

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 01598

(54) Polyester-polyol à base de néopentyl glycol, compositions de revêtement le contenant et substrats revêtus de telles compositions.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 G 63/16; C 09 D 3/66.

(22) Date de dépôt..... 28 janvier 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 29 janvier 1980, n° 116.667, et 31 juillet 1980, n° 174.255.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 31-7-1981.

(71) Déposant : Société dite : E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Joseph Albert Antonelli et Joseph Edmond McLaughlin.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse,
37, av. Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.

L'invention concerne une composition filmogène riche en matières solides comprenant un polyester de bas poids moléculaire à fonctionnalité hydroxyle contrôlée, un polyisocyanate ou une résine aminoplaste, et, facultativement, une résine époxyde ou l'ester d'une résine époxyde et d'un acide monocarboxylique.

Des compositions de revêtement classiques à base de polyesters sont bien connues dans la technique des produits de finition et comprennent souvent un ou plusieurs constituants à fonction hydroxyle qui réagissent avec un durcisseur approprié en formant un feuil de peinture polymère. Par exemple, le brevet des E.U.A. N° 3 994 851 décrit un polyester-polyol particulier durci par un produit de condensation amine/aldéhyde. Le brevet des E.U.A. N° 3 535 287 décrit un oligomère de polyester à trois constituants, durci par un polyisocyanate.

Toutefois, en étudiant les brevets précités ainsi que la technique antérieure apparentée, on peut voir que dans le domaine des revêtements de polyester, il est souvent nécessaire de sacrifier une propriété désirable pour en renforcer une autre. Par exemple, il est souvent difficile d'obtenir une composition de revêtement, applicable à des teneurs élevées en matières solides, qui soit en outre tenace, flexible et durable, ou qui ne contienne pas de résine se séparant de la solution par cristallisation à la température ambiante.

C'est pourquoi, étant donné l'importance que l'on attache maintenant à la diminution des rejets de solvants, on a toujours besoin d'un revêtement qui non seulement puisse être appliqué à des teneurs en matières solides relativement élevées mais que l'on puisse aussi durcir à des températures industriellement acceptables pour obtenir une finition durable, flexible mais dure et résistant aux intempéries.

L'invention concerne une composition de revêtement comprenant un mélange filmogène et un solvant du mélange, caractérisée en ce que le mélange représente au moins 40% du poids de la composition et comprend

5 essentiellement :

- (a) un polyester-polyol qui est le produit de la réaction (1) du néopentylglycol et d'au moins un autre diol stériquement empêché contenant deux groupes méthylol attachés chacun directement à une structure
- 10 cycloaliphatique ou aromatique ou à un atome de carbone tertiaire, le rapport molaire du néopentylglycol au diol stériquement empêché étant compris entre 2:1 et 6:1, et (2) d'un mélange d'un acide dicarboxylique aromatique et d'un acide dicarboxylique aliphatique,
- 15 le rapport molaire acide aromatique/acide aliphatique étant compris entre 2:1 et 10:1, le rapport molaire des composants (1)/(2) étant compris entre 1,3:1 et 1,9:1, et le polyol ayant une teneur en groupes hydroxyle d'environ 3,0 à 10,0% en poids;
- 20 (b) un durcisseur du polyol; et
- (c) à raison de 0 à 50% du poids de (a) plus (b), une résine époxyde épichlorhydrine/bisphénol A ou le produit d'estérification de cette résine par un acide monocarboxylique, ou un mélange de ceux-ci.

25 La composition de revêtement polyester de l'invention, qui est très utile comme finition pour des automobiles, des accessoires, des meubles en acier ou même pour l'usage industriel général, est composée principalement d'un mélange filmogène et d'un

30 solvant du mélange. Toutefois, elle peut aussi contenir des pigments, un catalyseur de réaction raccourcissant le temps de durcissement, et tous les divers additifs que l'on utilise avantageusement dans les compositions de revêtement pour finitions industrielles ou automo-

35 biles. Le mélange filmogène comprend essentiellement un polyester-polyol, un polyisocyanate ou une résine aminoplaste servant de durcisseur pour le polyol et,

facultativement, une résine époxyde ou un ester de résine époxyde et d'acide. Le mélange filmogène constitue 40 à 90% et, de préférence, 55 à 90% du poids total du mélange et du solvant.

