RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 467 867**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 80 22070**

(54) **Résines ABS pour chaleur importante, pouvant être revêtues, contenant des polymères de silicone et articles revêtus fabriqués à partir de ces résines.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). **C 08 L 25/16; B 32 B 15/00, 27/28; C 08 L 55/02.**

(22) Date de dépôt ..... 15 octobre 1980.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 16 octobre 1979, n° 085.362.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 18 du 30-4-1981.

(71) Déposant : Société dite : BORG-WARNER CORPORATION, constituée selon les lois de l'Etat de Delaware, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Gerald Goldberg, Charles Louis Myers, Charles Franklin Parsons et William Steffancin.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Novapat-cabinet Chereau,
107, bd Pereire, 75017 Paris.

La présente invention se rapporte à des articles ou à des produits industriels en ABS pour chaleur importante, revêtus ou plaqués par un métal, préparés à partir de substrats moulés par injection qui contiennent des quantités substantielles d'α-méthylstyrène et qui contiennent également une petite quantité d'un polymère de silicone à substitution alkylique. Les articles ou produits industriels revêtus selon la présente invention ont à la fois d'excellentes propriétés de déflexion ou de déviation thermique et d'excellentes propriétés de cycles thermiques.

Les matières en "ABS pour chaleur importante" sont disponibles pour des applications de moulage depuis le début des années 1960. Ces matières sont ordinairement des mélanges de polymères d'α-méthylstyrène-acrylonitrile et de polymères greffés d'ABS et sont décrites, par exemple, dans les brevets américains n° 3.010.936 et n° 3.111.501. Le polymère d'α-méthylstyrène-acrylonitrile fournit une stabilité dimensionnelle améliorée aux températures élevées par suite de sa température supérieure de transition à l'état vitreux, par comparaison avec le copolymère styrène-acrylonitrile des matières "standard en ABS". Pour que l'intervalle de températures d'utilisation pratique, ou pour que la température de déflexion thermique selon la norme ASTM, soit nettement supérieur à celui de l'"ABS standard", le niveau d'incorporation

d'α-méthylstyrène doit être très élevé. Par exemple, pour atteindre une température de déflexion thermique de 100°C, sous 18,5 kg/cm^2, en utilisant un spécimen moulé par compression, non recuit, de 13 mm x 13 mm, dans le test ASTM D-648, environ 35 % du polymère total ou 40 % de la partie de copolymère (non caoutchouteuse) doivent se composer d'α-méthylstyrène. Des matières du commerce ayant des valeurs de déflexion thermique selon la norme ASTM à 105°C peuvent avoir une teneur en α-méthylstyrène de 45 % ou plus. On s'attendrait à ce que les matières en "ABS pour chaleur importante" s'écartent de simples produits analogues à l'ABS standard fabriqué avec un copolymère styrène-acrylonitrile. L'α-méthylstyrène présente une chimie des polymères très différente du styrène par suite de sa nature oléfinique disubstituée. Ceci affecte à la fois les techniques de synthèse efficaces et les propriétés de polymères. Par exemple, un copolymère styrène-acrylonitrile s'écarte positivement de la prédiction, selon l'équation de Fox,des températures de transition à l'état vitreux en fonction de la composition, alors qu'un copolymère α-méthylstyrène-acrylonitrile présente un grand écart négatif.

Il n'est pas surprenant, en conséquence, qu'aucun ABS pour chaleur importante, de qualité placage ou revêtement couronné de succès, ayant une température de déflexion thermique au-dessus de 100°C et capable de passer les tests de cycles thermiques dans l'industrie automobile ait été inventé, même si des qualités d'ABS standard aient été disponibles depuis plusieurs années, ces qualités pouvant satisfaire à ces tests. En fait, les toutes premières qualités placage ou revêtement des ABS pour chaleur importante, à température de déflexion thermique à 104°C, ont été suggérées (brevet américain n° 3.445.350) et essayées, mais n'ont pas été couronnées de succès dans les tests de cycles thermiques des parties moulées par injection. Des alliages ou des mélanges d'ABS pour chaleur importante et de polycarbonate ont été également disponibles dans le commerce et sont bien connus. On se réfèrera, par exemple, au brevet australien n° 441.164. Le placage ou revê-

tement métallique de ces alliages a été également suggéré dans le brevet américain n° 3.445.350. Cependant, ces matières ne pouvaient pas passer les tests de cycles thermiques pour automobiles, tests dans lesquels des échecs ou des ruptures se produisent à de faibles températures.

