



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

51 Int. Cl.²: C 08 L 67/00  
C 08 L 63/00  
C 09 D 3/66

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



11

12 FASCICULE DU BREVET A5

617 218

21 Numéro de la demande: 10864/76

73 Titulaire(s):  
Nippon Ester Company Limited,  
Okazaki-Shi/Aichi (JP)

22 Date de dépôt: 27.08.1976

72 Inventeur(s):  
Yoshiho Toyota, Okazaki-shi/Aichi (JP)  
Singo Sasaki, Okazaki-shi/Aichi (JP)  
Katsuyoshi Atsumi, Okazaki-shi/Aichi (JP)  
Akio Nakagi, Okazaki-shi/Aichi (JP)

24 Brevet délivré le: 14.05.1980

74 Mandataire:  
Micheli & Cie, ingénieurs-conseils, Genève

45 Fascicule du brevet  
publié le: 14.05.1980

54 Composition de résine thermo-durcissable utilisable pour la préparation de peinture en poudre.

57 Cette composition présentant un point de ramollissement compris entre 40 et 150°C consiste en un mélange d'un polyester présentant un degré moyen de polymérisation de 3 à 50 et un taux de groupes carboxyliques de 250/10<sup>6</sup> à 3500/10<sup>6</sup> équivalents-gramme/g, et d'un composé polyoxirane contenant de 2 à 100 groupes oxiranes par molécule, ayant un taux d'oxiranes compris entre 300/10<sup>6</sup> et 9.600/10<sup>6</sup> équivalents-gramme/g, et un point de fusion inférieur à 150°C. Dans ce mélange, le rapport des quantités respectives des composants satisfait à l'équation 0,5 ≤ Ox/Cb ≤ 2,0, où Ox représente le taux de groupes oxiranes et Cb représente le taux de groupes carboxyliques.

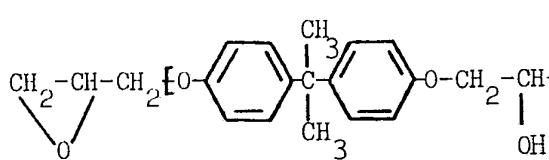
Ce mélange peut contenir en plus un sel, formé entre un acide aliphatique monocarboxylique en C<sub>2</sub> à C<sub>20</sub> et un élément du groupe II du Tableau Périodique, en une quantité de 0,1 à 5 parties en poids pour 100 parties de la composition ci-dessus, et est alors plus particulièrement appropriée pour la préparation de peintures en poudre.

## REVENDICATIONS

1. Composition de résine thermodurcissable présentant un point de ramollissement compris entre 40 et 150°C, caractérisée par le fait qu'elle consiste en un mélange comprenant (A) un polyester ayant un degré moyen de polymérisation de 3 à 50, un intervalle de ramollissement compris entre 40 et 150°C et un taux de groupes carboxyliques de 250/10<sup>6</sup> à 3.500/10<sup>6</sup> équivalents-gramme/g, obtenu en dépolymérisant entre 180 et 300°C un polyester comportant des motifs d'un acide aromatique dicarboxylique et des motifs d'un dialcool aliphatique, d'une viscosité intrinsèque de 0,4 à 2 mesurée à 20°C dans un mélange 1:1 en poids de phénol et de tétrachloréthane, au moyen d'un composé contenant de 2 à 12 groupes carboxyles par molécule, et (B) un composé polyoxirane contenant de 2 à 100 groupes oxiranes par molécule, dont le taux d'oxirane est compris entre 300/10<sup>6</sup> et 9.600/10<sup>6</sup> équivalents-gramme/g et dont le point de fusion est inférieur à 150°C, le rapport des quantités respectives des composants de ce mélange satisfaisant à l'équation suivante,

$$0,5 \leq \frac{Ox}{Cb} \leq 2,0$$

dans laquelle Ox représente le taux de groupes oxiranes du composé polyoxirane et Cb représente le taux de groupes carboxyliques du polyester.



2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polyester a un degré de polymérisation moyen de 5 à 50, un point de ramollissement compris entre 60 et 120°C et un taux en groupes carboxyles de 300/10<sup>6</sup> à 2.500/10<sup>6</sup> équivalents-gramme/g.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé contenant de 2 à 12 groupes carboxyles par molécule est un acide polycarboxylique.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que ledit acide polycarboxylique est l'acide téraphthalique.

5. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que ledit acide polycarboxylique est l'acide isophthalique.

6. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que ledit acide polycarboxylique est l'acide adipique.

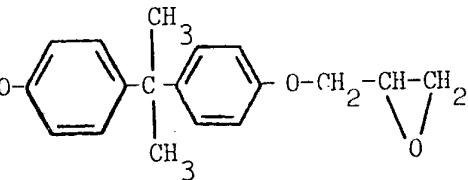
7. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que ledit acide polycarboxylique est l'acide sébacique.

8. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que ledit acide polycarboxylique est l'acide trimellitique.

9. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que ledit acide polycarboxylique est l'acide pyromellitique.

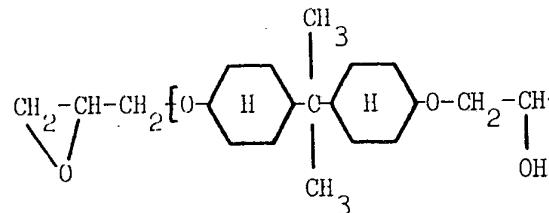
10. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé polyoxirane est une résine époxy.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que ladite résine époxy est une résine de type bisphénol A-diglycidyl éther de formule,

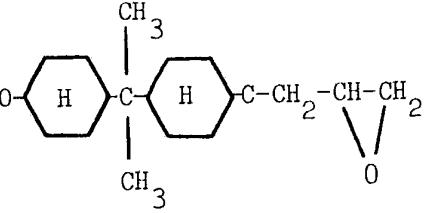


dans laquelle n vaut de 0 à 20.

12. Composition selon la revendication 10, caractérisée par



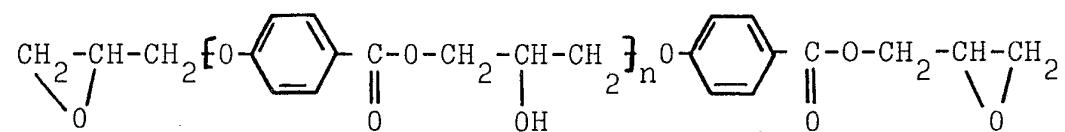
le fait que ladite résine époxy est une résine de type éther diglycidique du bisphénol A hydrogéné de formule,



dans laquelle n vaut de 0 à 20.