- 5 Le polyester-polyol utilisé dans l'invention constitue 55 à 80% du poids du mélange filmogène. Ce polyol est le produit de condensation du néopentylglycol, d'au moins un autre diol stériquement empêché, d'un acide dicarboxylique aromatique et d'un acide dicarboxylique aliphatique.

- 10 Les constituants alcooliques servant à former le polyester-polyol relativement spécifique de l'invention sont le néopentyl-glycol et au moins un autre diol diprimaire stériquement empêché. On a trouvé
15 que ce système d'alcools difonctionnels communique au revêtement final à la fois de la résistance aux taches et de la dureté. Les diols diprimaires stériquement empêchés utilisables dans l'invention sont ceux qui contiennent deux groupes méthylol attachés directement
20 chacun à une structure d'hydrocarbure aromatique ou cycloaliphatique ou à un atome de carbone tertiaire. Des exemples de diols préférés de ce type sont le diméthylolcyclohexane et le monoester du néopentylglycol et de l'acide hydroxypivalique. On peut préparer
25 cet ester selon le brevet des E.U.A. N° 3 057 911. On obtient un polyol particulièrement utile quand le rapport molaire entre le néopentylglycol et l'autre diol diprimaire stériquement empêché est compris entre 2:1 et 6:1.

- 30 Les acides dicarboxyliques utiles à la formation du polyester-polyol répondent à la formule générale :



- 35 dans laquelle R' est aliphatique ou aromatique. Les structures aliphatiques les plus utiles sont celles dans lesquelles R' est un groupe alkylène, vinylène ou cycloaliphatique.

Des acides préférés dans lesquels R' est un groupe alkylène sont ceux dans lesquels R' contient 2 à 10 atomes de carbone. Les acides succinique, glutarique, adipique et pimélique sont spécialement préférés.

- 5 Lorsque R' est un groupe aliphatique monoinsaturé, les acides les plus utiles sont ceux dans lesquels R' contient 2 à 8 atomes de carbone, en particulier les acides maléique et itaconique. Les acides dicarboxy-
10 lique aromatiques préférés sont les acides phtalique, isophtalique, téréphtalique, uvitique et cumidique. Lorsque R' est cycloaliphatique, les acides cyclohexane-dicarboxyliques ou cyclohexènedicarboxyliques sont préférables bien que l'on puisse aussi utiliser d'autres acides dicarboxyliques de ce genre.

- 15 On peut utiliser des mélanges de ces acides aromatiques et aliphatiques mais il faut qu'au moins un acide de chaque sorte soit présent. Que l'on utilise des mélanges de chaque sorte d'acide ou un seul acide de chaque sorte, le rapport molaire diacides aromati-
20 ques/diacides aliphatiques doit être compris entre 2:1 et 10:1 environ. Un rapport compris entre 2:1 et 6:1 est préférable et un rapport d'environ 4:1 est spécialement préférable. Il est entendu en outre que l'on peut aussi utiliser les monoesters ou les
25 diesters d'alkyle inférieur de ces acides et les anhydrides, s'il y a lieu, au lieu des acides eux-mêmes, avec des résultats équivalents. Si l'on utilise l'ester mentionné plus haut, les groupes alkyle ne contiennent pas, de préférence, plus de 5 atomes de
30 carbone.

- On obtient un polyester-polyol particulièrement utile quand le rapport molaire entre les constituants alcooliques et les constituants acides dicarboxyliques est compris entre 1,3:1 et 1,9:1, un
35 rapport d'environ 1,6:1 étant préférable.

Typiquement, pour former le polyester-polyol, on peut introduire les réactifs, un solvant approprié

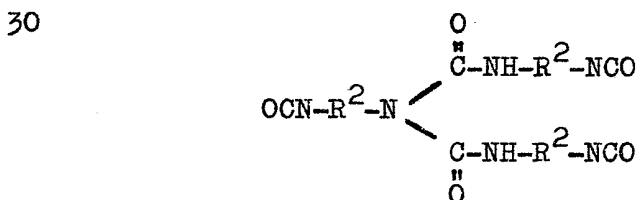
et facultativement un catalyseur de réaction dans un réacteur habituellement équipé d'un condenseur et d'un agitateur. Des solvants utiles sont par exemple le xylène, le toluène, d'autres benzènes substitués, le
5 naphtalène et des naphtalènes substitués. Les catalyseurs de réaction peuvent être présents en quantités usuelles et comprennent, par exemple, l'oxyde de dibutylétain, le dilaurate de dibutylétain, l'acide sulfurique, ou l'un des acides sulfoniques.

