



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1011737A3

NUMERO DE DEPOT : 09800093

Classif. Internat. : C08G C09D

Date de délivrance le : 07 Décembre 1999

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 09 Février 1998 à 15H45 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : UCB, S.A.
Allée de la Recherche 60, B-1070 BRUXELLES(BELGIQUE)

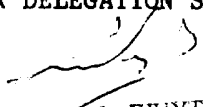
représenté(e)(s) par : ROELANTS François, UCB S.A. - Départ. D.T.B., rue d'Anderlecht 33, B-1620 DROGENBOS (BE)

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : POLYESTER CONTENANT DES GROUPE CARBOXYLE TERTIAIRES, SON PROCEDE DE PREPARATION ET COMPOSITIONS THERMODURCISSABLES EN POUDRE LE CONTENANT.

INVENTEUR(S) : Moens Luc, IJsvogellaan 30, B-1640 Sint-Genesius-Rode (BE); Buysens Kris, Gentiel Antheunisplein 4 bus 12, B-9700 Oudenaarde (BE); Maetens Daniel, avenue René Comhaire 108, B-1082 Bruxelles (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 07 Décembre 1999
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER

Polyester contenant des groupes carboxyle tertiaires, son procédé de préparation et compositions thermodurcissables en poudre le contenant.

5 La présente invention se rapporte à de nouveaux polyesters contenant des groupes carboxyle tertiaires, à leur procédé de préparation ainsi qu'à des compositions thermodurcissables en poudre contenant comme liant les-dit polyesters et un agent de réticulation capable de réagir avec leurs groupes carboxyle.

10 L'invention se rapporte également à l'utilisation de ces compositions pour la préparation de peintures et vernis en poudre permettant de réaliser des revêtements, de même qu'aux revêtements ainsi obtenus.

 Les compositions thermodurcissables en poudre sont bien connues dans l'état de la technique et sont largement utilisées comme peintures et vernis pour le
15 revêtement d'objets les plus divers. Les avantages de ces poudres sont nombreux; d'une part les problèmes liés à l'utilisation de solvants est complètement supprimé, d'autre part les poudres sont utilisées à 100%, vu que seule la poudre en contact direct avec le substrat est retenue par celui-ci, l'excès de poudre étant, en principe, intégralement récupérable et réutilisable. C'est pourquoi ces compositions en
20 poudre sont préférées par rapport aux compositions de revêtement se présentant sous la forme de solutions dans un solvant organique.

 Les compositions thermodurcissables en poudre ont déjà trouvé un large débouché dans l'enduction des appareils électroménagers, des accessoires de l'industrie automobile, etc. Elles contiennent généralement des composés
25 organiques thermodurcissables constituant le liant de la peinture, des charges, des pigments, des catalyseurs et des additifs divers pour adapter leur comportement à leur utilisation.

 Outre les compositions thermodurcissables en poudre, il existe également des compositions thermoplastiques en poudre. Ces dernières comportent des
30 polymères qui ne présentent pas de groupes chimiques réactionnels. Lorsque l'on chauffe ce type de poudre sur un substrat, les particules fondent, coalescent et s'étalent sur le substrat pour former un revêtement lisse et régulier.

 A l'inverse, les polymères utilisés dans les compositions en poudre thermodurcissables comportent un groupe chimique réactionnel, par exemple un
35 groupe carboxyle, ou hydroxyle ou encore époxyde. Dans ce type de poudre, on ajoute un agent de réticulation qui comporte des groupes chimiques qui vont réagir avec ceux des polymères lors de la cuisson de la poudre sur le substrat. Il en résulte des revêtements plus durs, plus résistants aux agents chimiques, qui

adhèrent mieux aux surfaces métalliques et ne ramollissent pas lorsqu'ils sont exposés à des températures élevées. Toutefois, la réticulation des poudres thermodurcissables crée une série de nouveaux problèmes par rapport aux poudres thermoplastiques. Tout d'abord, la réticulation peut provoquer un manque de

5 régularité de surface, qui lui donne un aspect de peau d'orange. Ceci est dû au fait que la poudre, au moment de sa cuisson, réticule déjà avant que les particules de poudre aient eu le temps de s'étaler pour faire un enduit bien régulier. Cette réticulation prématurée a pour autre conséquence que des bulles d'air peuvent rester emprisonnées dans le revêtement, ce qui altère son aspect de surface, son

10 adhérence au substrat et son effet protecteur. Un autre problème que l'on rencontre avec les compositions thermodurcissables en poudre est de fournir des revêtements qui manquent de flexibilité. Dans le cas où l'on dépose un revêtement sur des feuilles métalliques destinées à fabriquer des articles où elles devront être pliées sous divers angles, il est essentiel que le revêtement ne se craquelle pas à

15 l'endroit de la pliure. En outre, il est essentiel que la poudre soit stable au stockage. En d'autres termes, elle doit rester dans un état finement pulvérulent pendant un temps suffisamment long, et ne pas se ré-agglomérer, ce qui implique que le polymère utilisé comme liant de la poudre ait une température de transition vitreuse suffisamment élevée. Enfin, lorsque la composition thermodurcissable en

20 poudre est destinée à faire des revêtements sur des articles entrant dans des constructions architecturales, il est très important que ces revêtements résistent aux intempéries. Dans ce dernier cas, il est de pratique courante d'utiliser des polyesters amorphes, porteurs de groupes carboxyle, contenant une majorité d'acide isophthalique comme constituant acide, en mélange avec de l'isocyanurate de triglycidyle (TGIC) comme réticulant. Ceci confère bien aux revêtements une bonne

25 résistance à la photodégradation et à l'hydrolyse des groupes esters, mais les revêtements ainsi obtenus ne présentent pas une bonne résistance à l'impact. En outre, le TGIC tend à être moins utilisé qu'auparavant, car il présente des problèmes de santé et de sécurité. En effet, le TGIC est relativement toxique, sa

30 dose létale LD50 étant de 0,4 g/kg par voie orale chez le rat, et il est mutagène selon le test de mutagénécité de Ames; il provoquerait également des réactions allergiques se traduisant par de l'eczéma et de l'asthme.

On a donc tenté de remplacer le TGIC par d'autres agents de réticulation pour les polyesters porteurs de groupes carboxyle. Parmi ceux-ci, on a utilisé des

35 copolymères acryliques porteurs de groupes époxyde, comme dans le brevet EP 38635 Les liants contenant ces deux types de composés fournissent toutefois des revêtements dont la résistance à l'impact et la flexibilité laissent à désirer. On a également tenté d'utiliser des bêta-hydroxyalkylamides comme réticulants de

polyesters porteurs de groupes carboxyle. Le groupe hydroxyle situé en position bêta par rapport au groupe amide est très réactionnel dans l'estérification du groupe carboxyle des polyesters, ce qui entraîne des problèmes au niveau de la vitesse de réticulation des compositions contenant ce type de réticulant. En effet, 5 cette vitesse étant élevée, le revêtement n'a pas un temps suffisant pour bien s'étaler lors de sa fusion, ce qui entraîne des défauts de surface tels que la formation d'une peau d'orange. En outre, cette estérification s'accompagne d'une libération d'eau, qui n'a pas le temps de s'échapper du revêtement lors de son durcissement, ce qui entraîne également des défauts de surface.

10 Dans le brevet EP 322.834 par exemple, on décrit des compositions thermodurcissables en poudre contenant essentiellement un polyester porteur de groupes carboxyle et un bêta-hydroxyalkylamide, que l'on applique sur un substrat et que l'on réticule ensuite à une température de 160 à 200°C. Malgré la présence de benzoïne dans ces compositions, que l'on ajoute comme agent de dégazage, des 15 bulles d'eau et d'air restent piégées dans le revêtement durci après sa fusion et sa réticulation, surtout si le revêtement est relativement épais. En outre, l'écoulement de la poudre lors de sa fusion n'est pas optimal.

Dans la demande de brevet WO 91/14.745, on décrit des compositions thermodurcissables en poudre contenant un polyester amorphe contenant des 20 groupes carboxyle, un polyester semi-cristallin contenant des groupes carboxyle et un agent de réticulation. On utilise de préférence 10 à 40% en poids du polyester semi-cristallin par rapport à l'ensemble des polyesters, et l'agent de réticulation peut être un bêta-hydroxyalkylamide. La présence du polyester semi-cristallin dans ces compositions améliore les propriétés mécaniques des revêtements qu'elles 25 fournissent. Toutefois, la présence de ces polyesters semi-cristallins augmente également la vitesse de durcissement de ces compositions, ce qui pourrait être un facteur défavorable au bon écoulement et au dégazage de celles-ci lors de leur fusion, conduisant à des défauts de surface des revêtements.

Dans la demande de brevet EP 668.895, on décrit également des 30 compositions thermodurcissables en poudre contenant un polyester porteur de groupes carboxyle et un bêta-hydroxyalkylamide. Les polyesters de cette demande de brevet présentent une fonctionnalité en groupes carboxyle inférieure à 2, obtenue par l'ajoute d'acides ou d'alcools monofonctionnels lors de la synthèse du polyester. Grâce à cette fonctionnalité réduite, le polyester est moins réactionnel, 35 ce qui confère un meilleur écoulement à la poudre lors de sa fusion, et permet aux bulles d'air et d'eau gazeuse de s'échapper du revêtement avant qu'il ne durcisse, à l'inverse des compositions des demandes de brevet EP 322.834 et WO 91/14.745. Toutefois, comme le polyester comporte des extrémités de chaînes ne portant pas de

groupe réactionnel, ces extrémités ne participent à la formation du réseau tridimensionnel lors de la réticulation de la poudre, ce qui réduit la résistance aux solvants et la flexibilité des revêtements ainsi obtenus.