L'utilisation d'additifs au silicone pour améliorer la résistance aux chocs d'ABS greffé est décrite dans le brevet américain n° 3.046.239. Dans ce brevet, de l'α-méthylstyrène est décrit comme comonomère dans l'ABS greffé. Cependant, il n'y a pas de description de revêtement ou de placage métallique de l'ABS, pas plus qu'il n'y a de description de l'effet de ces additifs sur la performance de cycles thermiques d'ABS pour chaleur importante, plaqué par un métal. En outre, l'utilisation d'organosilicones dans des résines d'ABS standard, pour admettre des quantités inférieures de savons organométalliques utilisés en tant que lubrifiants dans le système de résines, est enseignée par la demande de brevet japonais publiée n° 49-29947.

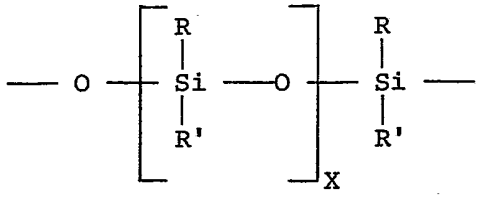
Une matière en ABS pour chaleur importante, ou une feuille de ces matières, comprenant des alliages ABS/polycarbonate, étendrait la gamme utile de performances des parties revêtues ou plaquées jusqu'aux températures supérieures. Ceci serait utile pour le placage où certaines parties sont soumises à une distorsion dans le bain d'attaque de revêtement ou de placage à 71°C, provoquant des parties manquées ou mal réussies lors du montage. La partie revêtue ou plaquée serait également utile aux températures supérieures, telles qu'on en rencontre dans des fours de retouche. Ceci éliminerait ou réduirait la nécessité d'avoir des dispositifs isolants durant la peinture pour les retouches.

La présente invention, en conséquence, se rapporte à des parties plaquées ou revêtues par un métal, ayant une performance améliorée de cycles thermiques, préparées à partir d'un mélange ayant une température de déflexion thermique d'au moins 100°C sous 18,5 kg/cm^2, contenant (1) une résine d'ABS pour chaleur importante, (2) certains polymères de silicone à substitution alkylique, et (3), de manière facultative, jus-

qu'à 35 % de polycarbonate. Des additifs, tels que des stabilisants, des anti-oxydants, des lubrifiants internes et externes, tels que couramment employés dans la technique pour l'ABS pour chaleur importante et/ou pour les mélanges polycarbonate/ABS pour chaleur importante peuvent être également ajoutés.

La résine d'ABS pour chaleur importante est préparée par mélange à l'état de masse fondue ou de latex ou par réaction à stades multiples, se composant de : (a) un copolymère d'α-méthylstyrène contenant au moins 50 % d'α-méthylstyrène en poids et au moins 20 % d'acrylonitrile en poids et pas plus de 15 % d'un autre troisième monomère, tel que le styrène ; (b) un polymère greffé préparé en faisant réagir, en présence d'un caoutchouc diénique (par exemple du polybutadiène), un mélange de monomères se composant de 20 % - 40 % d'acrylonitrile et, de manière correspondante, de 80 %-60 % de styrène ou de styrène substitué. La teneur totale en α-méthylstyrène de la résine d'ABS pour chaleur importante doit être au moins 35 %. La teneur en caoutchouc diénique (par exemple polybutadiène) du composant greffé (b) doit être au moins 25 % en poids. La teneur en caoutchouc diénique de la résine d'ABS pour chaleur importante peut être 10 % à 25 % du mélange final.