10 On chauffe le mélange à sa température de reflux, habituellement 100 à 300°C, et on l'y maintient pendant 1 à 8 heures. Pendant ce temps, on retire les sous-produits d'estérification. Le produit de réaction, qui est le polyester-polyol, doit avoir un poids
15 moléculaire moyen en nombre (déterminé par chromatographie de perméation sur gel basée sur des étalons polystyrène) de 300 à 1500, de préférence de 400 à 700. Il faut aussi choisir les réactifs de façon telle que le polyester-polyol ait une teneur en hydroxyle de
20 3 à 10% et de préférence d'environ 5,5 à 7,5% en poids.

Comme durcisseur ou agent de réticulation pour le polyol, on utilise un polyisocyanate organique ou une résine aminoplaste. Les polyisocyanates organiques, présents dans la composition de revêtement en
25 quantité stoechiométrique relativement aux autres constituants du mélange filmogène, peuvent être des diisocyanates ou triisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques, alcaryliques, aralkyliques, hétérocycliques ou aryliques. On peut aussi utiliser des oligomères
30 correspondants.

Des polyisocyanates typiquement utiles sont, par exemple,
le diphénylméthane-4,4'-diisocyanate,
le diphénylène-4,4'-diisocyanate,
35 le toluène-2,4-diisocyanate,
le toluène-2,6-diisocyanate,
le 3,3'-diméthoxy-4,4'-diphénylène diisocyanate

- le méthylène-bis-(4-cyclohexyl isocyanate)
 le tétraméthylène diisocyanate,
 l'hexaméthylène diisocyanate,
 le décaméthylène diisocyanate,
 5 l'éthylène diisocyanate,
 l'éthylidène diisocyanate,
 le propylène-1,2-diisocyanate,
 le cyclohexylène-1,2-diisocyanate,
 le m-phénylène diisocyanate,
 10 le p-phénylène diisocyanate,
 le 1,5-naphtalène diisocyanate,
 le 3,3'-diméthyl-4,4'-biphénylène diisocyanate,
 le 3,3'-diméthoxy-4,4'-biphénylène diisocyanate,
 le 3,3'-diphényl-4,4'-biphénylène diisocyanate,
 15 le 4,4'-biphénylène diisocyanate,
 le 3,3'-dichloro-4,4'-biphénylène diisocyanate,
 le furfurylidène diisocyanate,
 le bis-(2-isocyanatoéthyl)fumarate,
 le 1,3,5-benzène triisocyanate,
 20 le para,para',para"-triphénylméthane triisocyanate,
 le 3,3'-diisocyanatodipropyl éther,
 le xylène diisocyanate,
 le bêta,bêta-diphényl propane-4,4'-diisocyanate, et
 l'isophorone diisocyanate.
- 25 Parmi ceux-ci, l'hexaméthylène diisocyanate,
 le méthylène-bis-(4-cyclohexyl isocyanate) et l'isophorone diisocyanate sont préférentiels. Des polyisocyanates particulièrement préférés sont des biurets répondant à la formule :