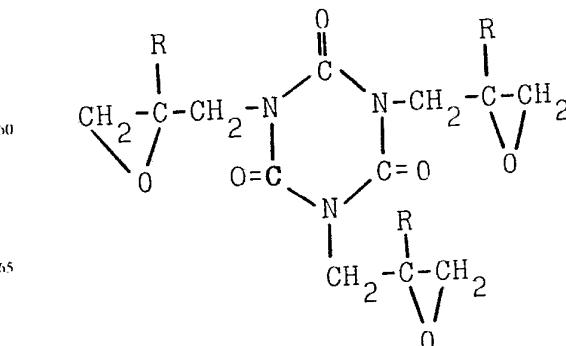
13. Composition selon la revendication 10, caractérisée par

le fait que ladite résine époxy est une résine mixte du type éther-ester diglycidique de l'acide p-hydroxybenzoïque de formule-

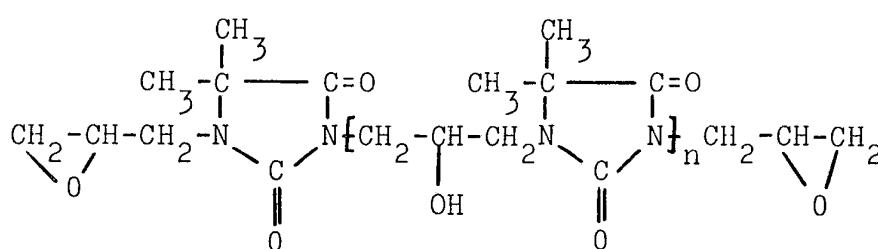


dans laquelle n vaut de 0 à 30.

14. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que ladite résine époxy est une résine de type isocyanurate de triglycidyle de formule,



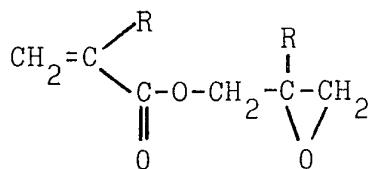
dans laquelle R désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.



dans laquelle n vaut de 0 à 30.

16. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé polyoxirane est une résine acrylique comprenant de 2 à 100 groupes oxyranes par molécule.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que ladite résine acrylique est un copolymère ayant un point de ramolissement compris entre 40 et 150° C et comprenant de 5 à 40 mole % d'un monomère de formule,



dans laquelle R est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et d'un monomère éthyléniquement non saturé copolymérisable avec le premier monomère.

18. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus de 0,1 à 5 % en poids d'un sel formé entre un acide aliphatique monocarboxylique ayant de 2 à 20 atomes de carbone et un élément du groupe II du tableau périodique des éléments.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que l'acide aliphatique monocarboxylique est l'acide stéarique.

20. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que ledit élément du groupe II du tableau périodique des éléments est choisi parmi le magnésium le calcium, le zinc et le baryum.

21. Utilisation de la composition selon la revendication 18 pour la préparation de peintures en poudre.

La présente invention concerne des compositions de résines durcissables à la chaleur, utilisables notamment comme poudres pour des revêtements applicables par voie électrostatique ou autre.

Les vernis applicables sous forme pulvérulente sont non-polluants et s'imposent de plus en plus à cause de leurs avantages multiples. Ainsi, le rendement de tels produits est-il élevé par le fait que les revêtements qu'ils fournissent sont récupérables, leur matière étant réutilisable, et par le fait qu'en une seule application on peut obtenir des revêtements d'une épaisseur allant de 30 à environ 500 microns.

Comme matériaux convenables, on a envisagé l'utilisation de résines thermoplastiques en thermo-durcissables variées. Parmi celles-ci, on a considéré comme valables, de manière générale, les résines polyester, ou de type polyester, durcissables

15. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que ladite résine époxy est une résine de type diglycidylhydantoïne de formule,

à la chaleur car, appliquées en tant que vernis en poudre, elles fournissent des revêtements très résistants aux intempéries et à la corrosion chimique et possèdent d'excellentes propriétés mécaniques.

20 On sait que pour constituer de telles poudres pour revêtements, on peut utiliser des compositions de résines comprenant des polyesters contenant des groupes carboxyliques et des composés polyoxiranniques. Ainsi, le brevet anglais No. 1.381.262 mentionne-t-il comme matériau en poudre pour revêtements

25 une composition de résine traitable par la chaleur de (1): un polyester modifié solide préparé en faisant réagir un polyester dont l'indice d'hydroxyle est de 15 à 50 (obtenu lui-même à partir d'un acide et d'un alcool selon une réaction classique de polyestérification) avec l'anhydride d'un acide polycarboxylique et (2): une résine époxy contenant, en moyenne, au moins 2 groupes époxy par molécule.

Cependant, suivant cette méthode, il est difficile d'obtenir 35 reproductiblement, à l'échelle commerciale, une résine thermodurcissable convenant bien comme matériau de peinture en poudre.

Généralement, on détermine le degré de polymérisation des polyesters obtenus par polycondensation ou par réaction de formation de polyesters suivant, par exemple, les méthodes suivantes:

40 (1) Méthode dans laquelle on détermine la fin de la réaction en mesurant la viscosité du polyester fondu, c'est-à-dire le couple ou la force nécessaire pour y faire tourner une tige d'agitateur.

(2) Méthode suivant laquelle on détermine la fin de la réaction en mesurant la teneur de carboxyles ou d'hydroxyles libres d'un échantillon de polyester prélevé dans le réacteur.

(3) Méthode suivant laquelle on détermine le point terminal de la réaction en mesurant la quantité d'eau ou d'alcool formée pendant la réaction.

45 (4) Méthode suivant laquelle on détermine le point final de la réaction en maintenant constantes les conditions réactionnelles.

Cependant, suivant ces méthodes, il est difficile d'obtenir un 55 polyester présentant, de manière reproductible et constante, un degré de polymérisation relativement bas d'environ 3 à 50 et qui soit adéquat pour la préparation d'une résine durcissable à la chaleur convenant aux peintures en poudre.

Par ailleurs, lorsqu'on effectue la réaction d'addition d'un 60 polyester hydroxylé sur l'anhydride d'un acide organique polycarboxylique entre environ 180 et 250° C, il se produit, simultanément, une estérification. En conséquence, il est difficile de régler le degré moyen de polymérisation, de même que l'indice carboxylique, du polyester ainsi formé à des valeurs constantes.

65 D'autre-part, le brevet US 3.954.901 indique qu'on peut, au moyen d'un alcool peu volatil et/ou d'un ester contenant au moins un groupe hydroxyle alcoolique par groupe, provoquer la dépolymérisation d'un polyester de degré élevé de polymérisa-

tion en une résine polyester de degré inférieur de polymérisation convenant à la préparation de composition de résines traitables à la chaleur destinées à des peintures en poudre.

L'un des buts de la présente invention est un moyen d'obtenir, de manière reproductible et stable à l'échelle commerciale, une composition de résines traitables à la chaleur convenant aux peintures en poudre.