Le polymère de silicone à substitution alkylique est un polymère de siloxane ayant la structure suivante :



où R et R' représentent l'hydrogène, un groupe méthyle ou un autre groupe alkyle. Jusqu'à 20 % des R et /ou des R' peuvent être des groupes aryles ou des groupes alkyles à substitution polaire (par exemple cyanoalkyles). Le fluide dit Dow Corning 200, qui est un poly(diméthylsiloxane), fonctionne bien dans la présente invention et est le type de silicone le moins coûteux. La viscosité du polymère de silicone peut aller de 200 centistokes à 1000.000 centistokes ou plus. La structure

du silicone est plus importante que la viscosité.

Le polycarbone utilisé de manière facultative dans les mélanges de la présente invention est un polycarbonate du type bisphénol, tel que les produits connus sous les marques déposées Merlon M-50, Merlon M-39 ou Lexan 141. On peut s'attendre à ce que les substituants sur les parties aromatiques du polycarbonate, tels que les halogènes, améliorent la compatibilité du polycarbonate avec l'ABS pour chaleur importante, mais ils ne sont pas nécessaires.

D'autres additifs couramment employés dans le compoundage, le moulage ou la stabilisation de l'ABS pour chaleur importante peuvent être incorporés. Ces additifs comprennent des anti-oxydants (tels que des phénols à empêchement stérique, des phosphites de triaryle, du thiodipropionate de dilauroyle et analogues) et des lubrifiants (tels que des stéarates,des stéaramides et analogues). Ces additifs ne doivent pas dépasser 5 % de la composition totale et doivent être employés au niveau satisfaisant minimum pour éviter la plastification de l'ABS pour chaleur importante.

Les parties revêtues ou plaquées peuvent être préparées à partir de spécimens moulés par un grand nombre de procédés couramment employés pour le "chromage" de l'ABS. Ces procédés impliquent généralement une étape d'attaque avec de l'acide chromique/sulfurique, une étape de dépôt de catalyseur, où le palladium est déposé sur la surface de la matière plastique, et une étape de dépôt non électrolytique où la partie est revêtue avec une couche conductrice de cuivre ou de nickel. La partie est alors revêtue par voie électrolytique avec une séquence choisie parmi un certain nombre de séquences de métaux avant qu'une couche de chrome ne soit appliquée. Pour avoir un enseignement complet du procédé, on se reportera au brevet américain n° 3.445.350. Dans le revêtement, ou le placage de l'ABS et de l'ABS pour chaleur importante, les problèmes les plus courants provoquant le rejet des matières potentielles pour l'utilisation dans des parties à revêtir pour des applications aux automobiles sont les boursouflures et les craquelures durant les

tests de cycles thermiques. Les boursouflures sont indiquées, à titre typique, par la séparation du revêtement métallique et de la matière plastique adhérente à partir de la masse du substrat plastique. Souvent, on observe une bulle ou une "boursouflure" évidente. Les craquelures sont typiquement une rupture du substrat en matière plastique où une craquelure s'est propagée à travers la masse de la partie plastique, avec ou sans craquelure correspondante dans le revêtement métallique. Les deux modes de rupture peuvent être liés à une différence d'expansion (dilatation) et de contraction du revêtement et du substrat, à la ductilité du substrat, à une adhérence du revêtement au substrat, et à l'orientation et aux contraintes ou aux tensions incorporées dans la matière plastique durant le procédé de moulage. Les phénomènes de boursouflures et de craquelures sont induits par les cycles thermiques. Les tests de cycles thermiques courants pour les automobiles sont réalisés avec des extrêmes de températures allant de 82°C à -29°C ou -34°C et peuvent être répétés plusieurs fois par partie expérimentale pour prouver une performance satisfaisante.