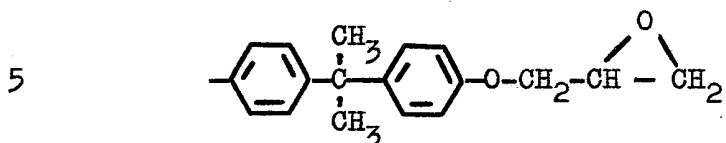
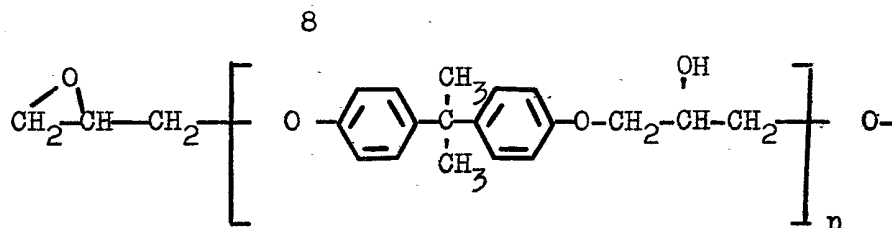
- 35 dans laquelle R^2 est un groupe hydrocarboné aliphatique ou aromatique contenant 1 à 12 atomes de carbone. On peut préparer ces biurets selon le brevet des

EUA N° 4 015 165. Dans un biuret particulièrement préféré, R^2 représente $-(CH_2)_6-$. Il s'agit d'un trimère d'hexaméthylène diisocyanate (HMDI) que l'on obtient en faisant réagir 3 moles de HMDI sur 1 mole d'eau.

- 5 Les résines aminoplastes qui sont utiles sont bien connues comme agents de réticulation ou durcisseurs. Des produits particulièrement utiles sont les produits d'alkylation de résines aminoplastes que l'on prépare elles-mêmes en condensant au moins un aldéhyde avec
- 10 au moins un des composés suivants : l'urée, la N,N-éthylène-urée, le dicyanadiamide et des aminotriazines comme les mélamines et les guanamines. Parmi les aldéhydes qui conviennent, figurent le formaldéhyde, les polymères réversibles de celui-ci comme le paraformal-
- 15 déhyde, l'acétaldéhyde, le crotonaldéhyde, et l'acroléine. Le formaldéhyde et ses polymères réversibles sont préférés. Les résines aminoplastes peuvent être alkylées par 1 à 6 molécules d'un alcool contenant 1 à 6 atomes de carbone. Les alcools peuvent être des alcools
- 20 à chaîne droite, ramifiée ou cyclique ou des mélanges de ceux-ci. Des résines aminoplastes préférées sont celles qui sont alkylées par le méthanol, le butanol ou un mélange de ceux-ci. Les résines mélamine/formaldéhyde méthylées comme l'hexakis-(méthoxy-
- 25 méthyl)-mélamine sont spécialement préférées. Dans la composition de revêtement, le rapport de poids entre le polyester-polyol et la résine aminoplaste sera normalement compris entre 1,5:1 et 4:1 environ.

- Le mélange filmogène de l'invention peut aussi
- 30 contenir jusqu'à 50%, de préférence 5 à 20% et de préférence encore 5 à 10% - relativement au poids total du polyol et du durcisseur - d'une résine époxyde ou du produit d'estérification de la résine époxyde par un acide monocarboxylique.

- 35 La résine époxyde est elle-même le produit de réaction de l'épichlorhydrine et du bisphénol A et répond à la formule générale :



dans laquelle n est assez grand pour donner une résine
époxyde ayant un poids équivalent d'époxyde de 450 à
2000, de préférence de 850 à 1050. Le poids équivalent
10 d'époxyde est le poids unité de résine époxyde qui
contient un équivalent d'unité d'époxyde.

Pour former l'ester de résine d'époxyde et
d'acide, que l'on peut utiliser au lieu de la résine
époxyde ou en mélange avec celle-ci, on fait réagir
15 la résine époxyde ci-dessus avec un acide monocarboxylique.
Bien que le choix de l'acide ne soit pas critique,
l'acide benzoïque et l'acide para-tert-butylbenzoïque
sont spécialement préférés ainsi que les acides gras
supérieurs contenant 12 à 18 atomes de carbone.

20 On peut préparer les esters en faisant réagir
ensemble l'acide et la résine époxyde dans un réci-
pient fermé équipé d'un agitateur, d'un thermocouple
et d'un réfrigérant. On élève graduellement la tempé-
rature par application de chaleur, en commençant l'agi-
25 tation aussitôt que la résine époxyde fond, jusqu'à
environ 230 à 270°C en l'espace de 1 à 2 heures. On
maintient cette température jusqu'à ce que l'ester
obtenu atteigne la fonctionnalité désirée que l'on
peut déterminer en prélevant des échantillons de temps
30 en temps pour mesurer l'indice d'acide de l'ester. A
ce point, on refroidit le mélange et on peut le diluer
avec un solvant organique approprié.

