à l'exemple 6, à l'exception de l'antioxydant (le phénol substitué étant remplacé par le sel de zinc du mercaptobenziimidazole) et de la nature du polymère cristallin à base d'oléfine, on prépare différentes compositions thermoplastiques à partir desquelles on moule  
35 par compression des plaques de 2,5 mm d'épaisseur sur lesquelles on mesure les propriétés suivantes :

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

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

Dans toutes ces compositions, l'accélérateur de vulcanisation est un mélange équipondéral de chlorure stanneux  $\text{SnCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  et d'oxyde de zinc. Le polymère cristallin à base d'oléfine utilisé est :

- pour l'exemple 8, un polyéthylène de densité 0,962 et d'indice de fluidité 5,3 dg/min., commercialisé par la Société SOLVAY sous la dénomination ELTEX A 1050 F,
- pour les exemples 9 et 11, un copolymère éthylène/butène-1, de densité 0,910, possédant un indice de fluidité de 1 dg/min. et un taux de cristallinité de 30%, commercialisé par la demanderesse sous la dénomination NORSOFLEX FW 1600,
- pour les exemples 10 et 12, un terpolymère éthylène/butène-1/propylène de densité 0,900, ayant un indice de fluidité de 7,5 dg/min. et un taux de cristallinité de 20%, commercialisé par la demanderesse sous la dénomination NORSOFLEX MW 1920,
- pour les exemples 13 et 14, un copolymère éthylène/acrylate de n-butyle, de densité 0,930 et possédant un indice de fluidité de 0,65 dg/min. (le platifiant utilisé dans l'exemple 14 est un mélange comprenant, en poids, deux tiers de l'huile paraffinique FLEXON 876 et un tiers de di-oxytphthalate).

Les propriétés de ces compositions sont indiquées au tableau III ci-après. D'autre part, ces compositions ont

été soumises à des essais de vieillissement pendant 14 jours à 100°C comme dans la série des exemples 1 à 7. Ces essais ont démontré le maintien satisfaisant de l'essentiel de leurs propriétés mécaniques, en particulier résistance et allongement à la rupture.

TABLEAU I

Exemple	1	2	3	4	5
Polynorbornène	100	100	100	100	100
Charge	40	40	40	50	40
Plastifiant	150	150	150	150	150
Antioxydant	2	2	2	2,5	2
Lubrifiant	1	1	1	0	0
Agent de vulcanisation	10	12	10	12	12
Accélérateur de vulcanisation	6	7	6	20	17
Caoutchouc de poly-éthylène chlorosulfoné	0	10	0	25	5
Magnésie	0	0	0	2,5	1
AR <sub>0</sub>	610	500	450	460	450
RR <sub>0</sub>	10,0	14,0	8,2	12,5	7,7
AR <sub>7</sub> <sup>100</sup>	6	500	280	n.d.	340
RR <sub>7</sub> <sup>100</sup>	0,6	13,0	1,0	n.d.	5,2
AR <sub>14</sub> <sup>100</sup>	0	440	0	300	340
RR <sub>14</sub> <sup>100</sup>	0	8,7	0	7,0	4,3

n.d. = non déterminé.

TABLEAU II

	Exemple	6	7
5	Polynorbornène	63	63
	Polypropylène	37	37
	Plastifiant	95	95
	Charge	25	13
	Antioxydant	0,6	0,6
10	Agent de vulcanisation	7	7
	Accélérateur de vulcanisation	9,9	3,8
	Caoutchouc de polyéthylène sulfoné	0	6,4
15	RR <sub>0</sub>	4,2	3,7
	AR <sub>0</sub>	285	190
	RR <sub>14</sub> <sup>100</sup>	1,9	3,7
	AR <sub>14</sub> <sup>100</sup>	44	155
20			
25			
30			
35			

TABLEAU III

	Exemple	8	9	10	11	12	13	14
5	Polynorbornène	55,4	55,4	55,4	68,7	68,7	55,4	70
	Plastifiant	83,2	83,2	83,2	103	103	83,2	105
	Charge	22,2	22,2	22,2	27,5	27,5	22,2	28
	Antioxydant	1,1	1,1	1,1	1,4	1,4	1,1	1,4
	Agent de vulcanisation	12,1	12,1	12,1	14,9	14,9	12,1	16,8
10	Pigment	5,5	5,5	5,5	6,9	6,9	5,5	7
	Lubrifiant	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,6	0,7
	Accélérateur de vulcanisation	5,0	5,0	5,0	6,1	6,1	5,0	6,4
	Polymère cristallin	44,6	44,6	44,6	31,3	31,3	44,6	30
15	Dureté Shore A	78	61	52	51	45	63	40
	Allongement à la rupture	190	430	350	360	330	240	330
	Module à 100% d'allongement	7,8	1,8	0,7	1,2	0,5	1,7	0,8
	set d'allongement	26	11	6	9	8	20	17
20	D R C	49	45	40	37	32	41	47

25

30

35

REVENDEICATIONS

- 5           1 - Composition caoutchoutique à base de polynorbornène, caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité efficace d'un caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné.
- 10           2 - Composition thermoplastique comprenant un mélange de 10 à 90 parties en poids de polymère cristallin à base d'oléfine et de 90 à 10 parties en poids de polynorbornène réticulé dispersé sous forme de particules de petite taille, et de plastifiant en quantité suffisante pour abaisser la température de transition vitreuse du polynorbornène jusqu'à la gamme des caoutchoucs, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, une quantité efficace d'un caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné.
- 15           3 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un système de réticulation.
- 20           4 - Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les antioxydants, les lubrifiants et les charges pulvérulentes.
- 25           5 - Composition thermoplastique selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les pigments, les agents de couplage, les stabilisants et les adjuvants de mise en oeuvre.
- 30           6 - Composition élastoplastique comprenant un mélange de 1 à 99 parties en poids d'un polymère cristallin à base d'oléfine, de 99 à 1 partie en poids de polynorbornène, de 30 à 400 parties en poids de plastifiant, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une quantité efficace d'un caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné.
- 35           7 - Composition selon l'une des revendications 2 et 6, caractérisée en ce que le polymère cristallin à base d'oléfine est choisi parmi les polymères de propylène, les polymères radicalaires de l'éthylène, les polymères

linéaires de l'éthylène et les copolymères d'éthylène et d'acrylate d'alkyle.

8 - Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné comprend de 10 à 50% en poids de chlore et de 0,5 à 3% en poids de soufre.

9 - Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la quantité de caoutchouc de polyéthylène chlorosulfoné est comprise entre 2% et 40% en poids par rapport à la quantité de polynorbornène.

15

20

25

30

35