Comme on peut s'en rendre compte, il n'est pas simple de trouver une composition thermodurcissable en poudre qui réunisse à elle seule toutes les qualités qu'on aimerait lui trouver, comme une bonne stabilité au stockage, un bon écoulement lors de la fusion pour lui assurer un aspect bien lisse, tendu et brillant, exempt de peau d'orange et de bulles, une bonne flexibilité et une bonne dureté de surface, en même temps qu'une bonne résistance aux solvants, aux intempéries et à l'hydrolyse.

La présente invention cherche à procurer des compositions thermodurcissables en poudre qui réunissent les qualités évoquées ci-dessus, plus particulièrement dans le cas où ces compositions contiennent un bêta-hydroxyalkylamide comme agent de réticulation.

C'est pourquoi la présente invention concerne un polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires qui permet de résoudre la plupart de ces problèmes. En trouvant un bon compromis entre la réactivité des groupes carboxyle tertiaires du polyester qui les contient, sa fonctionnalité et son indice d'acide (facteur qui est en corrélation avec le poids moléculaire et qui règle donc sa viscosité, élément essentiel d'un bon écoulement à l'état fondu de la composition), on est parvenu, selon la présente invention, à produire des revêtements dont la surface présente un très bon aspect, lisse et tendu, sans peau d'orange ni bulles retenues dans le revêtement. En outre, ces revêtements présentent une très bonne flexibilité et une très bonne résistance aux intempéries et à l'hydrolyse.

L'invention procure également un procédé de préparation particulier de ces polyesters en plusieurs étapes, les groupes carboxyle tertiaires se trouvant pour leur grande majorité à l'extrémité des chaînes du polyester.

Enfin, l'invention concerne des compositions thermodurcissables en poudre contenant ce polyester et un agent de réticulation, ainsi que l'utilisation de ces compositions pour la préparation de peintures et vernis en poudre, qui fournissent des revêtements réunissant la majorité des propriétés favorables évoquées ci-dessus.

L'un des objets de la présente invention est donc un polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires, caractérisé en ce qu'il est constitué de:

- (a) 8,1 à 35 moles d'un polyol aliphatique ou cycloaliphatique,
- (b) 9,1 à 36 moles d'un acide polycarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique,

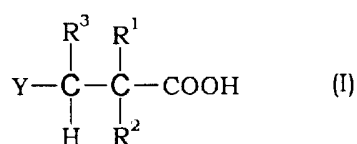
(c) 1,6 à 2,8 moles d'un composé aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique comportant, d'une part, un groupe carboxyle tertiaire, et, d'autre part, soit un groupe carboxyle primaire ou secondaire, soit un groupe hydroxyle primaire ou secondaire.

5 Ce nombre de moles des constituants (a), (b) et (c) se rapporte à une mole du polyester qui les contient.

Le polyol aliphatique ou cycloaliphatique (a) est choisi parmi le néopentylglycol, le 2,2-butyléthyl-1,3-propanediol, l'hydroxypivalate de néopentylglycol, le 1,4-cyclohexanediméthanol, le triméthylolpropane, le
10 ditriméthylolpropane, le pentaérythritol, etc. De préférence, on utilise de 40 à 100%, et encore mieux de 60 à 100% en poids d'un diol aliphatique ayant deux groupes hydroxyle primaires, le néopentylglycol en particulier, par rapport à l'ensemble du poids des polyols.

L'acide polycarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique (b) est
15 choisi parmi l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide ou l'anhydride phtalique, l'acide 1,2-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique l'acide 1,4- cyclohexanedicarboxylique, etc. De préférence, on utilise de 85 à 100% en poids d'un acide aromatique dicarboxylique, l'acide téréphtalique et/ou l'acide isophtalique en particulier, par rapport à
20 l'ensemble du poids des acides polycarboxyliques.

Le composé aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique (c) comportant, d'une part, un groupe carboxyle tertiaire, et, d'autre part, un groupe carboxyle ou hydroxyle primaires ou secondaires, peut être représenté par la formule générale I suivante :



25 dans laquelle R^1 et R^2 signifient, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ou un groupe aryle;

Y représente un groupe carboxyle ou hydroxyle;

R^3 représente un atome d'hydrogène ou a la même signification que

30 R^1 ou R^2 ; de préférence, R^3 représente un atome d'hydrogène.

Lorsque Y représente un groupe hydroxyle dans la formule I, le composé (c) est un hydroxy-acide contenant un groupe hydroxyle primaire ou secondaire, de préférence primaire, et un groupe carboxyle tertiaire, qui peut être choisi parmi l'acide hydroxypivalique (ou acide 3-hydroxy-2,2-diméthylpropanoïque), l'acide 3-
35 hydroxy-2,2-diphénylpropanoïque, l'acide 3-hydroxy-2-méthyl-2-

phénylpropanoïque, l'acide 2-(hydroxyméthyl)-2-méthylbutanoïque, l'acide 2-éthyl-2-(hydroxyméthyl)butanoïque, l'acide 2-(hydroxyméthyl)-2-phénylbutanoïque, l'acide 2-(hydroxyméthyl)-3-méthyl-2-phénylbutanoïque, l'acide 2-(hydroxyméthyl)-2-méthylpentanoïque, l'acide 2-éthyl-2-(hydroxyméthyl)pentanoïque, l'acide 2-(hydroxyméthyl)-2-propylpentanoïque, l'acide 2-(hydroxyméthyl)-2-phénylpentanoïque, l'acide 2-éthyl-2-(hydroxyméthyl)hexanoïque, l'acide 2-butyl-2-(hydroxyméthyl)hexanoïque, l'acide 2-(hydroxyméthyl)-2-phénylhexanoïque, l'acide 2-heptyl-2-(hydroxyméthyl)décanoïque, etc. Parmi ces composés, l'acide hydroxypivalique est préféré.

10 Lorsque Y représente un groupe carboxyle dans la formule I, le composé (c) est un diacide contenant un groupe carboxyle tertiaire et un groupe carboxyle primaire ou secondaire, de préférence primaire, qui peut être choisi parmi l'acide 2,2-diméthylsuccinique, l'acide 2-éthyl-2-méthylsuccinique, l'acide 2,2-diéthylsuccinique, l'acide 2-méthyl-2-propylsuccinique, l'acide 2-isopropyl-2-méthylsuccinique, l'acide 2-éthyl-2-propylsuccinique, l'acide 2,2-dipropylsuccinique, l'acide 2-hexyl-2-méthylsuccinique, l'acide 2-heptyl-2-méthylsuccinique, l'acide 2,2-bis(2-méthylpropyl)succinique, l'acide 2,2-bis(isobutyl)succinique, l'acide 2-décy-2-méthylsuccinique, l'acide 2-décy-2-propylsuccinique, l'acide 2-méthyl-2-phénylsuccinique, l'acide 2-éthyl-2-phénylsuccinique, l'acide 2-phényl-2-propylsuccinique, l'acide 2-butyl-2-phénylsuccinique, l'acide 2-pentyl-2-phénylsuccinique, l'acide 2-hexyl-2-phénylsuccinique, l'acide 2-heptyl-2-phénylsuccinique, l'acide 2-octyl-2-phénylsuccinique, l'acide 2,2-diphénylsuccinique, etc. Les anhydrides correspondants à tous ces acides peuvent également être utilisés. Parmi ces
25 composés, on utilise de préférence l'acide 2,2-diméthylsuccinique ou son anhydride.

Le polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires selon l'invention présente un indice d'acide de 15 à 50 mg de KOH/g, de préférence de 25 à 35 mg de KOH/g, et un indice d'hydroxyle de 0 à 10 mg de KOH/g. Son poids moléculaire moyen en nombre va de 1.800 à 10.500, de préférence de 2.900 à 5.000. La
30 fonctionnalité de ce polyester va de 1,6 à 2,8, de préférence de 1,85 à 2,25. Sa viscosité ICI mesurée par la méthode cône/plateau à 200°C varie de 10 mPa.s à 10.000 mPa.s, et sa température de transition vitreuse est comprise entre 45 et 85°C, lorsqu'on la mesure par calorimétrie à balayage différentiel (DSC), avec une élévation de température de 20°C/min. Les normes appliquées pour déterminer ces
35 valeurs sont exposées au début des exemples qui suivent.

La présente invention a pour autre objet un procédé de préparation d'un polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires, caractérisé en ce qu'il est réalisé en plusieurs étapes, les premières étapes consistant en la préparation d'un

prépolyester par condensation entre (a) un polyol aliphatique ou cycloaliphatique, et
(b) un acide polycarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, la
dernière étape consistant à condenser ce prépolyester avec (c) un composé
aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique comportant, d'une part, un groupe
5 carboxyle tertiaire, et, d'autre part, soit un groupe carboxyle primaire ou
secondaire, soit un groupe hydroxyle, primaire ou secondaire.

Plus particulièrement, dans ce procédé de préparation :

- (1) (i) on prépare d'abord un prépolyester porteur de groupes hydroxyle par
condensation entre les composés (a) et (b), en utilisant un excès
10 stoechiométrique du polyol (a) par rapport à l'acide polycarboxylique (b),
(ii) on condense ensuite le prépolyester obtenu en (1) (i) avec un acide
polycarboxylique (b) en excluant toutefois l'acide téréphtalique, pour
former un prépolyester porteur de groupes carboxyle, et
(iii) on condense enfin le prépolyester obtenu en (1) (ii) avec un composé
15 (c) comportant, d'une part, un groupe carboxyle tertiaire, et, d'autre
part, un groupe hydroxyle primaire ou secondaire; ou bien
(2) (i) on prépare d'abord un prépolyester porteur de groupes hydroxyle
comme en (1) (i),
(ii) que l'on condense ensuite avec un composé (c) comportant, d'une
20 part, un groupe carboxyle tertiaire, et, d'autre part, un groupe carboxyle
primaire ou secondaire; ou bien
(3) (i) on prépare d'abord un prépolyester porteur de groupes carboxyle par
condensation entre les composés (a) et (b), en utilisant un excès
stoechiométrique de l'acide polycarboxylique (b) par rapport au polyol
25 (a), en excluant toutefois l'acide téréphtalique,
(ii) on condense ensuite le prépolyester obtenu en (3) (i) avec un
composé (c) comportant, d'une part, un groupe carboxyle tertiaire, et,
d'autre part, un groupe hydroxyle primaire ou secondaire.