Normalement, le polyester-polyol, la résine
époxyde et l'ester de résine époxyde et d'acide sont
35 chacun en solution et sont propres à être utilisés

directement pour former la composition de revêtement de l'invention en les mélangeant ensemble et au durcisseur. Toutefois, quand le durcisseur est un polyisocyanate, il faut utiliser un système à deux constituants. Autrement dit, une solution de polyisocyanate se trouve dans un emballage et une solution de polyester-polyol et, facultativement, de la résine époxyde ou de l'ester de résine époxyde et d'acide se trouve dans un emballage séparé. On mélange intimement les deux solutions juste avant d'appliquer la composition de revêtement. Il est habituellement nécessaire de séparer les deux solutions car la "durée de vie en pot" de la composition est courte, le polyisocyanate réagissant rapidement sur les groupes hydroxyde du polyol, même à la température ambiante.

Au lieu du système à deux constituants et deux emballages décrit ci-dessus, on peut préparer une composition de revêtement à un seul emballage si les groupes réactifs du polyisocyanate sont bloqués par un agent de blocage tels que la méthyl-éthyl-cétoxime. Il n'est plus nécessaire, ainsi, de maintenir le polyester-polyol séparé du polyisocyanate jusqu'au moment de l'utilisation. Lorsqu'on applique la composition de revêtement contenant le polyisocyanate bloqué et qu'on la chauffe entre 150 et 160°C, l'agent de blocage est libéré, permettant au polyisocyanate de réagir sur le polyester.

Quel que soit le procédé par lequel on mélange la composition de revêtement finale, elle contient 40 à 90% en poids du mélange filmogène et 10 à 60% en poids d'un solvant du mélange, relativement au poids total du mélange et du solvant. L'un des aspects utiles de l'invention est que l'on peut commodément appliquer la composition par pulvérisation, même à ces taux élevés en matières solides. Le solvant de la composition finale peut être un mélange des solvants organiques dans lesquels on forme chacun des constituants

du mélange filmogène.

La composition peut aussi contenir des mélanges de divers diols, de préférence des diols diprimaires stériquement empêchés du genre indiqué plus haut, comme
5 diluants réactifs. Ces matières jouent avantageusement le rôle d'un solvant pour le mélange filmogène et, lors de l'application, ils ne se volatilisent pas mais se réticulent pour donner le revêtement final.

La composition de revêtement de l'invention
10 peut contenir un catalyseur de durcissement à raison d'environ 0,01 à 2,0% du poids du mélange filmogène. Quand le durcisseur est un polyisocyanate, les catalyseurs sont habituellement des composés organométalliques comme le dilaurate de dibutylétain et l'octoate
15 de zinc, qui sont préférés, le bis-(2-éthyl-hexoate) de dibutylétain, l'octoate stanneux, l'oléate stanneux, le naphténate de zinc, l'acétylacétonate de vanadium ou l'acétylacétonate de zirconium. D'autres catalyseurs utiles sont des amines tertiaires, par
20 exemple la triéthylènediamine, l'heptaméthyl-isobiguanide, la triéthylamine, la pyridine, la diméthylaniline et la méthylmorpholine. Lorsqu'on utilise un système à deux constituants, on peut ajouter le catalyseur soit à la solution de polyisocyanate soit à la solution
25 des autres constituants du mélange filmogène.

Quand le durcisseur est un aminoplaste, le catalyseur peut être un catalyseur acide comme l'acide para-toluènesulfonique. D'autres catalyseurs appropriés comprennent des phosphates acides comme ceux de
30 méthyle et de butyle, des pyrophosphates acides comme le pyrophosphate de diméthyle, des esters sulfates d'acide organique, et d'autres acides sulfoniques organiques. Les acides sulfoniques peuvent être neutralisés par une amine, de préférence une amine tertiaire.

35 La composition de revêtement de l'invention peut être pigmentée et présenter un rapport en poids pigment/mélange filmogène compris entre 0,005/1 et

100/1 environ. Des pigments utiles sont par exemple des oxydes métalliques comme le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc, des hydroxydes de métaux, des paillettes métalliques, des sulfures, des sulfates, des carbonates, 5 le noir de carbone, la silice, le talc, la terre à porcelaine et des colorants organiques.