Le titulaire a effectué des recherches poussées afin de préparer une composition de résines traitables à la chaleur comprenant un polyester carboxylé et un composé polyoxirane, cette composition présentant toutes les propriétés nécessaires à un matériau utilisable comme produit de revêtement en poudre pouvant être fabriqué de façon stable à une échelle commerciale. Par ces recherches, on a découvert qu'en utilisant un polyester dépolymérisé obtenu en dépolymérisant un polyester de degré de polymérisation élevé et de faible indice hydroxylique notamment d'un indice compris entre  $20/10^6$  et  $200/10^6$  équivalents-gramme par gramme, par un composé contenant environ 2 à 12 carboxyles par molécule, on parvient à un polyester dont le degré de polymérisation et le contenu en carboxyles peuvent-être contrôlés de manière stable et reproductible. En mélangeant ce polyester carboxylique en certaines proportions spécifiées avec un composé polyoxirane déterminé on obtient une composition de résine durcissable à la chaleur convenant pour les peintures en poudre. D'autre part, les revêtements obtenus à partir de compositions contenant la composition thermotraitable ci-dessus additionnée d'un sel d'un acide aliphatique monocarboxylique de 2 à 20 carbones avec un élément du groupe II du système périodique comme accélérateur de vieillissement peuvent être cuits à des températures basses pendant de courtes périodes sans que leur aspect et autres propriétés en soient affectés. C'est sur la base des résultats ci-dessus que la présente invention a été faite.

Ainsi, la composition de résine thermodurcissable objet de cette invention et présentant un intervalle de ramollissement compris entre 40 et 150° C, est caractérisée par le fait qu'elle consiste en un mélange comprenant (A) un polyester ayant un degré moyen de polymérisation de 3 à 50, un intervalle de ramollissement compris entre 40 et 150° C et un taux de groupes carboxyliques de  $250/10^6$  à  $3.500/10^6$  équivalents-gramme/g, obtenu en dépolymérisant entre 180 et 300° C un polyester comportant des motifs d'un acide aromatique dicarboxylique et des motifs d'un dialcool aliphatique, de degré de polymérisation élevé, d'une viscosité intrinsèque de 0,4 à 2 mesurée à 20° C dans un mélange 1:1 en poids de phénol et de tétrachloréthane, au moyen d'un composé contenant de 2 à 12 groupes carboxyles par molécule, et (B) un composé polyoxirane contenant de 2 à 100 groupes oxiranes par molécule, dont le taux d'oxirane est compris entre  $300/10^6$  et  $9.600/10^6$  équivalents-gramme/g et dont le point de fusion est inférieur à 150° C, le rapport des quantités respectives des composants de ce mélange satisfaisant à l'équation suivante,

$$0,5 \leq \frac{Ox}{Cb} \leq 2,0$$

dans laquelle Ox représente l'indice de groupe oxiranes du composé polyoxirane et Cb représente le taux de groupes carboxyliques du polyester. De préférence le point de fusion du polyoxirane est compris entre -50° et 0° C. L'invention concerne également une composition thermodurcissable pour peinture en poudre comprenant environ de 0,1 à 5 parties en poids d'un ou plusieurs sels d'un acide aliphatique monocarboxylique de 2 à 20 atomes de carbone avec un élément du groupe II du tableau périodique pour 100 parties de la composition de résine thermodurcissable décrite ci-dessus.

Les présentes compositions de résines thermodurcissables conviennent parfaitement à la préparation des peintures en poudre et celles-ci ont une excellente résistance à l'aggloméra-

tion. Les revêtements obtenus au moyen de telles poudres par application par voie électrostatique, par lit fluidisé, etc, suivie de cuisson ont un aspect attrayant et d'excellentes propriétés telles que résistance mécanique, résistance à l'humidité, aux intempéries, à l'eau salée et aux solvant organique.

Le polyester ayant un degré moyen de polymérisation d'environ 3 à 50, un point de ramollissement d'environ 40° à 150° C et un indice carboxylique d'environ  $250/10^6$  à  $3500/10^6$  équivalents-gramme par gramme appelé ci-dessus constituant (A) de la composition suivant l'invention, est obtenu en dépolymérisant un polyester de degré de polymérisation élevé et de viscosité intrinsèque, mesurée à 20° C dans un solvant mixte phénol-tétrachloréthane (1:1 en poids) d'environ 0,4 à 2, de préférence 0,6 à 1,3, par exemple, et une teneur en hydroxyles d'environ  $20/10^6$  à  $200/10^6$  équivalents-gramme par gramme au moyen d'un composé contenant environ 2 à 12 groupes carboxyles par molécule.

Comme acides aromatiques dicarboxylique pour la synthèse du polyester ayant une viscosité intrinsèque d'environ 0,4 à 2 on peut utiliser par exemple les acides téréphthalique, isophthalique, phtalique, naphtalène-2,6-dicarboxylique, et leurs esters, par exemple avec les alcools inférieurs (contenant 1 à 4 carbones dans la chaîne alcoyle, c'est-à-dire des esters méthylique et éthylique).

Comme exemples de diols constituant un tel polyester, on peut citer l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pantanediol, le 1,6-hexanediol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol et l'alcool néopentylique.

La partie acide du polyester en question peut aussi comprendre, et ceci jusqu'à 50 mole %, de préférence jusqu'à 30 mole % de ladite partie acide, un acide dicarboxylique aliphatique saturé, de préférence de 2 à 12 carbones; comme tel, par exemple, on citera les acides succinique, adipique, azélaïque, subérique et sébacique, un hydroxyacide carboxylique ou dodécanedioxycarboxylique, de préférence un hydroxyacide aromatique tel que l'acide p-hydroxybenzoïque ou vanillique, ou des esters des tels acides, par exemple avec les alcools inférieurs contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tels que les esters méthyliques et éthyliques.

Parallèlement, la fraction glycolique de ce polyester peut être constituée, et cela jusqu'à 50 % mole, de préférence jusqu'à 30 % mole, de glycol alicyclique, par exemple le cyclohexane-1,4-diméthanol, le 2,2-bis (4-hydroxycyclohexyl) propane ou 2,2-bis (4-hydroxycyclohexyl)-méthane, et un diol aromatique tel que le 1,4-xylylène-glycol, l'alcool o-phtalylique et l'alcool m-phtalylique.

Les composés acides utilisables pour dépolymériser le polyester ci-dessus de viscosité intrinsèque environ 0,4 à 2 comprennent, par exemple, des acides dicarboxyliques tels que les acides téréphthalique, isophthalique, phtalique, 2,6-naphtalénedicarboxylique, succinique, adipique, subérique, azélaïque, sébacique, dodécane-dicarboxylique, des acides polycarboxyliques possédant 3 à 4 groupes carboxyliques tels que les acides trimellitique, trimésique et pyromellitique, et des composés contenant de 2 à 12 groupes carboxyles par molécule obtenus par réaction des anhydrides des acides ci-dessus avec des polyols tels que l'éthylène-glycol, les 1,2- et 1,3-propanediols, le 1,4-butanediol, le 1,5-pantanediol, le 1,6-hexanediol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le glycol néopentylique, le 1,4-cyclohexanediéthanol, le 2,2-bis (4-hydroxycyclohexyl) méthane, le 2,2-bis (4-hydroxycyclohexyl) propane, le 1,4-xylylène glycol, l'alcool o-phtalylique, l'alcool m-phtalylique, la glycérine, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane et le pentérythritol. Parmi ces acides on préfère les acides téréphthalique, isophthalique, phtalique, 2,6-naphtalénedicarboxylique, succinique, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécane-dicarboxylique, trimellitique, trimésique et pyromellitique.