Les composés (a), (b) et (c) utilisés pour la préparation du polyester porteur
30 de groupes carboxyle tertiaires sont les mêmes que ceux décrits ci-dessus au sujet
du polyester selon l'invention. Les quantités molaires dans lesquelles ils y sont
présents sont également les mêmes. Les valeurs d'indice d'acide et d'hydroxyle, de
poids moléculaire, de fonctionnalité, de viscosité et de température de transition
vitreuse qui caractérisent les polyesters obtenus par ce procédé de synthèse sont
35 également celles du polyester porteur de groupes carboxyle tertiaire selon
l'invention.

Ce mode de synthèse particulier, dans lequel le composé (c) est utilisé à la
dernière étape de synthèse, garantit l'obtention d'un polyester dans lequel les

groupes carboxyle tertiaires se trouvent pour leur majorité à l'extrémité des chaînes du polyester, sans avoir pratiquement réagi. Les groupes hydroxyle et carboxyle primaires et/ou secondaires et/ou aromatiques des composés (a) et (b) ont par contre pratiquement complètement réagi entre eux. Comme on le montre plus loin

5 dans un exemple comparatif, si l'on tente de synthétiser le polyester selon l'invention en une seule étape, en utilisant comme composés (a) des diols contenant des groupes hydroxyle primaires, ces derniers réagissent avec les groupes carboxyle tertiaires du composé (c) de formule I, de sorte que ce dernier s'incorpore en

10 polyester selon l'invention, où les groupes carboxyle tertiaires se trouvent pour leur majorité à l'extrémité des chaînes du polyester.

La demande de brevet EP 634434 décrit un polyester linéaire contenant des groupes carboxyle aliphatiques tertiaires comme constituant d'une composition thermodurcissable en poudre. Ce polyester est synthétisé en une seule étape et

15 contient:

- au moins un composé monofonctionnel comprenant un groupe hydroxyle primaire ou secondaire et/ou au moins un composé comprenant un groupe hydroxyle primaire ou secondaire et un groupe carboxyle aliphatique tertiaire;
- 20 • au moins un acide dicarboxylique aromatique ou cycloaliphatique comprenant deux groupes carboxyle aromatiques ou aliphatiques secondaires;
- au moins un diol comprenant deux groupes hydroxyle primaires ou secondaires;
- 25 • au moins un acide dihydroxymonocarboxylique comprenant un groupe carboxyle tertiaire et deux groupes hydroxyle aliphatiques primaires ou secondaires.

Dans ce polyester, il ne reste que des groupes carboxyle tertiaires qui n'ont pas réagi, les autres groupes carboxyle ayant entièrement réagi avec les groupes

30 hydroxyle. Selon les exemples de cette demande de brevet, tous les polyesters linéaires contenant des groupes carboxyle aliphatiques tertiaires préparés contiennent du bisphénol A hydrogéné, un composé préféré selon cette demande de brevet, comme seul diol, c-à-d un diol dont les groupes hydroxyle sont secondaires. En fait, le mode de synthèse en une seule étape décrit dans cette demande de

35 brevet n'est possible, avec les composés utilisés, qu'avec des diols secondaires, qui réagissent très difficilement avec des carboxyle tertiaires, mais peuvent réagir avec des carboxyle secondaires, comme ceux de l'acide hexahydrophthalique utilisés dans les exemples et composé préféré selon cette demande de brevet. A l'inverse, comme

vu ci-dessus, il n'est pas possible de synthétiser les polyesters porteurs de groupes carboxyle tertiaires de la présente invention en une seule étape.

Les polyesters préparés dans les exemples de cette demande de brevet présentent deux inconvénients majeurs par rapport à ceux de la présente invention.

- 5 En effet, la grande majorité des monomères utilisés pour leur préparation sont des composés aliphatiques et cycloaliphatique, et il est connu que ce type de monomère fournit des polyesters dont la résistance aux intempéries n'est pas bonne. Par ailleurs, l'indice d'acide de ces polyesters va de 67,3 à 87,0 mg de KOH/g, des valeurs très élevées qui augmentent la réactivité de ces polyesters au point de
- 10 contrebalancer complètement l'effet bénéfique de la moindre réactivité des groupes carboxyle tertiaires qu'ils contiennent, ce qui empêche d'obtenir un ralentissement de la réaction de réticulation, qui est précisément à l'origine des résultats favorables obtenus selon la présente invention.

- La préparation du polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires selon
- 15 l'invention peut être conduite par polycondensation en masse, en 2 ou 3 étapes, en utilisant un réacteur de polyestérification classique, équipé d'un agitateur, d'une colonne à distiller reliée à un condensateur à eau, d'une entrée d'azote et d'un thermomètre relié à un thermorégulateur.

- Selon le procédé de l'invention (1) en trois étapes, on place dans le réacteur
- 20 les acides polycarboxyliques (b) avec un excès stoechiométrique des polyols (a), sous agitation, à la température de 120 à 150°C, sous azote et en présence d'un catalyseur d'estérification. On augmente la température à 200-250°C, tandis que l'eau commence à distiller à 190°C. Lorsque la distillation à pression atmosphérique s'arrête, le prépolyester porteur de groupes hydroxyle est refroidi et
- 25 on y ajoute un acide polycarboxylique (b), autre que l'acide téréphtalique (trop peu soluble selon ce procédé). Dans cette deuxième étape, on procède à la carboxylation et à un allongement de chaîne éventuel du prépolyester, à la température de 200-250°C, d'abord à la pression atmosphérique, ensuite sous vide jusqu'à ce que le prépolyester voulu soit obtenu, en suivant son indice d'acide, son indice d'hydroxyle
- 30 et sa viscosité. Dans une troisième étape, on ajoute le composé (c) portant un groupe carboxyle tertiaire et un groupe hydroxyle primaire ou secondaire, entre 180 et 200°C, sous agitation. On continue la réaction à 225-250°C, sous vide, jusqu'à obtention des indices d'acide et d'hydroxyle et de la viscosité voulus. On peut ajouter au polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires ainsi obtenu les additifs
- 35 habituels, avant de le décharger du réacteur.

Selon le procédé de l'invention (2) en deux étapes, on prépare d'abord un prépolyester porteur de groupes hydroxyle de la même manière qu'à la première étape du procédé (1). Lors de la deuxième étape, on ajoute entre 180 et 200°C et

sous agitation le composé (c) comportant un groupe carboxyle tertiaire et un groupe carboxyle primaire ou secondaire. On continue la réaction à la température de 180 à 220°C, sous vide, jusqu'à obtention des indices d'acide et d'hydroxyle et de la viscosité voulus. Une alternative à cette deuxième étape consiste à utiliser

5 l'anhydride du même composé (c), à une température de 160 à 200°C, sous agitation, jusqu'à obtention des indices d'acide et d'hydroxyle et de la viscosité voulus. On peut ajouter au polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires ainsi obtenu les additifs habituels, avant de le décharger du réacteur.

Selon le procédé de l'invention (3) en deux étapes, on prépare d'abord un

10 prépolyester porteur de groupes carboxyle en ajoutant un excès stoechiométrique d'un ou de plusieurs acides polycarboxylique (b), autre que l'acide téréphtalique (car trop peu soluble selon ce procédé), aux polyols (a) à une température de 120 à 150°C, sous azote et avec agitation, en présence d'un catalyseur d'estérification. On augmente la température à 200-250°C, tandis que l'eau commence à distiller à

15 190°C. Lorsque la distillation à pression atmosphérique s'arrête, la condensation est poursuivie sous vide jusqu'à l'obtention du prépolyester porteur de groupes carboxyle voulu, en suivant son indice d'acide, son indice d'hydroxyle et sa viscosité. Dans une deuxième étape, on ajoute le composé (c) portant un groupe carboxyle tertiaire et un groupe hydroxyle primaire ou secondaire, entre 180° et

20 200°C, sous agitation. On continue la réaction à 225-250°C sous vide, jusqu'à obtention des indices d'acide et d'hydroxyle et de la viscosité voulus. On peut ajouter au polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires ainsi obtenu les additifs habituels, avant de le décharger du réacteur.

Comme catalyseur d'estérification, on utilise par exemple des dérivés de

25 l'étain, comme le dilaurate de dibutylétain, l'oxyde de dibutylétain, le trioctoate de n-butylétain, ou des dérivés du titane, comme le tétrabutoxytitanate. Comme antioxydant, on peut ajouter de 0 à 1% de dérivés phénoliques, comme l'Irganox 1010, seul ou avec divers stabilisants du type phosphite, comme le tributylphosphite.

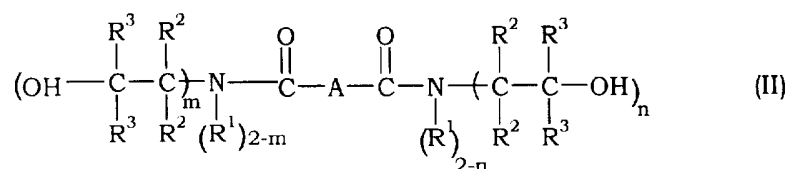
30 La présente invention se rapporte également à des compositions thermodurcissables en poudre contenant le polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires conforme à l'invention et un agent de réticulation porteur de groupes fonctionnels capables de réagir avec les groupes carboxyle du polyester. L'invention se rapporte également à la préparation de vernis et peintures en poudre, ainsi

35 qu'aux vernis et peintures en poudre obtenus à l'aide de ces compositions.