Pour introduire les pigments dans la composition de revêtement, on peut former d'abord une pâte avec le polyester-polyol. On peut par exemple former 10 la pâte par des techniques classiques de broyage au sable ou au broyeur à boulets et, ensuite, la mélanger par simple agitation aux autres constituants de la composition de revêtement. En outre, la composition de revêtement peut contenir facultativement, pour augmenter 15 la durabilité, un stabilisant vis-à-vis des rayons ultra-violets, un antioxydant ou les deux à la fois. Le stabilisant vis-à-vis des U.V. peut être présent à raison de 1 à 20% du poids du mélange filmogène; l'antioxydant peut être présent à raison de 0,1 à 5% 20 du poids du mélange filmogène.

Des stabilisants envers les U.V. typiques sont des benzophénones, des triazoles, des triazines, des benzotriazoles, des benzoates, des alkylphénols inférieurs à groupes thiométhylène, benzènes substitués, 25 des sulfures d'organophosphore, et des méthylènemalonitriles substitués. Les amines stériquement empêchées et les composés de nickel décrits dans le brevet des E.U.A. N° 4 061 616 sont particulièrement utiles.

Des antioxydants typiques sont des tétrakis- 30 alkylène-(dialkyl-hydroxyaryl)-alkyl ester alcanes, le produit de réaction de la p-amino-diphénylamine et du méthacrylate de glycidyle, et les groupes alkyl-hydroxyphényle attachés par des chaînons carbalcoxy à un atome d'azote d'un noyau hétérocyclique contenant 35 un groupe imidodicarbonyle ou imidodithiocarbonyle.

Un système préféré de stabilisant envers les U.V. et d'antioxydant comprend la 2-hydroxy-4-dodécyl-

oxybenzophénone ou un 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole substitué, et le tétrakis-méthylène-3-(3',5'-dibutyl-4'-hydroxyphényl)-propionate-méthane.

- On peut appliquer la composition de revêtement
- 5 à divers substrats par tous les procédés d'application classiques, par exemple par pulvérisation, immersion, badigeonnage ou ruissellement. Des substrats que l'on peut avantageusement revêtir de la présente composition sont, par exemple, le métal, l'acier, le bois,
- 10 le verre ou des matières plastiques telles que le polypropylène, le polystyrène, des copolymères de styrène, etc.. Le revêtement est particulièrement approprié à l'application sur le métal ou l'acier portant ou non une couche primaire. Des usages typiques sont le
- 15 revêtement de l'acier traité par le phosphate de zinc ou le phosphate de fer, de substrats métalliques préalablement revêtus de couches primaires classiques à base de résine alkyde ou époxyde, et l'acier galvanisé.
- 20 Lorsque le durcisseur est le polyisocyanate, on peut durcir le revêtement aux températures ambiantes. D'autre part, quel que soit le durcisseur utilisé, on peut sécher (durcir) la composition en la chauffant entre 120 et 210°C pendant 15 à 30 minutes, mais, si l'on
- 25 utilise un isocyanate bloqué, la température doit être d'au moins 150°C. Cependant, les deux procédés donnent finalement un revêtement dur, durable, résistant aux rayures et aux taches, aux agents atmosphériques et aux agents chimiques. La composition con-
- 30 vient, par exemple, pour revêtir des carrosseries d'automobiles ou de camions, du matériel ferroviaire, des appareils et tous équipements industriels.

- Selon un autre aspect, il est possible d'appliquer la présente composition de revêtement en un sys-
- 35 tème à deux couches, en appliquant sur le substrat une première couche pigmentée comme ci-dessus, puis en la recouvrant d'une deuxième couche, non pigmentée.

On peut ainsi communiquer à la finition un brillant ou une apparence améliorés relativement à ce que l'on peut obtenir avec une seule couche. Cela est particulièrement désirable lorsqu'on utilise la composition comme revêtement d'automobile. Toutefois, lorsqu'on utilise un tel système à deux couches, il faut laisser durcir la première couche jusqu'à ce qu'elle soit non collante avant d'appliquer la deuxième couche. Cela empêche normalement le solvant de la deuxième couche d'attaquer la première. Cette attaque peut entraîner, à l'interface, un mélange des polymères des deux couches, ce qui supprime l'amélioration de brillant ou d'apparence.