L'ABS pour chaleur importante

L'ABS pour chaleur importante de la présente invention est préparé selon le procédé décrit dans les brevets américains n° 3.010.936 et n° 3.111.501. Un ABS spécifique pour chaleur importante (ABS I) est préparé à partir d'un mélange de 23,5 parties d'un polymère d'ABS greffé, préparé en polymérisant 28 parties de styrène et 12 parties d'acrylonitrile en présence de 60 parties de polybutadiène mélangées avec 76,5 parties de terpolymère contenant 66 % d'α-méthylstyrène, 3 % de styrène et 31 % d'acrylonitrile. L'ABS I pour chaleur importante contient ainsi 14 % de polybutadiène, 51 % d'α-méthylstyrène, 26 % d'acrylonitrile et 9 % de styrène. L'ABS II pour chaleur importante a été préparé en utilisant 30 parties de l'ABS greffé décrit ci-dessus et 70 % du terpolymère, et l'ABS III pour chaleur importante a été préparé en mélangeant 36,5 parties du polymère d'ABS greffé avec 63,5 parties du terpolymère.

Le polycarbonate

Le polycarbonate préféré de la présente invention est fabriqué en transformant des hydrocarbures aliphatiques à substitution di-(monohydroxyphényle) avec du phosgène, d'une manière bien connue dans la technique. Le polycarbonate particulier utilisé dans certains des exemples ci-après était le produit connu sous la marque déposée Merlon M-50, fabriqué par la société dite Mobay Chemicals Co.

Le polymère de silicone

Le polymère de silicone spécifique utilisé dans les exemples était un poly(diméthylsiloxane) obtenu à la société dite Dow Corning et identifié sous le nom de fluide DC200.

EXEMPLES

De l'ABS I pour chaleur importante a été utilisé pour préparer les exemples suivants. Les ingrédients ont été formulés par mélange sur un dispositif dit Banbury à 149°C pendant deux minutes, broyage sur un broyeur à deux rouleaux à 177°C pendant une minute, refroidissement jusqu'à la température ambiante et transformation en boulettes dans un broyeur (malaxeur) dit Cumberland.

TABLEAU I

Exemple	ABS I pour chaleur importante (parties)	Stéarate de magnésium	Stéarate de calcium	Fluide dit Dow Corning 200,1.000 centistokes
1	100	0,50	0	0
2	100	0,50	0	0,10
3	100	0	0,50	0
4	100	0	0,50	0,10
5	100	0	0,50	0,20

Les boulettes ont été moulées par injection pour former des écussons en utilisant une vitesse de remplissage de 2 secondes, une température de matière de 277°C et une température de cavité de 82°C, sur une machine de moulage par injection, du type à vis. L'écusson est une partie oblongue d'une épaisseur de 0,23 cm, d'une largeur de 5,5 cm et d'une longueur de 18,2 cm, avec une surface lisse sur une face, une surface cannelée sur l'autre face et un trou central d'un dia-

mètre de 2,9 cm. La partie est pourvue d'une porte (ou d'un passage) à l'extrémité.Les parties ont été traitées pour le revêtement ou le placage dans un système de produits d'attaque à base d'acide chromique, dit milieu E-22, de la société dite Borg-Warner Chemicals. Le système de revêtement non électrolytique comprenait un catalyseur connu sous la marque déposée Dri-Cat 3, un produit de neutralisation dit D-270, de la société dite Borg-Warner Chemicals, et du nickel pour dépôt non électrolytique. La séquence d'électrolyse était la suivante : nickel semi-brillant, cuivre, nickel semi-brillant, nickel brillant et chrome.