Enfin, elle se rapporte également à un procédé de revêtement d'un article, de préférence métallique, qui est caractérisé par l'application sur ledit article d'une composition thermodurcissable en poudre conforme à l'invention par dépôt par

pulvérisation au pistolet électrostatique ou triboélectrique ou par dépôt en lit fluidisé suivie d'une cuisson du revêtement ainsi obtenu à une température de 160 à 225°C pendant une durée d'environ 5 à 30 minutes.

- L'agent de réticulation utilisé pour la préparation des compositions thermodurcissables en poudre conformes à l'invention est choisi parmi les composés contenant des groupes fonctionnels capables de réagir avec les groupes carboxyle du polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires. Parmi ces composés, on utilise comme agents de réticulation:
- des composés polyépoxydés solides à la température ordinaire et qui contiennent au moins deux groupes époxy par molécule, comme par exemple l'isocyanurate de triglycidyle (comme celui commercialisé sous le nom d'Araldite PT 810 par la société CIBA-GEIGY), bien que celui-ci ne soit pas préféré à cause de sa toxicité, ou la résine époxydée Araldite PT 910 (de la même société), qui contient un mélange 75/25 de téréphtalate de diglycidyle et de trimellitate de triglycidyle, ou encore le produit de réaction du 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)propane et de l'épichlorhydrine comme le GT 7004 de la société CIBA-GEIGY ou l'Epikote 1055 de la société SHELL.
 - des copolymères acryliques contenant des groupes glycidyle obtenus à partir de méthacrylate de glycidyle et/ou d'acrylate de glycidyle et d'un monomère (méth)acrylique et éventuellement d'un monomère éthyléniquement mono-insaturé différent du (méth)acrylate de glycidyle et du monomère (méth)acrylique. Un exemple de ce type de copolymère acrylique est le GMA252 commercialisé par la société ESTRON CHEMICAL Inc.
 - des bêta-hydroxyalkylamides qui renferment au moins un, de préférence deux groupements bis(bêta-hydroxyalkyl)amide, par exemple ceux cités dans les demandes de brevet WO 91/14745, EP 322.834, EP 473.380 et dans les brevets US 4.727.111, US 4.788.255 et US 4.076.917. Ces bêta-hydroxyalkylamides, qui sont les réticulants préférés selon la présente invention, répondent à la formule générale II suivante :



- dans laquelle A représente un groupe organique mono- ou polyvalent dérivé des groupes alkyles saturés ou insaturés ayant de 1 à 60 atomes de carbone, ou un groupe aryle, ou un groupe trialkène-amino ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe carboxy-alkényle ou encore un groupe alkoxy-carbonyl-alkényle;

R^1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone, ou encore un groupe hydroxyalkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone;

5 R^2 et R^3 sont semblables ou différents et représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou branché ayant de 1 à 5 atomes de carbone, l'un des groupes R^2 et l'un des groupes R^3 pouvant également former un groupe cycloalkyle avec l'atome de carbone qui lui est adjacent;

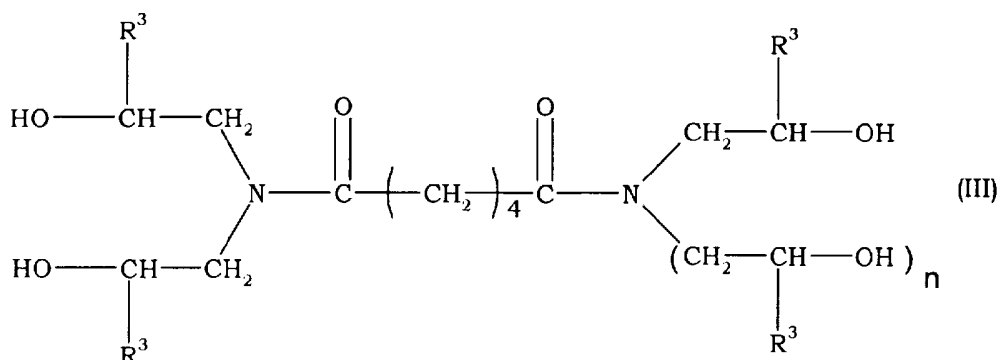
m et n sont compris entre 1,6 et 2,0;

10 de préférence, A représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone;

R^1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxyalkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone;

15 R^2 et R^3 représentent un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ou éthyle.

Les bêta-hydroxyalkylamides préférés répondent à la formule générale III suivante :



20 dans laquelle n varie de 0,2 à 1 et R^3 peut être un atome d'hydrogène (produit commercialisé sous le nom Primid XL 552 par la société EMS) ou un groupe méthyle (produit commercialisé sous le nom Primid QM 1260 par la société EMS).

Les compositions thermodurcissables en poudre conformes à l'invention peuvent également contenir, outre le polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires et l'agent de réticulation, un polyester semi-cristallin porteur de groupes carboxyle, en quantité mineure par rapport à l'ensemble des polyesters, par exemple de 0 à 40 % en poids. De tels polyesters semi-cristallins sont bien connus dans l'état de la technique, par exemple par la demande de brevet WO 91/14.745. Leur indice d'acide est compris entre 10 et 70 mg de KOH/g, de préférence entre 15 et 40 mg de KOH/g et leur poids moléculaire moyen en nombre va de 1.600 à 17.000, de préférence de 2.800 à 11.200; ils présentent une température de

30

transition vitreuse de 10 à 50°C, une zone de fusion de 70 à 150°C et une viscosité ICI de 10 à 10.000 mPa.s, à 175°C. La présence de ces polyesters semi-cristallins porteurs de groupes carboxyles dans les compositions thermodurcissables conformes à l'invention peut contribuer dans certains cas à encore améliorer

5 l'aspect de surface, la flexibilité et la résistance aux intempéries des revêtements.

L'agent de réticulation décrit ci-dessus est utilisé à raison de 0,25 à 1,4, de préférence de 0,5 à 1,05 équivalent de groupes époxy ou bêta-hydroxyalkyle, par équivalent de groupes carboxyle existants dans le polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires et le polyester semi-cristallin porteur de groupes carboxyle éventuellement présent.

10

Les compositions thermodurcissables en poudre conformes à l'invention peuvent par exemple contenir de 97 à 60 parties en poids du polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires et du polyester semi-cristallin, et de 3 à 40 parties en poids d'agent de réticulation, par rapport au poids total des polyesters et de l'agent

15

de réticulation.

Les compositions thermodurcissables en poudre conformes à l'invention peuvent également contenir diverses substances auxiliaires utilisées conventionnellement dans la fabrication de peintures et vernis en poudre.

Les substances auxiliaires ajoutées éventuellement aux compositions thermodurcissables conformes à l'invention sont entre autres des composés absorbants les rayons ultraviolets comme le Tinuvin 900 (de CIBA-GEIGY Corp.), des stabilisants à la lumière à base d'amines à empêchement stérique (par exemple le Tinuvin 144 de CIBA-GEIGY Corp.). Une variété de pigments et de charges minérales peut également être ajoutée aux compositions thermodurcissables conformes à l'invention. A titre d'exemples de pigments et de charges on citera les oxydes métalliques tels que le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de zinc, etc., les hydroxydes de métaux, les poudres métalliques, les sulfures, les sulfates, les carbonates, les silicates comme par exemple le silicate d'aluminium, le noir de carbone, le talc, les kaolins, les barytes, les bleus de fer, les bleus de plomb, les rouges organiques, les marrons organiques, etc. On citera encore comme substances auxiliaires des agents régulateurs de fluidité comme le Resiflow PV5 (de WORLEE) ou le Modaflow (de MONSANTO), ou l'Acronal 4F (de BASF), des plastifiants comme le phtalate de dicyclohexyle, le phosphate de triphényle, des agents auxiliaires de broyage, des huiles siccatives et des agents de dégazage tels que la benzoïne. Ces substances auxiliaires sont utilisées en quantités usuelles, étant entendu que si les compositions thermodurcissables conformes à l'invention sont utilisées comme vernis, on omettra l'addition de substances auxiliaires ayant des propriétés opacifiantes.

20

25

30

35

Pour la préparation des compositions thermodurcissables en poudre, on mélange à sec les constituants de la composition, par exemple dans un mélangeur à tambour. On homogénéise ensuite ce mélange à une température située dans l'intervalle de 80 à 150°C dans une extrudeuse, par exemple une extrudeuse à vis unique Buss-Ko-Kneder ou une extrudeuse à double vis de type Prism ou A.P.V. Ensuite, on laisse refroidir l'extrudât, on le broie, éventuellement cryogéniquement au moyen d'azote liquide, et on le tamise pour obtenir une poudre dont la dimension des particules est comprise entre 10 et 150 micromètres.

Les peintures et vernis en poudre ainsi obtenus conviennent parfaitement pour une application sur l'article à revêtir par les techniques traditionnelles, c'est-à-dire par la technique bien connue du dépôt en lit fluidisé ou par application au pistolet pulvérisateur électrostatique ou triboélectrique. Dans ce dernier cas on ajoute des additifs connus pour augmenter la prise de charge dans les systèmes triboélectriques.