On peut préparer le constituant (A) de la résine thermo-durcissable de l'invention ayant un degré moyen de polymérisation d'environ 3 à 50, un point de ramollissement d'environ 40° à 150° C, et un indice carboxylique d'environ 250/10<sup>6</sup> à 3.500/10<sup>6</sup> équivalents-gramme/g, par exemple selon les étapes suivantes:

(1) On estérifie, ou respectivement si désiré, on soumet à une estérification d'interchange suivant la méthode du brevet US 3.142.733 en présence d'un catalyseur ordinaire de trans-estérification tel que l'acétate de Zn, l'acétate de Pb, l'acétate de Mn, le tungstate de Zn, le tungstate de Pb, le carbonate de Zn, le carbonate de Pb ou le carbonate de Mn un acide dicarboxylique aromatique ou respectivement, un de ses dérivées ester en présence d'un glycol, puis on soumet le mélange réactionnel à une polycondensation à une pression réduite plus faible que 1 mm Hg en présence d'un catalyseur adéquat ordinaire tel que la trioxyde d'antimoine, l'acétate de Sb ou l'oxyde de germanium suivant la méthode du brevet US 3.142.733 ce qui fournit le polyester de degré de polymérisation élevé et de viscosité intrinsèque 0,4 à 2 mesurée à 20° C, dans un mélange (1:1 en poids) de phénol et de tétrachloréthane.

(2) On dépolymérisé ensuite ce polymère à degré de polymérisation élevé, par exemple suivant la méthode de la demande de brevet japonaise (OPI) 87023/1975 à l'aide d'un composé (désigné ci-après par D) contenant environ de 2 à 12 groupes carboxyliques par molécule en chauffant le tout 1 à 10 heures, de préférence 1 à 3 heures, sous azote à 180–300° C, de préférence à 200–280° C, de manière que se forme le polyester de degré de polymérisation d'environ 3 à 50 et de taux en groupes carboxyliques d'environ 250/10<sup>6</sup> à 3.500/10<sup>6</sup> équivalents-gramme g.

La quantité du composé D utilisé pour la dépolymérisation ci-dessus pourra être déterminée au moyen de l'équation ci-dessus en fonction du degré moyen de polymérisation  $\bar{P}_n$  souhaité pour le polyester (A) final.

$$\bar{P}_n = \frac{b_1 + b_2}{(a_1 + a_2) - (b_1 + b_2)}$$

Dans cette équation,  $a_1$  représente en moles la quantité du constituant acide du polyester à degré de polymérisation élevé et  $b_1$ , en moles, celle du constituant glycolique correspondant. De même  $a_2$  représente en moles la portion du constituant acide du composé D contenant de 2 à 12 groupes carboxyliques par molécule et  $b_2$ , en moles, la portion glycolique correspondante.

Le degré moyen de polymérisation de la résine polyester (A) a une grande influence sur les propriétés de la présente

composition thermodurcissable, en particulier sur sa susceptibilité à être réduite en poudre et sur la résistance de celle-ci à l'agglomération. Ainsi, lorsque ce degré moyen de polymérisation est inférieur à 3, les particules de poudre ont tendance à s'agglomérer et celles-ci se conservent mal sous leur forme initiale de poudre fine. Inversément, lorsque le degré moyen de polymérisation du polyester dépasse environ 50, il devient difficile de résuivre la composition de résine en poudre fine. En conséquence, pour obtenir une résine se pulvérant facilement et une poudre ne s'agglomérant pas, il faut ajuster le degré moyen de polymérisation entre 3 et 50, mieux de 5 à 50, encore mieux de 5 à 30.

Une peinture en poudre doit être stable, sous forme de poudre fine, à la température ambiante. Lors de son utilisation, elle est appliquée à un substrat métallique de manière qu'après cuisson elle forme un revêtement homogène. Aussi, la température de ramollissement de la présente composition de résine sera-t-elle choisie au-dessus de la température ambiante sans pourtant dépasser celle de cuisson, c'est-à-dire qu'elle pourra être comprise entre environ 40° et 150° C, de préférence entre 60° et 120° C.

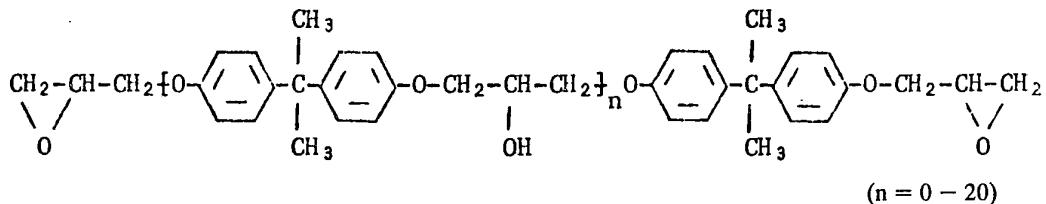
En conséquence, le point de ramollissement du polyester (A) qui influe fortement sur celui de la composition de résine thermo-durcissable pourra être fixé entre 40° et 150° C, de préférence entre 60° et 120° C.

En outre, le taux de groupes carboxyliques du polyester affecte nettement les propriétés de revêtement obtenus par application et traitement thermique de la présente composition de résine thermo-durcissable. Quand ce taux en carboxyles du polyester est inférieur à 250/10<sup>6</sup> équivalents-gramme/g la réticulation, pendant la cuisson, est insuffisante et les propriétés du revêtement terminé ne sont pas acceptables. Inversément, lorsque ce taux en groupes carboxyles dépasse 3500/10<sup>6</sup> équivalents-gramme/g, le pouvoir couvrant de la résine fondue au cours de la cuisson n'est pas suffisant et les revêtements restent rugueux et manquent de souplesse.

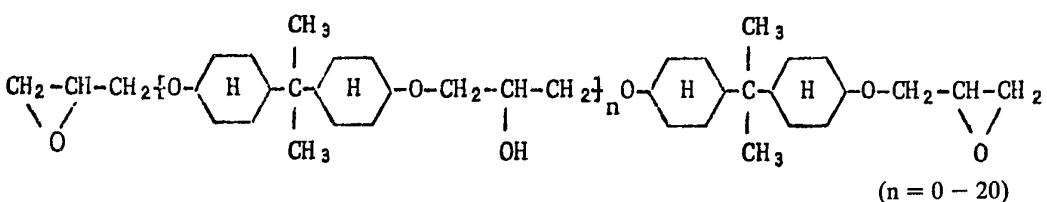
Ainsi, l'indice de groupes carboxyles du polyester peut être fixé entre environ 250/10<sup>6</sup> et 3.500/10<sup>6</sup> équivalents-gramme/g, mieux entre 300/10<sup>6</sup> et 2.500/10<sup>6</sup> équivalents-gramme/g.