Des temps d'attaque de 4,8 et 12 minutes ont été utilisés. 6 parties de chaque matière ont été cyclées thermiquement selon les exigences de la société dite Ford Motor Company pour des applications à l'extérieur des automobiles. L'expérience de cycles thermiques pour la température de 82°C était dans un four maintenu à 82°C, les écussons étant placés dans le four sur une crémaillère; le cycle à 23°C était à la température ambiante ou température de la salle et le cycle pour le test à -34°C se déroulait dans une chambre à crémaillères maintenue à -34°C avec de l'azote liquide. Le cycle était le suivant : de 23°C à 82°C, 2 heures à 82°C,de 82°C à 23°C, 1 heure à 23°C, de 23°C à -34°C, -34°C pendant 2 heures, de -34°C à 23°C, 23°C pendant 1 heure. Ce cycle a été répété trois fois. Les matières ont été évaluées selon le nombre moyen de défauts par partie, de boursouflures, et de craquelures. Le nombre de défauts a été compté en plaçant une grille transparente constituée de carrés de 13 mm x 13 mm sur la partie, sur la face lisse, et en comptant le nombre de carrés de grille contenant un défaut de chaque type. Ce procédé pèse à la fois le nombre et l'importance des défauts. Les résultats du test de cycles thermiques sont présentés ci-dessous dans le tableau II.

TABLEAU II

Exemple	Attaque pendant 4 minutes		Attaque pendant 8 minutes		Attaque pendant 12 minutes	
	Boursouflures	Craquelures	Boursouflures	Craquelures	Boursouflures	Craquelures
1	- Importantes -		- Importantes -		- Importantes -	
2	0	0,5	0	1,7	0	0,5
3	- Importantes -		- Importantes -		- Importantes -	
4	0	2,5	0	0	0	0
5	0	4,0	0	3,0	0	0

On notera que les exemples 1 et 3, sans l'additif au silicone, ont été boursouflés et craquelés de manière importante.

Ces résultats montrent que les matières de la présente invention, l'ABS pour chaleur importante avec le fluide au silicone, produisent une performance améliorée dans les cycles thermiques des parties revêtues ou plaquées, par comparaison avec de l'ABS pour chaleur importante sans silicone.

EXEMPLES 6-8

La résine 1 en ABS pour chaleur importante a été compoundée avec 0, 0,1 et 0,3 partie, pour 100 parties de résine, de fluide dit Dow Corning 200, 1.000 centistokes, par le même mode opératoire que celui utilisé dans les exemples 1-5. Les matières ont été broyées sur un broyeur à deux rouleaux et moulées par compression pour obtenir des spécimens pour les tests des propriétés physiques. Des échantillons ont été moulés par injection pour fournir des écussons, plaqués et soumis à des cycles thermiques comme dans les exemples 1-5. Six écussons de chaque matière ont été expérimentés.

TABLEAU III

	Exemple 6	Exemple 7	Exemple 8
ABS I pour chaleur importante, parties	100,00	100,0	100,0
Silicone, DC 200, parties	0	0,1	0,3
Propriétés physiques			
Résistance à la traction, kg/cm^2	430,5	395,5	395,5
Module de traction, $kg/cm^2 \times 10^{-5}$	0,224	0,224	0,224
Allongement à la rupture, %	5,5	45	50
Résistance aux chocs Izod, avec entaille, kgm/cm	0,23	0,27	0,28
Coefficient linéaire de dilatation thermique, $cm/cm°C \times 10^5$	8,4	7,0	7,2
Test de cycles thermiques des parties revêtues (défauts moyens par spécimen)			
Attaque pendant six minutes			
Boursouflures	Importantes	Echec 5,33	5,0
Craquelures	Importantes	Echec 5,33	9,33
Attaque pendant huit minutes			
Boursouflures	Importantes	Echec 1,0	0
Craquelures	Importantes	Echec 0	0

Les exemples 6-8 inclus montrent que l'utilisation de fluide au silicone dans de l'ABS pour chaleur importante transforme une matière autrement inutilisable pour des parties revêtues pour automobiles en une matière qui est industriellement utile pour revêtir des produits de qualité.