Après avoir été appliqués sur l'article concerné, les revêtements déposés sont durcis par cuisson au four à une température de 160 à 225°C pendant une durée d'environ 5 à 30 minutes en vue d'obtenir la réticulation complète du revêtement.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans la limiter. Dans ces exemples, la détermination de certaines valeurs caractéristiques a été effectuée selon les méthodes décrites ci-dessous :

- la brillance : elle est exprimée en intensité de la lumière réfléchie, en pour cent, par rapport à l'intensité de la lumière incidente sous un angle de 60° et mesurée selon la norme ASTM D 523;
- la résistance au choc: elle est mesurée au moyen d'un appareil Gardner selon la norme ASTM D 2794. Des panneaux en acier laminé à froid munis d'un revêtement durci sont soumis à des chocs d'intensité croissantes sur le côté revêtu (impact direct) et sur le côté non revêtu (impact inverse). Le choc le plus élevé qui ne provoque pas de fissuration du revêtement est rapporté en kg.cm;
- le test de vieillissement accéléré QUV: des panneaux en aluminium chromé munis d'un revêtement durci à tester sont placés dans un appareil d'essai "QUV Panel", de la société Q-Panel Co (Cleveland - Etats-Unis) et soumis à plusieurs cycles d'exposition à des lampes UV et à l'humidité, à diverses températures. Parmi les différents cycles de ce type décrits dans la norme ASTM G 53-88, dans le cas présent, on a soumis les revêtements à un cycle de 8 heures d'exposition à une lampe UVA fluorescente (longueur d'onde de 340 nm et intensité de 0,77 W/m²/nm) simulant les effets néfastes de la lumière du soleil, à 60°C, et de 4 heures de condensation de vapeur d'eau, lampe

éteinte, à 40°C; on note l'évolution de la brillance, mesurée sous un angle de 60°, selon la norme ASTM D 523. Toutes les 200 heures d'exposition à ce test, on détermine la rétention de la brillance selon l'équation:

$$\% \text{ rétention} = \frac{\text{brillance } 60^\circ \text{ après 200 heures d'exposition}}{\text{brillance } 60^\circ \text{ au début de l'expérience}} \times 100$$

- 5 – l'indice d'acide et l'indice d'hydroxyle ont été déterminés par titration selon les normes DIN 53402 et DIN 53240 et exprimés en mg de KOH par gramme de polyester;
- 10 – la température de transition vitreuse (Tg) et le point de fusion (Tm) ont été déterminés par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) à une vitesse de balayage de 20°C par minute;
- le poids moléculaire moyen en nombre ($\bar{M}_n$) des polyesters a été déterminé par chromatographie de perméation de gel (GPC), avec du polystyrène monodispersé comme standard;
- 15 – la viscosité à l'état fondu des polyesters, exprimée en mPa.s, a été mesurée au viscosimètre cône/plateau de ICI selon la norme ASTM D 4287-88; elle est également dénommée "viscosité ICI" et a été mesurée aux températures indiquées dans les exemples;
- 20 – la résistance à l'hydrolyse acide des revêtements est indiquée par les valeurs Delta-b* selon la méthode de mesure des couleurs L*a*b* de la "Compagnie Internationale d'Eclairage". Pour ce faire, on applique la norme ISO 3231, en modifiant toutefois la quantité de dioxyde de soufre (2 l au lieu de 0,2 l) (Détermination de la résistance aux atmosphères humides contenant du
- 25 dioxyde de soufre). Des panneaux d'aluminium chromés revêtus de compositions de formulation C (compositions 20 à 22 et 25 selon l'invention et composition comparative 32) sont soumis à une atmosphère humide acide durant 25 cycles successifs de test. Un cycle du test consiste à placer les
- 30 panneaux pendant 8 heures, à 45°C, dans une atmosphère contenant 2 litres de dioxyde de soufre, suivi d'un dégazage à température ambiante pendant 16 heures. Après chaque cycle, la valeur Delta-b* est mesurée au moyen d'un spectrophotomètre ayant une géométrie de mesure de 0/45°, avec une source lumineuse de type D65. En utilisant la méthode CIE-L*a*b*, la valeur b*
- 35 indique une variation de couleur bleue/jaune. Les compositions de couleur verte des formulations C contenant le pigment jaune Sicomin LS 1522 virent au bleu par exposition aux conditions acides, à cause de la destruction du pigment LS 1522, si les revêtements ne protègent plus bien le pigment par manque de résistance aux conditions d'hydrolyse acide. Au moins la valeur Delta-b* est

élevée, au plus la résistance aux conditions d'hydrolyse acide est élevée; on considère qu'un revêtement est suffisamment résistant à l'hydrolyse acide si sa valeur Delta-b* est inférieure à 5 après 25 cycles.

Sauf indications contraires, les parties indiquées dans les exemples sont des parties en poids.

Exemple 1 : Synthèse d'un polyester contenant des groupes carboxyle tertiaires en trois stades.

Premier stade:

10 Dans un ballon à 4 cols muni d'un agitateur, d'une colonne à distiller raccordée à un condensateur à eau froide, d'une entrée d'azote et d'un thermomètre relié à un thermorégulateur, on place 395,52 parties de néopentylglycol. On chauffe le contenu du ballon jusqu'à une température de 140°C, sous azote et avec agitation, et on y ajoute 568,65 parties d'acide téréphtalique et 1,25 parties de trioctoate de n-
15 butylétain. On continue la réaction à 240°C sous pression atmosphérique jusqu'à ce que 95% de la quantité théorique d'eau a distillé et que le mélange réactionnel soit transparent. On obtient ainsi un prépolymère contenant des groupes hydroxyle qui présente les caractéristiques suivantes:

IA : 7,6 mg de KOH/g
20 IOH : 56,6 mg de KOH/g
Viscosité ICI à 175°C : 2200 mPa.s

Deuxième stade:

Au prépolymère obtenu au premier stade, on ajoute à 200°C 110,86 parties d'acide isophtalique, et on chauffe le tout à 230°C. Après 2 heures à cette température, et
25 lorsque le mélange réactionnel est transparent, on y ajoute 1,0 partie de phosphite de tributyle et 1,0 partie de trioctoate de n-butylétain et on place le contenu du ballon sous une pression de 50 mm de Hg. Après 3 heures à cette température et sous cette pression, le polyester obtenu présente les caractéristiques suivantes:

IA : 35,5 mg de KOH/g
30 IOH : 2,5 mg de KOH/g
Viscosité ICI à 200°C : 5000 mPa.s

Troisième stade:

Au prépolymère obtenu au deuxième stade, on ajoute à 180°C, 69,38 parties d'acide hydroxypivalique et 1,0 partie de trioctoate de n-butylétain. On chauffe ensuite
35 graduellement le mélange jusqu'à 230°C. Après environ une demi heure à cette température, on place le mélange réactionnel sous une pression de 50 mm de Hg alors qu'il est devenu transparent. Après trois heures à cette température et sous cette pression, le polyester présente les caractéristiques suivantes:

IA : 34,2 mg de KOH/g

IOH : 3,5 mg de KOH/g

Viscosité ICI à 200°C : 3500 mPa.s

Tg (DSC; 20°C/min) : 53°C

5 $\bar{M}_n$: 2980

Le polyester contenant des groupes carboxyle tertiaires ainsi obtenu est refroidi à 180°C et déchargé du ballon.

Exemples 2 à 5 : Synthèse de polyesters contenant des groupes carboxyle tertiaires en trois stades.

10

En procédant de la même manière qu'à l'exemple 1, on a préparé une série d'autres polyesters contenant des groupes carboxyle tertiaires. La composition en monomères de ces polyesters est donnée au tableau 1, de même que les caractéristiques obtenues aux différentes étapes.

15 Dans ce tableau 1, les différents composés utilisés pour la préparation des polyesters sont désignés par les abréviations suivantes :

	NPG	:	néopentylglycol
	TMP	:	triméthylolpropane
	HPN	:	hydroxypivalate de néopentylglycol
20	BEPD	:	2,2-butyléthyl-1,3-propanediol
	TPA	:	acide téréphtalique
	iPA	:	acide isophtalique
	HPA	:	acide hydroxypivalique
	Catalyseur	:	trioctoate de n-butylétain
25	Antioxydant	:	phosphite de tributyle

Tableau 1

	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5		
			Première étape			
5	NPG		405,9	359,7	312,0	388,0
	HPN		-	63,5	-	-
	TMP		-	-	-	7,14
	BEPD		-	-	106,7	-
	TPA		583,6	561,5	557,1	340,42
10	iPA		-	-	-	229,37
	Catalyseur		1,3	1,3	1,3	1,25
	IA (mg KOH/g)		10,5	11,0	8,7	8,5
	IOH (mg KOH/g)		61,2	60,2	58,7	56,0
	ICI (175°C en mPa.s)		2000	1900	1500	2000
15			Deuxième étape			
	iPA		101,9	101,9	101,9	111,04
	Catalyseur		1,0	1,0	1,0	1,0
	Antioxydant		1,0	1,0	1,0	1,0
	IA (mg KOH/g)		28,7	28,5	28,2	35,0
20	IOH (mg KOH/g)		2,1	1,9	4,8	3,0
	ICI (200°C en mPa.s)		7300	6800	5600	5500
			Troisième étape			
	HPA		54,3	54,3	54,3	69,38
	Catalyseur		1,0	1,0	1,0	1,0
25	IA (mg KOH/g)		28,0	27,8	28,5	34,0
	IOH (mg KOH/g)		3,6	3,4	4,3	3,0
	ICI (200°C en mPa.s)		5400	4600	4000	4000
	Tg en °C (DSC; 20°C/min)		54	52	50	51
	$\overline{M}_n$		3550	3600	3420	3400

30

Exemple 6 : Synthèse d'un polyester contenant des groupes carboxyle tertiaires en deux stades.