Comme composés polyoxiraniques (B) contenant environ 2 à 10 groupes oxirané par molécule et présentant un taux de groupes époxy d'environ 300/10<sup>6</sup> à 9600/10<sup>6</sup> équivalents-gramme/g et un point de fusion inférieur à 150° C, on emploie, de préférence, les produits suivants:

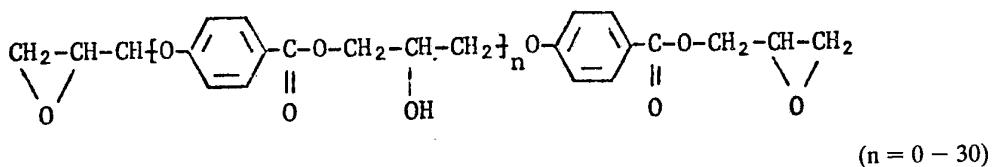
Une résine époxy, obtenue par réaction de l'épichlorhydrine avec le bisphénol A [2,2-bis (4-hydroxycyclohexyl) propane], de formule suivante:



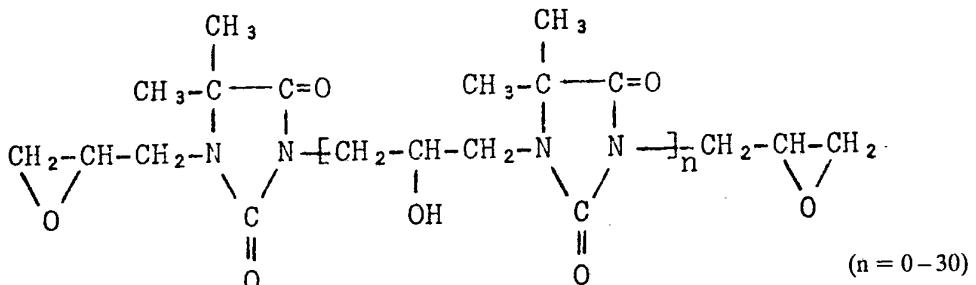
Une résine époxy, obtenue par réaction de l'épichlorhydrine avec le bisphénol A hydrogéné [2,2-bis (4-hydroxycyclohexyl) propane], de formule



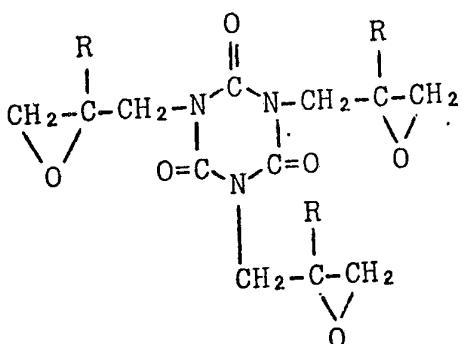
Une résine époxy, obtenue par réaction de l'épichlorhydrine avec l'acide p-hydroxybenzoïque, de formule



Une résine époxy, obtenue par réaction de l'épichlorhydrine avec la 5,5-diméthylhydrantoïne, de formule



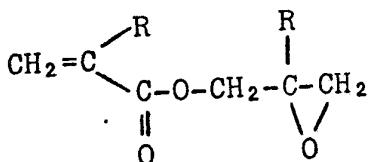
Et des résines, obtenues par réaction de l'épichlorhydrine avec un isocyanurate, de formule



dans laquelle R représente un hydrogène ou un groupe méthyle.

On peut aussi utiliser, comme constituant époxy, le phtalate de diglycidyle, les isophthalates et téréphthalates correspondants, le trimellitate de triglycidyle, les adipates et hexahydrophthalates de diglycidyle ou les résines époxy à groupes ester glycidique résultant de la condensation des produits ci-dessus.

Comme composant (B) de la présente composition de résine thermodurcissable, on peut également utiliser des résins acryliques comprenant environ 2 à 100 groupes oxirane par molécule. Ces résines acryliques contenant d'environ 2 à 100 groupes oxirane par molécule et possédant un indice oxyranique d'environ  $300/10^6$  à  $9.600/10^6$  équivalents-gramme/g et un point de ramollissement d'environ  $40^\circ$  à  $150^\circ$  C peuvent être obtenues, notamment suivant la méthode décrite dans la demande de brevet US No. 172.236 déposée le 16 août 1971 et correspondant à la demande de brevet japonaise (OPI) 29836/1973, par copolymérisation d'un monomère oxyranique (contenant de 5 à 40 mole %, de préférence 15 à 35 mole %) de formule générale



dans laquelle R représente un hydrogène ou un groupe méthyle, par exemple les acrylates et méthacrylates de glycidyle et les acrylates et méthacrylate de  $\beta$ - méthyl-glycidyle avec des monomères copolymérisables tels que les acrylates de méthyle, éthyle et butyle, les méthacrylates de méthyle, éthyle et butyle, le styrène, le vinyltoluène, l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

Si le taux d'oxirane de monomère oxiranique ci-dessus est inférieur à 5 mole %, le revêtement qu'on obtient après cuisson, au moyen de la présente composition est mal réticulé, il adhère mal aux substrats de base et sa résistance aux intempéries est faible. Si le taux d'oxirane dépasse 40 mole %, ledit revêtement ne sera pas lisse et brillant. En conséquence, le taux d'oxirane dudit monomère sera avantageusement compris entre environ 5 et 40 mole %, ou mieux, entre 15 et 30 mole %.

La présente composition de résine thermodurcissable ayant un point de ramollissement d'environ 40° à 150° C peut être préparé comme suit au moyen des constituants (A), c'est-à-dire le polyester d'un degré moyen de polymérisation 3 à 50 d'un point de ramollissement d'environ 40° à 150° C et d'un taux de carboxyle d'environ 250/10<sup>6</sup> 3500/10<sup>6</sup> équivalent-gramme/g et (B), c'est-à-dire le composé polyoxiranique contenant environ 2 à 100 groupes oxiraniques par molécule, ayant un taux d'oxirané d'environ 300/10<sup>6</sup> à 9600/10<sup>6</sup> équivalent-gramme/g et un point de fusion ne dépassant par 150° : Par exemple le polyester et le polyoxiranane sont mélangés au malaxeur entre 70° et 150° C, de préférence entre 100 et 120° C en proportions suivant la relation

$$55 \quad 0,5 \leq \frac{O_x}{C_b} \leq 2,0$$

dans laquelle  $Ox$  représente le taux d'oxirane du polyoxirane et  $Cb$  représente le taux de carboxyle du polyester.