EXEMPLES 9-11

Les trois mélanges suivants d'ABS pour chaleur importante, exemples 9-11, ont été moulés par injection pour fournir des écussons. Trois échantillons de chaque exemple ont été envoyés à la société dite McGean Chemical Company pour le revêtement dans un système commercial de revêtement par du chrome, ce système étant semblable au système de revêtement

utilisé dans les exemples 1-5. Les matières ont été alors testées par le test de cycles thermiques décrit dans les exemples 1-5. Ces trois matières passaient le test sans craquelures ni boursouflures.

Ces exemples montrent que les matières en ABS pour chaleur importante de la présente invention, ayant 14 % à 22 % de caoutchouc diénique, passeront les tests de cycles thermiques pour automobiles.

Les propriétés physiques de ces matières sont indiquées dans le tableau suivant. L'avantage au point de vue de la déflexion thermique de la matière en ABS pour chaleur importante est de 11-16,5°C de mieux que les qualités placage ou revêtement de l'ABS standard.

TABLEAU IV

Composition	Exemple 9	Exemple 10	Exemple 11
ABS I pour chaleur importante	100,0		
ABS II pour chaleur importante		100,0	
ABS III pour chaleur importante			100,0
Teneur en caoutchouc, %	14	18	22
Cire d'éthylènebisstéaramide	1,0 0,5	1,0 0,5	1,0 0,5
Stéarate de magnésium	0,5	0,5	0,5
Fluide dit DC 200, 1.000 cs	0,1	0,1	0,1
Propriétés (sans revêtement)			
Résistance aux chocs Izod avec entaille kgm/cm, CM	0,22	0,24	0,26
Résistance aux chocs Izod avec entaille kgm/cm, IM	0,26	0,28	0,27
Dureté Rockwell, CM	105R	103R	101R
Température de déflexion thermique 18,5 kg/cm^2, °C			
13 mm x 3,2 mm, IM	92	94	89
13 mm x 13 mm, CM	105	104	103
13 mm x 13 mm, CMA	115	114	112

TABLEAU IV (Suite)

Résistance aux chocs Gardner kgm, IM	1,38-1,65	3,03-3,30	2,76-3,58
Résistance à la traction, kg/cm^2, IM	420	406	392
Allongement à la rupture %, IM	55	80	70
Module de traction, $kg/cm^2 \times 10^{-5}$, IM	0,231	0,217	0,210

IM = Moulé par injection

CM = Moulé par compression

A = Recuit

EXEMPLES 12-15

La résine I d'ABS pour chaleur importante a été compoundée avec et sans fluide au silicone, avec et sans polycarbonate, comme dans le tableau suivant. Les matières ont été compoundées par mélange dans un dispositif dit Banbury à 182°C, par broyage et par transformation en boulettes de la feuille passée au broyeur.

TABLEAU V

	Exemples			
	12	13	14	15
ABS I pour chaleur importante	100	100	80	80
Polycarbonate	-	-	20	20
Phosphite de tris(nonylphényle)	-	-	0,25	0,25
Cire de polyéthylène	-	-	1,0	1,0
Stéarate de magnésium	0,5	0,5	-	-
Cire d'éthylènebisstéaramide	1,0	1,0	-	-
Fluide dit DC 200,1.000 cs	0	0,1	0	0,1

Les matières ont été moulées par injection pour former des écussons pour l'expérimentation des cycles thermiques, en utilisant plusieurs conditions de moulage. La température de la matière et la vitesse de remplissage étaient les variables du moulage. Les résultats pour les conditions de moulage et l'expérimentation de cycles thermiques sont indiqués dans le tableau VI suivant:

TABLEAU VI

Exemple	Température de matière ,°C	Vitesse de remplissage,secondes	Ruptures ou échecs dans les cycles thermiques(a)	Craquelures	Gauchissement (par revêtement)
12	246	3	75%	Non	Oui
		7	20%	Non	Léger
	263	1	100%	Oui	Oui
		3	75%	Non	Oui
		7	10%	Non	Non
	288	1	90%	Oui	Oui
		3	10%	Non	Non
		7	10%	Non	Non
13	246	1	0	Non	Non
		3	<10%	Non	Non
		7	0	Non	Non
	260	1	0	Non	Non
		3	0	Non	Non
	288	7	0	Non	Non
		1	0	Non	Non
		3	0	Non	Non
		7	<10%	Non	Non
	249	1	20%	Non	Non
		3	0	Oui	Oui
		7	0	Non	Non
	260	1	20%	Oui	Oui
		3	0%	Non	Non
		7	0	Non	Non
	288	1	0	Oui	Oui
		3	0	Non	Non
		7	0	Non	Non
	246	1	0	Non	Non
		3	0	Non	Non
		7	0	Non	Non
	260	1	0	Non	Non
		3	0	Non	Non
		7	0	Non	Non
	288	1	0	Non	Non
		3	0	Non	Non
		7	0	Non	Non

(a) Ruptures ou échecs dans les cycles thermiques : pourcentage de surface couverte par des boursouflures, moyenne de 4 spécimens.

L'effet avantageux du silicone pour améliorer la performance durant les cycles thermiques est très apparent

pour toutes les conditions de moulage pour l'ABS pour chaleur importante. On comparera, par exemple, les résultats indiqués ci-dessus pour les exemples 12 et 13.

L'effet avantageux du silicone pour améliorer les performances durant les cycles thermiques de l'alliage ABS pour chaleur importante/polycarbonate est évident à la température de moulage inférieure avec la vitesse de remplissage importante. On sait, dans la technique de moulage de parties pour le revêtement ou le placage, que des vitesses importantes du remplissage et de faibles températures de matière sont nocives pour la performance de cycles thermiques des parties revêtues. Le silicone rend l'alliage ABS pour chaleur importante/polycarbonate moins sensible aux conditions de moulage et, en conséquence, fournit une matière perfectionnée. On notera les résultats pour les exemples 14 et 15.

Dans la préparation de l'ABS pour chaleur importante utilisé dans la présente invention, l'acrylonitrile du copolymère et du polymère greffé peut être remplacé par du méthacrylonitrile; le styrène du polymère greffé peut être remplacé par d'autres hydrocarbures aromatiques monovinyliques tels que l'α-méthylstyrène, le vinyltoluène ou l'α-méthylvinyltoluène; et le caoutchouc de polybutadiène peut être remplacé par d'autres caoutchoucs diéniques, tels que des polymères butadiène-styrène et des polymères butadiène-acrylonitrile.

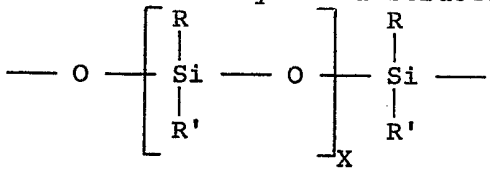
En outre, alors que 0,1 à 0,3 partie de polymère de siloxane a été utilisée dans les exemples, on comprend qu'on peut en utiliser 0,05 à 0,5 partie avec des résultats efficaces.

L'appréciation de certaines des valeurs de mesures indiquées ci-dessus doit tenir compte du fait qu'elles proviennent de la conversion d'unités anglo-saxonnes en unités métriques.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de variantes et de modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDICATIONS

1 - Composition adaptée à l'utilisation comme substrat pour des articles ou produits industriels revêtus ou plaqués par des métaux, caractérisée en ce qu'elle comprend 65 à 100 parties en poids de (a) un mélange d'ABS pour chaleur importante ayant une température de déflexion thermique, sous 18,5 kg/cm^2, égale à au moins 100°C pour un spécimen non recuit, moulé par compression, de 13 mm x 13 mm, d'après le test ASTM D-648, et comprenant (1) un copolymère d'α-méthylstyrène contenant au moins 50 % d'α-méthylstyrène en poids et au moins 20 % d'acrylonitrile en poids et (2) un polymère greffé préparé en faisant réagir un mélange de monomères constitué de 20-40 % d'acrylonitrile en poids et, de manière correspondante, de 80-60 % d'un hydrocarbure aromatique monovinylique en poids, en présence d'un caoutchouc diénique, la teneur en α-méthylstyrène du mélange de (1) et de (2) étant au moins 35 % en poids, (b) 35 à 0 parties en poids d'un polycarbonate et (c) d'environ 0,05 à 0,5 partie d'un polymère de siloxane ayant une viscosité de 200 à 100.000 centistokes et ayant la structure suivante :