Premier stade:

35 Dans un ballon à 4 cols muni d'un agitateur, d'une colonne à distiller raccordée à un condensateur à eau froide, d'une entrée d'azote et d'un thermomètre relié à un thermorégulateur, on place 431,37 parties de néopentylglycol. On chauffe le contenu du ballon jusqu'à une température de 140°C, sous azote et avec agitation, et on y ajoute 639,54 parties d'acide téréphtalique et 2,3 parties de trioctoate de

n-butylétain. On continue la réaction à 240°C sous pression atmosphérique jusqu'à ce que 95% de la quantité théorique d'eau a distillé. Lorsque le mélange réactionnel est transparent, on y ajoute 0,1 partie de phosphite de tributyle et on le place sous une pression de 50 mm de Hg. Après deux heures à cette température et sous cette

5 pression, on obtient un prépolymère contenant des groupes hydroxyle qui présente les caractéristiques suivantes:

IA : 2,8 mg de KOH/g
 IOH : 36,7 mg de KOH/g
 Viscosité ICI à 200°C : 5900 mPa.s

10 Deuxième stade:

Au prépolymère obtenu au premier stade, on ajoute à 180°C, 75,14 parties d'anhydride 2,2-diméthylsuccinique. Après 2 heures à cette température, et lorsque le mélange réactionnel est transparent, le polyester obtenu présente les caractéristiques suivantes:

15 IA : 33,5 mg de KOH/g
 IOH : 2,9 mg de KOH/g
 Viscosité ICI à 200°C : 3900 mPa.s
 $\bar{M}_n$: 3080

Le polyester contenant des groupes carboxyle tertiaires ainsi obtenu est refroidi à

20 180°C et déchargé du ballon.

Exemple 7 : Synthèse d'un polyester semi-cristallin contenant des groupes carboxyle primaires en deux stades.

Premier stade:

25 Dans le même ballon qu'à l'exemple 1, on place 459,4 parties de 1,6-hexanediol. On chauffe le contenu du ballon jusqu'à une température de 150°C, sous azote et avec agitation, et on y ajoute 579,5 parties d'acide téréphtalique et 2,5 parties de trioctate de n-butylétain. On continue la réaction à 235°C sous pression atmosphérique jusqu'à ce que 95% de la quantité théorique d'eau a distillé. On

30 obtient ainsi un prépolymère contenant des groupes hydroxyle qui présente les caractéristiques suivantes:

IA : 5,0 mg de KOH/g
 IOH : 53,0 mg de KOH/g
 Viscosité ICI à 175°C : 800 mPa.s

35 Deuxième stade:

Au prépolymère obtenu au premier stade, on ajoute à 200°C, 101,3 parties d'acide adipique, et on chauffe le tout à 235°C. Après 2 heures à cette température, on ajoute 1,0 partie de phosphite de tributyle et on place le contenu du ballon sous une

pression de 50 mm de Hg. Après 2 heures à cette température et sous cette pression, le polyester obtenu présente les caractéristiques suivantes:

- IA : 32,0 mg de KOH/g
- IOH : 0,5 mg de KOH/g
- 5 Viscosité ICI à 200°C : 1500 mPa.s
- Tg (DSC; 20°C/min) : 28°C
- Zone de fusion (DSC; 20°C/min) : 100-130°C
- $\bar{M}_n$: 3450.

- 10 Le polyester semi-cristallin porteur de groupes carboxyles primaires ainsi obtenu est refroidi à 160°C et déchargé.

Exemple 8 : Synthèse d'un polyester semi-cristallin porteur de groupes carboxyle primaires en un seul stade.

- Dans le même ballon qu'à l'exemple 1, on place 500,0 parties de 1,4-
- 15 cyclohexanediol, 655,1 parties d'acide adipique et 2,5 parties de trioctoate de n-butylétain. On chauffe ensuite le mélange jusqu'à 140°C, sous azote et avec agitation, et l'eau d'estérification commence à distiller à 190°C. On continue le chauffage graduellement jusqu'à la température de 200°C. Lorsque la distillation
- 20 sous pression atmosphérique s'arrête, on ajoute 1,0 partie de phosphite de tributyle et 1,0 partie de trioctoate de n-butylétain et on place le contenu du ballon sous une pression de 50 mm de Hg. Après 5 heures à cette température et sous cette pression, le polyester obtenu présente les caractéristiques suivantes:

- IA : 23,5 mg de KOH/g
- IOH : 2,5 mg de KOH/g
- 25 Viscosité ICI à 175°C : 3600 mPa.s
- Viscosité ICI à 150°C : 8000 mPa.s
- Tg (DSC; 20°C/min) : 40°C
- Zone de fusion : 90-130°C
- $\bar{M}_n$: 4320

- 30 Le polyester semi-cristallin porteur de groupes carboxyles primaires ainsi obtenu est refroidi à 160°C et déchargé.

Exemples comparatifs 9 à 13 :

- L'exemple comparatif 9 concerne la synthèse en deux étapes, en suivant le mode
- 35 opératoire des deux premières étapes de l'exemple 1, d'un polyester linéaire porteur de groupes carboxyle aromatiques, totalement condensé. Ce polyester est bien connu dans l'état de la technique.

A l'exemple comparatif 10, on a synthétisé un polyester très semblable à celui de l'exemple comparatif 9, préparé de la même manière avec une condensation complète, mais en y introduisant une petite quantité de monomères connus pour leur effet plastifiant. Ce polyester linéaire porteur de groupes carboxyle aromatiques
5 améliore l'écoulement à l'état fondu de la poudre qui le contient, grâce à la présence des monomères plastifiants.

A l'exemple comparatif 11, on a préparé un polyester très semblable à celui de l'exemple comparatif 9, préparé de la même manière que ce dernier en arrêtant toutefois la synthèse avant que la condensation ne soit complète. Ce polyester
10 linéaire porteur de groupes carboxyle aromatiques, de par sa condensation incomplète, possède un poids moléculaire moyen en nombre plus faible que le polyester de l'exemple comparatif 9, ce qui améliore son écoulement à la fusion, ainsi qu'une fonctionnalité plus faible, ce qui diminue la réactivité de la poudre qui le contient.

L'exemple comparatif 12 concerne un polyester contenant les mêmes monomères que le polyester de l'exemple 1 selon l'invention, mais il a été préparé comme à l'exemple 1 en trois étapes, en inversant toutefois l'ordre des étapes 2 et 3. En procédant de la sorte, on constate que l'acide hydroxypivalique est incorporé dans le polyester à la deuxième étape de synthèse, par réaction entre les groupes hydroxyle
20 primaires du prépolyester porteur de groupes hydroxyle obtenu à la première étape et le groupe carboxyle tertiaire de l'acide hydroxypivalique, ce qui conduit à un prépolyester porteur de groupes hydroxyle dérivant de l'acide hydroxypivalique. La troisième étape de synthèse conduit à une carboxylation par l'acide isophtalique, ce qui fournit un polyester linéaire non plastifié, complètement condensé, porteur de
25 groupes carboxyle aromatiques semblable au polyester de l'exemple comparatif 9.

A l'exemple comparatif 13, on a tenté de préparer un polyester ayant la même composition en monomères que le polyester de l'exemple 1 selon l'invention, en procédant toutefois en une seule étape, comme dans la demande de brevet EP 634.434. Cette synthèse n'a pas été possible, la polycondensation s'arrêtant à
30 un stade très précoce pour fournir un mélange réactionnel d'aspect laiteux où l'acide téréphtalique précipite en grandes quantités.

Le tableau 2 reprend les quantités de monomères utilisés dans la synthèse des polyesters des exemples comparatifs 9 à 12, ainsi que les étapes de synthèse et les caractéristiques des prépolyesters et polyesters finaux obtenus. Dans ce tableau 2,
35 les abréviations utilisées sont les mêmes que dans le tableau 1. En outre, on a désigné par:

EG : éthylèneglycol

AdA : acide adipique.

Tableau 2

		Exemple 9	Exemple 10	Exemple 11	Exemple 12
		Première étape			
5	NPG	420,1	377,3	426,8	395,5
	EG	-	32,8	-	-
	TPA	603,9	543,5	613,6	568,7
	iPA	-	67,2	-	-
	Catalyseur	1,3	1,3	1,3	1,3
10	IA (mg KOH/g)	9,6	7,0	8,9	9,5
	IOH (mg KOH/g)	59,6	56,8	58,6	56,0
	ICI (175°C en mPa.s)	1900	1600	2000	2500
		Deuxième étape			
	iPA	113,1	83,9	104,1	-
15	Ada	-	34,3	-	-
	HPA	-	-	-	69,4
	Catalyseur	1,0	1,0	1,0	1,0
	Antioxydant	1,0	1,0	1,0	1,0
	IA (mg KOH/g)	34,0	32,1	30,8	6,5
20	IOH (mg KOH/g)	3,3	3,0	11,5	45,0
	ICI (200°C en mPa.s)	4700	3100	4100	4200
	(175°C)				
	$\bar{M}_n$	3000	3200	2650	
	Tg en °C (DSC; 20°C/min)	55	53	52	-
25		Troisième étape			
	iPA	-	-	-	110,9
	Catalyseur	-	-	-	1,0
	IA (mg KOH/g)	-	-	-	31,7
	IOH (mg KOH/g)	-	-	-	2,0
30	ICI (200°C en mPa.s)	-	-	-	5900
	Tg en °C (DSC; 20°C/min)	-	-	-	52
	$\bar{M}_n$	-	-	-	3300

Exemple 14. Préparation de compositions thermodurcissables en poudre et caractéristiques des revêtements qu'elles permettent d'obtenir.