EXEMPLE

On prépare comme suit les trois ingrédients suivants :

1. Solution de polyester-polyol

	<u>Parties en poids</u>
<u>Portion 1</u>	
monoester de néopentylglycol et d'acide hydroxypivalique	652,8
néopentylglycol	1331,2
anhydride phtalique	592,0
acide isophtalique	664,0
acide adipique	292,0
oxyde de dibutylétain	3,3
xylène	125,0
<u>Portion 2</u>	
xylène	78,0
<u>Portion 3</u>	
2-éthylhexanol	203,0

On introduit la portion 1 dans un réacteur équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant et on chauffe au reflux, soit à environ 210°C. On maintient cette température jusqu'à ce que la réaction soit achevée, ce que l'on détermine en surveillant l'écoulement

de l'eau d'estérification à partir du réfrigérant et en prélevant de temps en temps des échantillons pour déterminer le moment où l'indice d'acide arrive à 5 (achèvement). La quantité totale d'eau recueillie est de 288 g. On ajoute la portion 2 au mélange qu'on laisse alors refroidir à environ 125°C, après quoi on ajoute la portion 3. On agite alors ce mélange et on le filtre. Le produit de réaction résultant, qui est le polyester-polyol, a une teneur en groupes hydroxyle d'environ 6,3% (par rapport au poids des matières solides du produit) et un poids moléculaire moyen en nombre (chromatographie sur gel) d'environ 570 à 620. La solution de polyester-polyol a une viscosité Gardner-Holdt de Z-6 ¼ et une teneur en matières solides d'environ 87% en poids.

2. Pâte pigmentée

	Parties en <u>poids</u>
Solution de polyester-polyol	
20 (ingrédient 1)	34,5
acétate d'amyle	18,0
agent de dispersion du pigment (copolymère méthacrylate de méthyle/ acrylate de 2-éthylhexyle en un	
25 rapport de poids de 62,5/37,5 dans un solvant toluène/méthyl-isobutylcétone/ méthyléthylcétone, rapport en poids	
copolymère/solvant 1/1)	3,0
pigment blanc TiO ₂	100,0

30 On met les constituants dans un mélangeur et on mélange pendant environ 1 heure. Puis on introduit le mélange dans un broyeur à sable et on broie à environ 35°C.

On prépare alors une composition de revêtement avec les constituants suivants :

	<u>Portion 1</u>	<u>Parties en poids</u>
	Solution de polyester-polyol (ingrédient 1)	40,2
5	résine époxyde (solution à 60% en poids d'une résine époxyde épichlorhydrine/ bisphénol A ayant un poids équivalent d'époxyde de 875 à 1025 dans un solvant méthyl-éthylcétone/xylène)	8,3
10	pâte pigmentée (ingrédient 2)	155,5
	acétate d'éthyle	8,2

Portion 2

acide dinonylnaphtalènedisulfonique
(à 40% en poids dans de l'isobutanol) 2,0

15 Portion 3

hexaméthoxyméthylmélamine 30,0

On introduit la portion 1 dans un récipient en acier inoxydable et on mélange pendant 15 minutes, puis on ajoute la portion 2 en continuant de mélanger 20 5 minutes de plus. On incorpore alors intimement la portion 3 et on obtient une composition de revêtement dans laquelle le mélange filmogène (polyester-polyol, résine époxyde et hexaméthoxyméthylmélamine) représente environ 70% du poids total de mélange filmogène et de solvant. En incluant les pigments, la 25 composition contient environ 83% de matières solides en poids.

On pulvérise la composition (sans air, sous une pression de 16,55 MPa) sur des panneaux de 30 "Bonderite 1000" (acier laminé à froid portant une couche de phosphate de fer) et on cuit les panneaux revêtus pendant 30 minutes à 135°C. Lors de l'essai, le revêtement a une dureté au crayon de 3H, une dureté Tukon de 21,3 à 25°C et de 7,0 à 70°C.