où R et R' représentent l'hydrogène, le groupe méthyle ou un autre groupe alkyle.

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère d'α-méthylstyrène contient environ 66 % en poids d'α-méthylstyrène, environ 3 % en poids de styrène et environ 31 % en poids d'acrylonitrile.

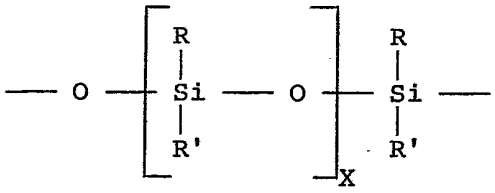
3 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère greffé contient environ 60 % de caoutchouc de polybutadiène, environ 28 % de styrène et environ 12 % d'acrylonitrile.

4 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère d'α-méthylstyrène contient environ 66 % en poids d'α-méthylstyrène, environ 3 % en poids

de styrène et environ 31 % en poids d'acrylonitrile, et en ce que le polymère greffé contient environ 60 % en poids de polybutadiène, environ 28 % en poids de styrène et environ 12 % en poids d'acrylonitrile.

5 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère de siloxane est le poly(diméthylsiloxane).

6 - Article ou produit industriel plaqué ou revêtu de métal, capable de passer les cycles thermiques de 82°C à -34°C, caractérisé en ce qu'il comprend 65 à 100 parties en poids de (a) un mélange d'ABS pour chaleur importante, ayant une température de déflexion thermique, sous 18,5 kg/cm^2, d'au moins 100°C pour un spécimen non recuit, moulé par compression, de 13 mm x 13 mm, d'après le test ASTM D-648, et comprenant (1) un copolymère d'α-méthylstyrène, contenant au moins 50 % d'α-méthylstyrène en poids et au moins 20 % d'acrylonitrile en poids et (2) un polymère greffé préparé en faisant réagir un mélange de monomères constitué de 20-40 % d'acrylonitrile en poids et, de manière correspondante, de 80-60 % d'un hydrocarbure aromatique monovinylique en poids, en présence d'un caoutchouc diénique, la teneur en α-méthylstyrène du mélange de (1) et de (2) étant au moins 35 % en poids, (b) 35 à 0 parties en poids d'un polycarbonate et (c) environ 0,05 à environ 0,5 partie d'un polymère de siloxane ayant une viscosité de 200 à 100.000 centistokes et ayant la structure suivante :



où R et R' représentent l'hydrogène, le groupe méthyle ou un autre groupe alkyle.

7 - Produit selon la revendication 6, caractérisé en ce que le copolymère d'α-méthylstyrène contient environ 66 % en poids d'α-méthylstyrène, environ 3 % en poids de styrène et environ 31 % en poids d'acrylonitrile.

8 - Produit selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polymère greffé contient environ 60 % de caoutchouc de polybutadiène, environ 28 % de styrène et environ 12 % d'acrylonitrile.

9 - Produit selon la revendication 6, caractérisé en ce que le copolymère d'α-méthylstyrène contient environ 66 % en poids d'α-méthylstyrène, environ 3 % en poids de styrène et environ 31 % en poids d'acrylonitrile, et en ce que le polymère greffé contient environ 60 % en poids de polybutadiène, environ 28 % en poids de styrène et environ 12 % en poids d'acrylonitrile.

10 - Produit selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polymère de siloxane est le poly(diméthylsiloxane).