A partir des polyesters porteurs de groupes carboxyle tertiaires des exemples 1 à 6 selon l'invention et à partir des polyesters porteurs de groupes carboxyle obtenus dans les exemples comparatifs 9 à 12, on prépare une série de poudres utilisables pour la fabrication de revêtements. Comme il apparaît au tableau 3, on a également ajouté à certaines de ces formulations les polyesters semi-cristallins obtenus aux exemples 7 et 8. On a préparé les trois types de formulations différentes suivantes, l'une de couleur blanche (formulation A), l'autre de couleur brun foncé (formulation B), et la troisième de couleur verte (formulation C):

5	A) Liant	700,0	parties
	Dioxyde de titane (1)	300,0	parties
	Agent régulateur de fluidité (2)	10,0	parties
	Benzoïne	3,5	parties
10	B) Liant	804,0	parties
	Bayferrox 130 (3)	45,0	parties
	Bayferrox 3950 (3)	140,0	parties
	FW 2 (4)	11,0	parties
15	Agent régulateur de fluidité (2)	10,0	parties
	Benzoïne	3,5	parties
20	C) Liant	670,0	parties
	Dioxyde de titane (1)	40,0	parties
	Sicommin L 1522 (5)	240,0	parties
25	Heliogene Blue K 7090 (6)	10,0	parties
	Carbon Black Flammruss 101 (7)	40,0	parties
	Agent régulateur de fluidité (2)	10,0	parties
	Benzoïne	3,5	parties
30	(1) Kronos 2310 (KRONOS)		
	(2) Resiflow PV5 (WORLEE)		
	(3) (BAYER)		
	(4) (DEGUSSA)		
	(5) (BASF)		
35	(6) (BASF)		
	(7) (DEGUSSA)		

Le liant de ces formulations contient toujours l'agent de réticulation, ainsi que, soit le polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires selon l'invention

comme seul polyester (compositions 15 à 23 et 27), soit un tel polyester en mélange avec un polyester semi-cristallin porteur de groupes carboxyle (compositions 24 à 26), soit, pour comparaison, un polyester porteur de groupes carboxyle aromatiques (compositions 28 à 33), comme indiqué dans le tableau 3.

- 5 Les compositions sont préparées par mélange à sec et homogénéisation des différents constituants dans une extrudeuse à double vis PRISM 16 mm L/D 15/1, à une température d'extrusion de 85°C. Le mélange homogénéisé est ensuite refroidi et broyé dans une broyeuse RETSCH ZM100, avec un diamètre de tamis de 0,5 mm. La poudre ainsi obtenue est tamisée de façon à obtenir une taille des
- 10 particules de 10 à 100 micromètres. Dans le cas des compositions 24 à 26, contenant deux polyesters, on mélange ceux-ci entre eux dans un ballon rond à l'état fondu, préalablement aux opérations décrites ci-dessus.

- On applique les compositions, formulées comme décrit ci-dessus, au pistolet pulvérisateur électrostatique GEMA-Volstatic PCG1, sous une tension de 60 kV, sur
- 15 des panneaux en acier laminés à froid, non traités, en une épaisseur de film de 50 à 70 micromètres. Les enduits déposés subissent ensuite une cuisson dans un four ventilé avec de l'air, à la température de 200°C, pendant une durée de 15 minutes. On soumet les revêtements durcis ainsi obtenus aux tests classiques. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 3.

- 20 Dans ce tableau,
- la 1^{ère} colonne donne le numéro de la composition préparée à l'exemple 14,
- la 2^{ème} colonne, le type de formulation, A, B ou C,
- la 3^{ème} colonne, le numéro de l'exemple de préparation du polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires utilisé, avec la quantité mise en oeuvre
- 25 (compositions 15 à 27) et du polyester de comparaison porteur de groupes carboxyle aromatiques (compositions 28 à 33),
- la 4^{ème} colonne, le numéro de l'exemple de préparation du polyester semi-cristallin porteur de groupes carboxyle, avec la quantité mise en oeuvre (qui représente 10% en poids du polyester semi-cristallin, par rapport à
- 30 l'ensemble du poids des polyesters; compositions 24 à 26),
- la 5^{ème} colonne, la nature et la quantité d'agent de réticulation utilisé, avec les abréviations suivantes:
- XL : Primid XL 552 de la société EMS, un bêta-hydroxyalkylamide de formule III dans laquelle R³ représente un atome d'hydrogène;
- 35 QM : Primid QM 1260 de la société EMS, un bêta-hydroxyalkylamide de formule III dans laquelle R³ représente un groupe méthyle;
- GMA : GMA252 de la société ESTRON CHEMICAL Inc., un copolymère acrylique glycidylé.

- les 6ème et 7ème colonnes, la valeur de la résistance au choc, en kg.cm, choc inverse et choc direct respectivement,
- la 8ème colonne, l'évaluation visuelle de la qualité de l'aspect de surface des revêtements, dans laquelle:
- 5 "b" indique un aspect parfaitement lisse et bien tendu, comme un miroir,
- "m" indique un aspect beaucoup moins bon que "b", avec un début de peau d'orange,
- "tm" indique un aspect en peau d'orange accusé,
- 10 la 9ème colonne, la valeur Delta-b* (Δb^*) qui indique la résistance à l'hydrolyse, comme expliqué au début des exemples,
- la 10ème colonne, le brillant mesuré sous un angle de 60°.

Tableau 3

Composition	Type de formulation	Polyester à carboxyle tertiaire	Polyester semi-cristallin	Agent de réticulation	Résistance à l'impact		Aspect	Δb^*	Brillant 60°
					Inverse	Direct			
15	A	EX 1 : 665,0	-	XL : 35,0	200	200	b	-	96
16	A	EX 2 : 668,5	-	XL : 31,5	180	180	b	-	95
17	A	EX 6 : 665,0	-	XL : 35,0	160	140	b	-	94
18	A	EX 1 : 661,5	-	QM : 38,5	200	200	b	-	95
19	A	EX 3 : 665,0	-	QM : 35,0	180	160	b	-	95
20	C	EX 1 : 636,5	-	XL : 33,5	180	180	b	5,0	92
21	C	EX 1 : 633,2	-	QM : 36,8	160	120	b	3,8	93
22	C	EX 4 : 636,5	-	QM : 33,5	160	140	b	4,0	92
23	B	EX 1 : 759,8	-	QM : 44,2	160	180	b	-	95
24	A	EX 5 : 598,5	EX 7 : 66,5	XL : 35,0	160	140	b	-	93
25	C	EX 5 : 569,9	EX 7 : 63,3	QM : 36,8	140	120	b	3,6	94
26	A	EX 5 : 595,4	EX 8 : 66,1	QM : 38,5	160	160	b	-	93
27	A	EX 1 : 574,0	-	GMA : 162,0	200	200	b	-	95
28*	A	EX 9 : 665,0	-	XL : 35,0	180	160	tm	-	94
29*	A	EX 11 : 666,8	-	XL : 33,2	80	60	m	-	90
30*	A	EX 9 : 661,5	-	QM : 38,5	180	180	tm	-	91
31*	A	EX 12 : 666,8	-	XL : 33,2	180	180	tm	-	92
32*	C	EX 10 : 636,5	-	XL : 33,5	160	160	m	15	93
33*	B	EX 9 : 759,8	-	QM : 44,2	180	160	tm	-	92

Les compositions marquées "*" sont testées à titre de comparaison

Comme le tableau 3 le montre, les revêtements obtenus avec les compositions contenant un polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires, conformes à l'invention, présentent une surface de très grande qualité, lisse et bien tendue, sans peau d'orange (compositions 15 à 27). Ces revêtements présentent également une très bonne flexibilité (compositions 15, 18 et 27 par exemple), au moins égale, sinon supérieure à celle de revêtements de l'état de la technique (compositions 28, 30, 32 et 33 par exemple), comme le montre la résistance à l'impact. La résistance à l'hydrolyse de ces revêtements est également très bonne, comme le montrent les compositions selon l'invention 20 à 22 et 25. Avec les compositions contenant également un polyester semi-cristallin (compositions 24 à 26), on obtient un aspect de surface encore amélioré dans certains cas; contrairement aux compositions de la demande de brevet WO 91/14.745, l'ajout d'un polyester semi-cristallin dans les compositions selon l'invention ne provoque pratiquement pas d'augmentation de la vitesse de réticulation.

A l'inverse, les revêtements obtenus avec les compositions comparatives présentent tous l'un ou l'autre défauts. L'aspect de surface de tous ces derniers n'est jamais aussi bon qu'avec les compositions de l'invention. Par ailleurs, on constate que si l'on cherche à obtenir un bon aspect de surface en utilisant un polyester incomplètement condensé, pour faciliter son écoulement lors de la fusion (composition 29), la flexibilité se détériore. Si, dans le même but, on utilise une composition contenant un polyester préparé au moyen de monomères plastifiants (composition 32), on retrouve une bonne flexibilité, mais la résistance à l'hydrolyse devient très mauvaise.

En conclusion, il faut constater qu'en utilisant les polyesters porteurs de groupes carboxyle tertiaires selon l'invention dans des compositions thermodurcissables en poudre, on obtient des revêtements présentant à la fois un excellent aspect, une excellente flexibilité et une très bonne résistance à l'hydrolyse, ç-à-d un ensemble de propriétés qu'il n'est pas possible de trouver réunies à partir des compositions contenant des polyesters porteurs de groupes carboxyle de l'état de la technique.

Exemple 15. Résistance aux intempéries des enduits de peinture.

Dans cet exemple, on compare la résistance aux intempéries d'enduits de peinture obtenus avec la composition 23 conforme à l'invention avec celle d'enduits obtenus avec la composition non conforme à l'invention 33.

Les poudres pigmentées formulées selon le type B, comme décrit à l'exemple 14, sont appliquées au pistolet électrostatique sur des panneaux d'aluminium chromaté dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 14.

Les enduits ont été soumis à un essai de vieillissement accéléré afin d'en estimer la résistance aux intempéries (test Q-UV), comme décrit au début des exemples.

Dans le tableau 4, on donne pour les enduits de peinture les valeurs du brillant mesurées sous un angle de 60°, toutes les 200 heures, jusqu'à ce que la réduction

5 du brillant atteigne environ 50% de sa valeur initiale, celle-ci étant fixée à 100%.