35 Les panneaux d'acier revêtus de cet exemple ont une résistance aux chocs alternés de 9,04 J (appareil d'essai de résistance aux chocs Gardner) et le

revêtement ne présente pas de fissures visibles lorsqu'on courbe le panneau à 180° autour d'un mandrin conique variant de 3,2 à 38 mm de diamètre sur une longueur de 203 mm.

- 5 On raye jusqu'au métal avec un clou plusieurs des panneaux revêtus et on les place dans une cabine d'essai au brouillard salin où on les expose à un brouillard d'une solution aqueuse de NaCl (5% en poids). Au bout de 300 heures, l'attaque du
- 10 revêtement depuis la ligne d'entaille est de 4 mm. Au bout de 500 heures, elle est de 7 mm.

- On trouve que les revêtements de ces panneaux résistent à des taches de substances courantes telles que la moutarde, le rouge à lèvres et le colorant orange, et ne sont pas attaqués par des solvants courants comme le toluène, le xylène et la méthyl-éthylcétone.
- 15

REVENDICATIONS

1. Polyester-polyol qui est le produit de la réaction (1) du néopentylglycol et d'au moins un autre diol stériquement empêché contenant deux
5 groupes méthylol attachés chacun directement à une structure cycloaliphatique ou aromatique ou à un atome de carbone tertiaire, le rapport molaire du néopentylglycol au diol stériquement empêché étant compris entre 2:1 et 6:1, et (2) d'un mélange d'un
10 acide dicarboxylique aromatique et d'un acide dicarboxylique aliphatique, le rapport molaire acide aromatique/acide aliphatique étant compris entre 2:1 et 10:1, le rapport molaire des composants (1)/(2) étant compris entre 1,3:1 et 1,9:1, et le polyol ayant
15 une teneur en groupes hydroxyle d'environ 3,0 à 10,0% en poids.

2. Polyester-polyol selon la revendication 1, caractérisé en ce que le diol stériquement empêché est le monoester du néopentylglycol et de
20 l'acide hydroxypivalique.

3. Polyester-glycol selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique aliphatique est l'acide succinique, glutarique, adipique, pimélique, maléique, itaconique ou un mélange de
25 ceux-ci, et l'acide dicarboxylique aromatique est l'acide phtalique, isophtalique, téréphtalique, uritique, cumidinique ou un mélange de ceux-ci.

4. Polyester-glycol selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique aliphatique est l'acide adipique, et l'acide dicarboxylique aromatique est un mélange d'acides phtalique et isophtalique.
30

5. Polyester-glycol selon la revendication 4, caractérisé en ce que le rapport molaire
35 acide aromatique/acide aliphatique est compris entre 2:1 et 6:1, et en ce que le polyol a une teneur en groupes hydroxyle d'environ 5,5 à 7,5% en poids.

6. Une composition de revêtement comprenant un mélange filmogène et un solvant du mélange, caractérisée en ce que le mélange représente au moins 40% du poids de la composition et comprend
5 essentiellement :

- (a) un polyester-polyol selon l'une quelconque des revendications 1 à 5;
- (b) un durcisseur du polyol; et
- (c) à raison de 0 à 50% du poids de (a) + (b), une
10 résine époxyde épichlorhydrine/bisphénol A ou le produit d'estérification de cette résine par un acide monocarboxylique ou un mélange de ceux-ci.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle contient 5 à 10% de (c) re-
15 lativement au poids de (a) plus (b).

8. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le durcisseur est choisi parmi les diisocyanates et triisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques, alcaryliques, aralkyliques,
20 hétérocycliques et aryliques.

9. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le durcisseur est une résine aminoplaste.

10. Composition selon l'une quelconque
25 des revendications 6 à 9, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, un pigment.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, un stabilisant vis-à-vis des
30 rayons ultra-violets ou un antioxydant ou les deux à la fois.

12. Substrat caractérisé en ce qu'il porte une première composition de revêtement selon la revendication 6 ou 10, durcie, recouverte d'une
35 deuxième composition selon la revendication 6 ou 10, durcie, la première composition contenant un pigment et la deuxième composition n'étant pas pigmentée.