Si le rapport (Ox/Cb) des proportions entre le polyoxirane et le polyester est inférieur à 0,5, il reste dans le revêtement thermo-durci un nombre excessif de carboxyles libres et ce revêtement est de qualité inférieure. En particulier par manque de réticulation, la résistance mécanique de celui-ci est insuffisante. Inversément, lorsque le rapport (Ox/Cb) dépasse 2, il reste un excès de groupes oxiraniques libres dans le revêtement ce qui entraîne un défaut de réticulation et, également, un manque de résistance mécanique du revêtement. Ainsi, il est important que le rapport (Ox/Cb) des quantités relatives du

polyoxirane et du polyester dans le mélange soit maintenu entre les limites précitées de l'équation ci-dessus.

De préférence, le polyester et le polyoxirane restent, en présence l'un de l'autre à l'état de mélange. Cependant, on peut tolérer un commencement de réaction entre eux pour autant que la viscosité du mélange, à la fonte, n'en soit pas affectée.

On obtient, au moyen de la composition de résines thermodurcissable ainsi préparée, des revêtements d'un aspect et de propriétés excellents après application selon la méthode de projection électrostatique (publication de brevet japonais No. 25663/1968) ou la méthode par lit fluidisé (publication de brevet japonais No. 10759/1967) suivie de cuisson.

Généralement la susceptibilité à la cuisson d'une peinture en poudre préparée à partir d'un composition de résines thermodurcissable comprenant un polyester à groupes carboxyles terminaux et un composé polyoxirannique dépend fortement de la réactivité du polyoxiranne et, le plus souvent, il est nécessaire de chauffer le revêtement assez haut (environ de 190° à 230° C) excepté dans le cas où le polyoxiranne utilisé, notamment s'il s'agit de l'isocyanurate de triglycidyle, est très réactif.

Cependant, pour certaines applications, les peintures en poudre doivent se prêter à un traitement rapide ou à un traitement à basse température et, pour cela, on peut ajouter à la composition de résines thermodurcissable un accélérateur de durcissement.

En raison des faits sus-mentionnés, la titulaire a étudié activement les accélérateurs de cuisson de manière à impartir à la présente composition des propriétés lui permettant de donner des revêtements se prêtant aux traitements rapides ou à basses températures; elle a ainsi trouvé qu'en y incorporant un sel formé à partir d'un acide aliphatique carboxylique de 2 à 20 atomes de carbone et d'un élément du groupe II du Tableau Périodique, la présente composition devenait apte aux traitements rapides ou à basses températures sans que l'aspect ou les propriétés des revêtements ainsi obtenus en soient affectés.

Comme exemples de tel sels, on citera les stéarates de magnésium, calcium, zinc, barium et cadmium, les palmitates de magnésium, calcium et zinc, les myristates de magnésium, calcium et zinc, les laurates de magnésium, calcium et zinc et les caprylates de magnésium, calcium et zinc. Les sels de mélange d'au moins deux acides aliphatiques monocarboxyliques, tel l'acide de coco, avec Mg, Ca, Zn, Ba et Cd peuvent aussi convenir.

Les proportions d'accélérateur qu'on peut ajouter à la présente composition de résines thermodurcissable sont d'environ 0,1 partie en poids à 5 parties en poids, de préférence 0,2 à 3 parties, pour 100 parties en poids de ladite composition. Si la quantité ajoutée d'accélérateur est inférieure à 0,1 parties % en poids de la composition de résines, l'effet d'augmentation de la vitesse de cuisson aux basses températures est insuffisant. Inversement, si la proportion dépasse 5% en poids la viscosité de la composition à la cuisson est trop forte, le vernis ne s'étale pas bien et les revêtements, après traitement, ne sont pas assez lisses.

L'accélérateur de cuisson peut être ajouté lors du mélange du polyester et du polyoxiranne; alternativement, il peut être

ajouté, soit au polyester, soit au polyoxiranne, avant le mélange de ceux-ci.

Pour préparer une peinture en poudre à partir de la composition de résines thermodurcissable de l'invention on peut, par exemple, ajouter à la composition un pigment une charge, un agent nivéant, etc. malaxer le tout à 70°-150° C, de préférence à 90°-120° C, laisser solidifier par refroidissement, puis finalement réduire la masse en poudre dans une machine à pulvériser, par exemple un moulin à disque (pin-disc mill). Si désiré, le pigment, la charge et l'agent nivéant (souvent appelé agent contrôlant l'étalement), de même que l'accélérateur de cuisson peuvent être ajoutés lors de la préparation de la composition de résines thermodurcissable par mélange du polyester et du composé polyoxirannique.

Pour l'obtention de revêtement au moyen de la peinture en poudre ainsi préparé, on applique celle-ci par projection électrostatique ou on trempe dans un lit fluidisé, puis on chauffe le substrat ainsi revêtu à environ 150°-230° C de manière à obtenir un revêtement homogène thermo-durci.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention de manière détaillée sans la limite. Sauf indications contraires les parties considérées sont en poids et les opérations se déroulent à pression atmosphérique.

Dans la présente description et les exemples qui suivent, les points de ramollissement des résines sont mesurés par la méthode «anneau et boule» (ring-and- ball method - Jis K-5902) et le degré moyen de polymérisation est calculé à partir du poids moléculaire basé sur la moyenne du nombre des molécules, celui-ci étant dérivé de mesures de pressions osmotique:

#### Préparation des polyesters

(1) Préparation d'un polyester de degré de polymérisation élevé:

On a soumis à une réaction de trans-estérification, 5 heures à 150-240° C sous pression atmosphérique en présence de 0,01 mole d'acétate de zinc, un constituant carboxylé choisi parmi le téraphthalate de diméthyle, l'isophtalate de diméthyle et le p-hydroxyéthoxybenzoate de méthyle et un constituant alcoolique choisi parmi l'éthylène glycol, le néopentylglycol et le 1,4-butanediol en proportions conformes au tableau 1; pendant la réaction, on a éliminé continuellement par distillation, le méthanol formé. Si nécessaire, on a encore ajouté, suivant les indications du tableau 1, à la fin de la réaction d'échange, de l'acide adipique ou sébacique et on a poursuivi d'estérification 2 heures à 240° C sous pression atmosphérique, l'eau formée étant éliminée par distillation.

On a ensuite ajouté, comme catalyseur et, respectivement comme additif, 0,02 mole de trioxyde d'antimoine et 0,02 mole de phosphite triphénylique. On a chauffé à 270° C tout en diminuant graduellement la pression. Finalement, on a effectué une polycondensation du mélange 4 à 6 heures sous 0,05 Torr. On a ainsi préparé des polyesters de degré de polymérisation élevé comme l'ont montré les mesures de viscosité intrinsèque dans un mélange (1:1 en poids) à 20° C de phénol et tetrachloroéthane et dont le taux d'hydroxyle figure au tableau 1.

Tableau 1

Nb de moles des produits de départ et propriétés des polyesters de degré de polymérisation élevé.