Tableau 4

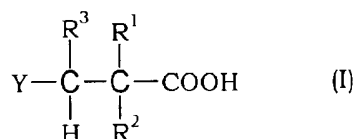
	Heures	Composition 23	Composition 33
10	0	100	100
	200	100	100
	400	99	99
	600	99	98
	800	97	97
15	1000	93	92
	1200	90	90
	1400	85	84
	1600	80	78
	1800	77	74
20	2000	66	65
	2200	59	56
	2400	55	52
	2600	54	50
	2800	49	46
25	3000	45	43

Comme on peut le constater à la lecture du tableau 4, le revêtement obtenu selon l'invention avec une composition contenant un polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires présente une excellente résistance aux intempéries, comparable

30 à celle d'un revêtement obtenu avec une composition connue dans l'état de la technique.

REVENDICATIONS.

- 1) Polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires, caractérisé en ce qu'il est constitué de:
- 5 (1) 8,1 à 35 moles d'un polyol aliphatique ou cycloaliphatique,
 (2) 9,1 à 36 moles d'un acide polycarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique,
 (3) 1,6 à 2,8 moles d'un composé aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique comportant, d'une part, un groupe carboxyle tertiaire, et,
 10 d'autre part, soit un groupe carboxyle primaire ou secondaire, soit un groupe hydroxyle primaire ou secondaire.
- 2) Polyester selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyol (a) est choisi parmi le néopentylglycol, le 2,2-butyléthyl-1,3-propanediol,
 15 l'hydroxypivalate de néopentylglycol, le 1,4-cyclohexanediméthanol, le triméthylolpropane, le ditriméthylolpropane, le pentaérythritol.
- 3) Polyester selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le polyol (a) est constitué de 40 à 100% en poids de néopentylglycol, par rapport au poids total des polyols (a).
 20
- 4) Polyester selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'acide polycarboxylique (b) est choisi parmi l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide ou l'anhydride phtalique, l'acide 1,2-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique.
 25
- 5) Polyester selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'acide polycarboxylique (b) est constitué de 85 à 100% en poids d'acide téréphtalique et/ou d'acide isophtalique, par rapport au poids total des acides polycarboxyliques (b).
 30
- 6) Polyester selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le composé (c) est représenté par la formule générale I,



35 dans laquelle

R¹ et R² signifient, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle ayant

de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ou un groupe aryle;

Y représente un groupe carboxyle ou hydroxyle;

R³ représente un atome d'hydrogène ou a la même signification que R¹ ou R².

5

- 7) Polyester selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composé (c) représenté par la formule générale I, est choisi parmi l'acide hydroxypivalique et l'acide ou l'anhydride 2,2-diméthylsuccinique.

10

- 8) Polyester selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il présente un indice d'acide de 15 à 50 mg de KOH/g, un indice d'hydroxyle de 0 à 10 mg de KOH/g, un poids moléculaire moyen en nombre de 1800 à 10500, une fonctionnalité de 1,6 à 2,8, une viscosité ICI à 200°C de 10 à 10000 mPa.s, et une température de transition vitreuse comprise

15

- 9) Procédé de préparation d'un polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires, caractérisé en ce qu'il est réalisé en plusieurs étapes, les premières étapes consistant en la préparation d'un prépolyester par condensation entre (a) un polyol aliphatique ou cycloaliphatique, et (b) un acide polycarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, la dernière étape consistant à condenser ce prépolyester avec (c) un composé aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique comportant, d'une part, un groupe carboxyle tertiaire, et, d'autre part, soit un groupe carboxyle primaire ou secondaire, soit un groupe hydroxyle, primaire ou secondaire.

20

25

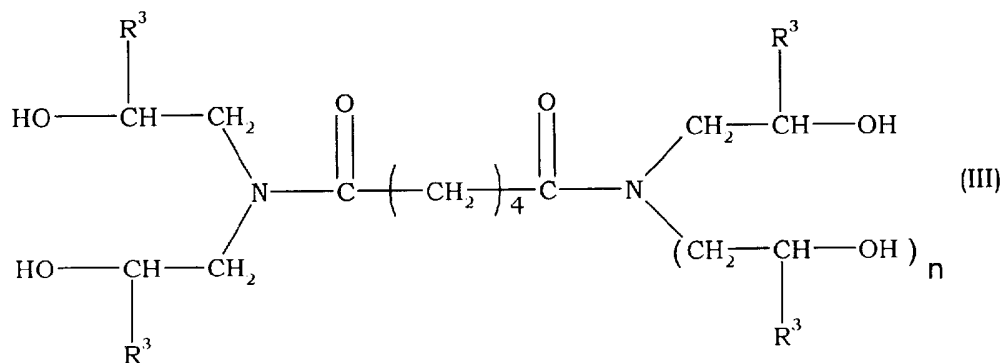
- 10) Procédé de préparation d'un polyester selon la revendication 9, caractérisé en ce que :

30

- (1) (i) on prépare d'abord un prépolyester porteur de groupes hydroxyle par condensation entre les composés (a) et (b), en utilisant un excès stoechiométrique du polyol (a) par rapport à l'acide polycarboxylique (b),
(ii) on condense ensuite le prépolyester obtenu en (1) (i) avec un acide polycarboxylique (b), en excluant toutefois l'acide téréphtalique, pour former un prépolyester porteur de groupes carboxyle, et
(iii) on condense enfin le prépolyester obtenu en (1) (ii) avec un composé (c) comportant, d'une part, un groupe carboxyle tertiaire, et, d'autre part, un groupe hydroxyle primaire ou secondaire; ou bien

35

- (2) (i) on prépare d'abord un prépolyester porteur de groupes hydroxyle comme en (1)(i),
 (ii) que l'on condense ensuite avec un composé (c) comportant, d'une part, un groupe carboxyle tertiaire, et, d'autre part, un groupe carboxyle primaire ou secondaire;
- 5 (3) (i) on prépare d'abord un prépolyester porteur de groupes carboxyle par condensation entre les composés (a) et (b), en utilisant un excès stoechiométrique de l'acide polycarboxylique (b) par rapport au polyol (a), en excluant toutefois l'acide téréphtalique,
 10 (ii) on condense ensuite le prépolyester obtenu en (3) (i) avec un composé (c) comportant, d'une part, un groupe carboxyle tertiaire, et, d'autre part, un groupe hydroxyle primaire ou secondaire.
- 11) Procédé de préparation d'un polyester selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que les composés (a), (b) et (c) utilisés pour la
 15 préparation du polyester sont ceux des revendications 2 à 7, en ce que les quantités molaires dans lesquelles ils y sont présents sont celles de la revendication 1 et en ce que les caractéristiques du polyester obtenu sont celles de la revendication 8.
- 20 12) Compositions thermodurcissables en poudre, caractérisées en ce qu'elles contiennent un polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires selon les revendications 1 à 11 et un agent de réticulation porteur de groupes fonctionnels capables de réagir avec les groupes carboxyle du polyester.
- 25 13) Compositions selon la revendication 12, caractérisées en ce que l'agent de réticulation est un composé polyépoxydé ou un bêta-hydroxyalkylamide.
- 14) Compositions selon l'une quelconque des revendications 12 ou 13, caractérisées
 30 en ce que l'agent de réticulation est un bêta-hydroxyalkylamide de formule III



dans laquelle n varie de 0,2 à 1 et R^3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

- 5 15) Compositions selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisées en ce qu'elles contiennent, en outre, 0 à 40% en poids d'un polyester semi-cristallin porteur de groupes carboxyle, par rapport à l'ensemble du poids de ce polyester semi-cristallin et du polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires.
- 10 16) Compositions selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisées en ce que le polyester semi-cristallin porteur de groupes carboxyle est constitué du produit de condensation d'un excès stoechiométrique d'un acide polycarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique avec un polyol aliphatique ou cycloaliphatique, et en ce que son indice d'acide est compris entre 10 et 70 mg de KOH/g, son poids moléculaire moyen en nombre va de 15 1600 à 17000, sa température de transition vitreuse va 10 à 50°C, sa zone de fusion va de 70 à 150°C et sa viscosité ICI est de 10 à 10000 mPa.s, à 175°C.
- 20 17) Compositions selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, caractérisées en ce que l'on utilise de 0,25 à 1,4 équivalents de groupes carboxyle du polyester porteur de groupes carboxyle tertiaires et du polyester semi-cristallin porteur de groupes carboxyle éventuellement présent, par équivalent de groupes fonctionnels de l'agent de réticulation.
- 25 18) Compositions selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisées en ce qu'elles contiennent, en outre, 0 à 10% en poids par rapport à l'ensemble de la composition d'un composé absorbant la lumière UV et/ou d'un stabilisant à la lumière du type des amines tertiaires stériquement encombrées, et les additifs habituels.
- 30 19) Procédé de revêtement d'un article, de préférence métallique, caractérisé en ce qu'on applique sur ledit article une composition thermodurcissable en poudre selon l'une quelconque des revendications 12 à 18 dans un lit fluidisé ou par pulvérisation au pistolet électrostatique ou triboélectrique, et en ce qu'on fait subir au revêtement ainsi obtenu une cuisson à une température de 160 à 35 225°C, pendant une durée de 5 à 30 minutes.
- 20) Articles revêtus entièrement ou partiellement par le procédé selon la revendication 19.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

B0 6934
BE 9800093

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
D,A	EP 0 634 434 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 18 janvier 1995 * revendications 1-4,12,13 * ---	1-20	C08G63/60 C08G63/16 C09D167/02
A	DE 12 71 392 B (BASF) * revendication 1; exemples 1-3 * ---	1-3	
A	WO 95 01407 A (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 12 janvier 1995 * revendications 1-11 * -----	15-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08G C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 septembre 1998		Decocker, L	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

B0 6934
BE 9800093

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

24-09-1998

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 634434 A	18-01-1995	CA 2127966 A JP 7025990 A US 5480960 A	16-01-1995 27-01-1995 02-01-1996
DE 1271392 B		AUCUN	
WO 9501407 A	12-01-1995	CA 2166306 A EP 0706546 A JP 8512078 T MX 9405012 A	12-01-1995 17-04-1996 17-12-1996 31-01-1995