Polyester No.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
<i>matières de départ</i>										
<i>composant carboxylé</i>										
Terephthalate										
Diméthylique	100	100	70	80	90	60	80	70	90	80
Isophthalate										
Diméthylique	—	—	30	20	10	—	—	—	—	—
P-Hydroxyéthoxy										
Benzoate de méthyle	—	—	—	—	—	40	10	—	—	—
Acide Adipique	—	—	—	—	—	—	—	30	10	—
Acide Sebacique	—	—	—	—	—	—	10	—	—	20
<i>Composant alcoolique</i>										
Ethylène glycol	120	100	180	140	100	140	180	100	100	100
Neopentyl glycol	60	100	—	40	—	40	—	100	60	—
1,4-Butanediol	—	—	—	—	60	—	—	—	—	80
<i>Propriétés</i>										
Viscosité	0,68	0,68	0,68	0,67	0,69	0,67	0,65	0,68	0,67	0,69
Intrinsèque										
Taux d'hydroxyles (g.eq/10 <sup>6</sup> /g)	68	57	63	54	36	45	96	63	72	31

## (2) Préparation des polyesters (A):

On a soumis à la dépolymérisation 3 heures à 230° C sous pression atmosphérique chacun des polyesters de degré de polymérisation élevé préparé comme décrit ci-dessus au moyen d'un composé carboxylé choisi parmi les acide isophthalique,

adipique et trimellitique, le ditrimellitate d'éthylène glycol et le trisuccinate de triméthylolpropane comme agent de dépolymérisation en proportions indiquées au tableau 2. Par ce moyen, on a obtenu une série de polyesters classés au tableau 3.

Tableau 2

Nb. de mole de l'agent de dépolymérisation.

Polyester No. (voir tableau 1)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
<i>Agent de dépolymérisation</i>										
Acide isophthalique										
—	—	10	—	—	—	—	2	—	20	—
Acide adipique	—	—	—	—	5	—	—	—	—	10
Acide										
Trimellitique	20	5	—	10	—	—	—	4	—	—
Ditrimellitate										
d'Ethylène glycol	—	—	—	—	5	—	1	—	—	—
Trisuccinate de										
Triméthylol-										
propane	—	—	—	—	—	4	—	—	5	—

Tableau 3

Polyester No. (voir tableaux 1 et 2)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
<i>Propriétés</i>										
Degré moyen de polymérisation										
5,1	20,6	10,2	10,3	10,5	13,2	25,4	24,8	5,3	9,8	
Taux de groupes carboxyles (g. équivalents/10 <sup>6</sup> g)	2357	647	919	1325	1304	854	561	536	2096	934
Taux de groupes hydroxyles (g. équivalents/10 <sup>6</sup> g)	24	22	31	16	12	22	14	22	14	31
Point de ramollissement (° C)	76	91	73	78	83	78	87	78	68	63

*Exemple 1*

On a mélangé, dans les proportions indiquées au tableau 4, le polyester A du Tableau 3 (taux de carboxyles 2357/10<sup>6</sup> équivalents-gramme/g; indice d'acide 132), de l'isocyanurate de triglycidyle (taux d'oxirane 9520/10<sup>6</sup> équivalents-gramme/g, indice d'époxy 105, P.F. 105° C), du dioxyde de titane (rutile) comme pigment et de l'huile de silicone YF - 3860 (un produit de la Toshiba Silicone Company Limited) comme agent nivellant.

*Tableau 4*

Résine polyester A	853 g
Iscocyanurate de Triglycidyle	147 g
Dioxyde de titane (Rutile)	
Dimension de particules:	
0,1 à 0,4 <i>u</i> environ.	500 g
Huile silicone YF - 3860	20 g

Dans ce mélange, le rapport entre le taux d'oxiranne de l'isocyanurate de triglycidyle et le taux en groupes carboxyles du polyester A était de 0,7:1.

Ces ingrédients ont été préémélangés dans un mélangeur Henschel (Type FM 10 B un produit de Mitsui Miike Seikusho Company, Limited), puis malaxés à l'état fondu dans un malaxeur Pr-46 (un produit de Buss AG). La composition de résines ainsi obtenue a été réduite en poudre dans un moulin pour microquantités (un produit de Hosokawa Tekkosho Company, Limited). Les particules ainsi obtenues ont été alors passées au tamis de maille 150 de manière à fournir une peinture en poudre.

On a appliqué cette peinture au moyen d'un applicateur électrostatique de type 720 (un produit de Gema AG) sur une plaque d'acier de 70 × 150 × 1 mm, préalablement phosphatée au phosphate de Zn, puis celle-ci a été cuite au four 30 minutes à 170° C de manière à obtenir un revêtement thermo-durci de 60  $\mu$  d'épaisseur.

Les propriétés de ce revêtement figurent au tableau 5.

*Tableau 5*

Brillance	98%
Résistance d'impact	0,25 pouces - 500 g - 45 cru
Essai de pilage	bon
Test d'Erichsen	9 mm
Résistance à l'eau bouillante	ne se détache pas
Test par projection de saumure	<1 mm
Résistance à l'acétone	bonne
Résistance aux intempéries	90%

*Tableau 6**Exemple*

	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>Composant Polyester</i>								
No. (voir tableau 1, 2 et 3)	B	B	C	D	E	G	H	I
Quantité (g)								
	887	890	881	804	884	924	244	291
<i>Composé polyoxirane</i>								
Nom	HBG	AG	TGI	BG	PBG	DGH	BG	HBG
Taux de groupe oxirane (g. eq/10 <sup>6</sup> g)	4082	6250	9520	5435	5952	4762	312	862
Point de fusion (° C)	liquide	liquide	105	liquide	liquide	liquide	147	90
Quantité (g)	113	110	119	196	116	76	756	709
Rapport Ox/Cb	0,8	1,2	1,4	1,0	0,6	0,7	1,8	1,0
Point de ramollissement (° C)	73	68	72	65	78	82	135	84

Les essais indiqués au tableau 5 sont définis comme suit:  
Brillance: Rapport de réflexion sur une surface polie-miroir, à 60° selon normes JIS Z-8741

Résistance à l'impact: Test du pont de résistance à l'impact.

Essai de pliage: Suivant normes, JIS K-5400 (diamètre 3 mm).

Test d'Erichsen: Suivant normes JIS Z-2247  
Résistance à l'eau bouillante: Traitement suivant normes JIS K-6902 suivi d'entailles horizontales et verticales tous les 1 mm. Puis observations de la tendance à l'arrachage.

Essai de résistance à la projection de saumure: Immersion, 20 jours dans une solution de sel à 5 %, d'un panneau d'acier vernis dans lequel une incision a été pratiquée; mesure de l'étendue de la rouille qui s'est formée sur l'acier.

Résistance à l'acétone: Suivant normes JIS K-6911

Résistance aux intempéries: Mesure de la brillance après une année d'exposition aux intempéries (rapport réflexion sur une surface poli-miroir, à 60° ).

Le point de ramollissement de la présente composition de résine thermodurcissable était de 70° C.

Lorsque la peinture en poudre ci-dessus a été emmagasinée 7 jours à 40° C, on a observé aucune agglomération.

*Exemples 2 à 9*

On a préparé des peintures en poudre comme décrit à l'exemple 1 avec cette différence qu'on a utilisé les polyesters et polyoxirannes mentionnés au tableau 6 à la place du polyester A et de l'isocyanurate de triglycidyle. Les poudres ainsi obtenues ne se sont pas agglomérées après 7 jours à 40° C.

Les peintures en poudre ont été appliquées sur des panneaux traités au phosphate de zinc au moyen d'un applicateur électrostatique type 720, puis ces panneaux ont été cuits au four 30 minutes à 200° C de manière à former des revêtements durcis d'environ 60 à 70  $\mu$ .

Les propriétés de ces revêtements sont indiquées au tableau 7.

## Note

HBG: Ether diglycidique du bisphénol A dodécahydrogéné  
 AG: Adipate de diglycidyle  
 TGI: Isocyanurate de triglycidyle  
 BG: Ether diglycidique du bisphénol A  
 PBG: Ether – ester diglycidique de l'acide p-hydroxyben-

DGH: zoique  
 Diglycidyl-diméthyl-hydantoine  
 Ox/Cb: Rapport entre le taux de groupes oxirannes du composé polyoxirané et le taux de carboxyles du polyester

Tableau 7

	Exemple								
	2	3	4	5	6	7	8	9	
<i>Essais</i>									
Brillance	100%	103%	96%	101%	100%	97%	101%	104%	
Résistance à l'impact	0,64 cm	1,27 cm	0,64 cm	0,64 cm	1,27 cm	0,64 cm	0,64 cm	0,64 cm	
	500 g								
	50 cm	50 cm	35 cm	50 cm	35 cm	40 cm	35 cm	50 cm	
Test de pliage	bon								
Test d'Erichsen	>9 mm								
Résistance à l'eau bouillante	ne se détache pas								
Test à la saumure	<1 mm								
Résistance à l'acétone	bon								
Résistance aux intempéries	90%	95%	93%	82%	96%	94%	76%	86%	

## Exemples 10 et 11

Préparation d'un résine acrylique: On a préparé un mélange d'ingrédients comme indiqué au tableau 8.

quantités donnés au tableau 9, à la place du polyester A et de l'isocyanurate de triglycidyle. On a préparé des revêtements cuits 30 minutes à 200°C et obtenu des films de 60 à 65  $\mu$  dont les propriétés figurent au tableau 10.

Tableau 8

Méthacrylate de glycidyle	2,0 moles
Méthacrylate d'éthyle	0,9 moles
Acrylate de butyle	1,6 moles
Styrène	3,8 moles

Au mélange de monomère ainsi préparé, on a ajouté 10 g de perbenzoate de tert-butyle et 30 g d'azo-bis (butyronitrile). On a alors ajouté ce mélange goutte à goutte, en 4 heures, à 1000 ml de toluène à 100°C. Puis on a maintenu le tout encore 10 heures à 100°C et, après élimination du toluène, on a obtenu une résine acrylique copolymère dont le poids moléculaire moyen (basé sur le nombre) est d'environ 20.000, possédant un taux d'oxirane égal à  $2.150/10^6$  équivalents-gramme/g et une température de ramollissement de 110°C. On a préparé des peintures en poudre suivant les indications de l'exemple 1 sauf que le polyester et la résine acrylique ont été utilisés dans des

Tableau 9

	Exemple	
	10	11
Composant		
Polyester No.	F	J
Quantité (g)	786	606
Résine acrylique		
Quantité (g)	214	394
Rapport Ox/Cb	1,0	1,5
Point de ramollissement (°C)	102	96

## Note:

Ox/Cb représente le rapport du contenu en groupes oxiraniques de la résine acrylique à celui en groupes carboxyliques du polyester.

Tableau 10

	Exemple	
	10	11
<i>Propriétés</i>		
Brillance	100%	100%
Test de résistant à l'impact	1,27 cm $\times$ 500 g × 50 cm	1,27 cm $\times$ 500 g ×
		45 cm
Test de pliage	bon	bon
Test d'Erichsen	>9 mm	>9 mm
Résistance à l'eau bouillante	ne se détache pas	ne se détache pas
Résistance à la saumure	1 mm	2 mm
Résistance à l'acétone	bon	bon
Résistance aux intempéries	94%	93%

*Exemples 12 à 16*

Aux compositions de résine décrites aux exemples 5 à 9 on a ajouté des accélérateurs de cuisson comme indiqué au tableau 11 avec, en plus 500 g de TiO<sub>2</sub> (Rutile) et 20 g d'huile silicone YF-3860, de manière à obtenir des peintures en poudre.

On a appliquée ces peintures sur des substrats qu'on a ensuite chauffés 20 minutes à 170° C pour obtenir des revêtements de 60 à 65 µ dont les propriétés figurent au Tableau 12.

Tableau 11

Composant	Exemple				
	12	13	14	15	16
composition de résine thermo-durcissable	Exemple 5	Exemple 6	Exemple 7	Exemple 8	Exemple 9
Quantité	(1,000 g)	(1,000 g)	(1,000 g)	(1,000 g)	(1,000 g)
Accélérateur de cuisson					
Nom	Stéarate de magnésium	Stéarate de zinc	Palmitate de calcium	Laurate de barium	Caprylate de zinc
Quantité (g)	2	5	10	10	20

Tableau 12

Propriétés	Exemple				
	12	13	14	15	16
Brillance	100%	98%	97%	100%	102%
Essai de résistance à l'impact	0,64 cm 500 g- 50 cm	1,27 cm 500 g- 35 cm	0,64 cm 500 g- 50 cm	0,64 cm 500 g- 40 cm	0,64 cm 500 g- 50 cm
Essai de pliage	bon	bon	bon	bon	bon
Test d'Erichsen	>9 mm				
Résistance à l'eau bouillante	ne se détache pas				
Résistance à la saumure	<1 mm				
Résistance à l'acétone	bon	bon	bon	bon	bon
Résistance aux intempéries	80%	95%	93%	76%	84%

*Exemples comparatifs 1 à 5*

Les peintures en poudre préparées aux exemples 5 à 9 ont été appliquées sur des substrats et ceux-ci ont été cuits 20 minutes à 170° C de manière à obtenir des revêtements possédant les propriétés figurant au tableau 13.

Tableau 13

Propriétés	Exemples comparatifs				
	1	2	3	4	5
Brillance	102%	100%	101%	103%	105%
Résistance à l'impact	1,27 cm 500 g- 10 cm	1,27 cm 500 g- 10 cm	1,27 cm 500 g- 15 cm	1,27 cm 500 g- 10 cm	1,27 cm 500 g- 10 cm
Essai de pliage	mauvais	mauvais	mauvais	mauvais	mauvais
Test d'Erichsen	<1 mm	<1 mm	<2 mm	<1 mm	<2 mm