

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 10861**

---

(54) Composition aqueuse de revêtement améliorée à base de résine alkyde contenant un agent de réticulation polyisocyanate et substrat revêtu de cette composition.

(51) Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 09 D 5/02, 3/48.

(22) Date de dépôt ..... 2 juin 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 3 juin-1980, n° 155.976.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 49 du 4-12-1981.

---

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

(72) Invention de : Lester Isaac Miller.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

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

La présente invention concerne une composition de revêtement et en particulier une composition aqueuse de revêtement contenant une résine alkyde et un agent de réticulation polyisocyanate.

- 5 Les constructeurs d'automobiles et de camions et l'industrie de la réparation des automobiles et des camions ont besoin de compositions de revêtement formant des couches de finition qui résistent aux agents atmosphériques, soient durables et aient un excellent aspect.
- 10 En particulier, l'industrie de la réparation exige des couches de finition ayant une excellente adhérence à tous les types de substrats peints ou portant une couche d'impression. Les besoins des constructeurs et de l'industrie de la réparation ont été satisfaits par des compositions de revêtement thermodurcissables à base de sol-
- 15 vants telles qu'une composition de revêtement à base d'une résine alkyde et d'un polyisocyanate comme indiqué par le brevet des E.U.A. n° 3 789 037 au nom de Miller ou une composition à base de solvant d'une résine acry-
- 20 lique durcissable à la température ambiante et d'un polyisocyanate comme indiqué par le brevet des E.U.A. n° 3 844 993 au nom de Miller.

- Les réglementations concernant la pollution de l'air deviennent de plus en plus strictes dans de nom-
- 25 breux pays et dans le futur les compositions de revêtement à base de solvants pourront ne pas être acceptables pour utilisation. Des compositions aqueuses de revêtement peuvent être utilisées pour satisfaire aux réglementations concernant la pollution de l'air. On connaît bien des
- 30 compositions de revêtement contenant des polyisocyanates comme agents de réticulation, qui donnent des couches de finition durables. Toutefois, pour utiliser un polyisocyanate dans une composition aqueuse de revêtement, on fait réagir le polyisocyanate avec un agent de blocage
- 35 de manière à empêcher les groupes isocyanate de réagir avec l'eau. Pour durcir des compositions contenant un polyisocyanate bloqué, des températures élevées sont

nécessaires pour débloquer le polyisocyanate. Les coûts accrus de l'énergie rendent peu intéressantes les compositions de revêtement qui exigent une cuisson au four. De plus, de nombreux constructeurs et de nombreux ateliers de réparation n'ont pas d'installations de cuisson au four.

La nouvelle composition de revêtement selon la présente invention fournit une couche de finition qui est acceptable pour les constructeurs d'automobiles et de camions et pour l'industrie de la réparation des automobiles et des camions, satisfait aux réglementations actuelles contre la pollution et n'exige pas une cuisson au four à des températures élevées, mais durcit aux températures ambiantes pour donner une couche de finition brillante, durable et résistant aux agents atmosphériques.

L'invention concerne une composition contenant (a) environ 40-90% en poids d'un liant filmogène et (b) environ 10-60% en poids de solvant organique soluble dans l'eau, le liant étant constitué d'environ

(1) 60 à 90% en poids, par rapport au poids du liant, d'une résine alkyde qui est le produit d'estérification d'acides gras d'huiles siccatives, d'acides polycarboxyliques aromatiques et d'un alcool polyhydrique et a un indice d'acide d'environ 20-100 et un poids moléculaire moyen en poids d'environ 800-15 000 comme déterminé par chromatographie de perméation sur gel;

(2) 0,5 à 15% en poids, par rapport au poids du liant, d'une résine mélamine-formaldéhyde alcoylée;

(3) 1 à 20% en poids, par rapport au poids du liant, d'une résine dispersante acrylique;

(4) 0,5 à 5% en poids, par rapport au poids du liant, d'un siccateur organométallique;

caractérisée en ce qu'elle comprend, en combinaison avec les constituants (a) et (b) ci-dessus,

(1) environ 2-25% en poids, par rapport au poids total des constituants (a) et (b), d'un polyisocyanate, et

(2) environ 5-200% en poids, par rapport au poids des constituants (a) et (b), d'une solution aqueuse d'ammoniac.

5 La composition de revêtement contient environ 40-90% en poids d'un liant filmogène et habituellement environ 70-85% en poids. Le reste de la composition est constitué d'un solvant organique soluble dans l'eau. A cette composition, on ajoute environ 2-25% en poids d'un polyisocyanate, par rapport au poids de la composition de revêtement.

10 Après avoir ajouté le polyisocyanate à la composition de revêtement et après avoir soigneusement mélangé l'ensemble, on ajoute environ 5-200% en poids, par rapport au poids de la composition de revêtement, d'une solution aqueuse d'ammoniac, pour diminuer la viscosité de la composition de revêtement et l'amener à un niveau auquel la composition peut être appliquée facilement sur un substrat. Il est surprenant et inattendu que le polyisocyanate reste réactif dans la solution aqueuse et forme des liaisons transversales avec le liant dans les conditions ambiantes pour former une couche de finition durable d'un aspect acceptable.

25 Pour l'application de la composition de revêtement par pulvérisation, une viscosité d'environ 16 à 50 secondes mesurée à 25°C conformément à la norme ASTM 1084-63 est nécessaire. Pour que l'on obtienne cette viscosité, il peut être nécessaire d'ajouter une solution aqueuse d'ammoniac supplémentaire qui peut contenir jusqu'à 20% en poids de solvant soluble dans l'eau.

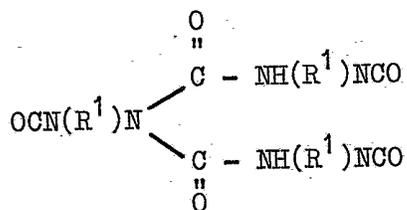
30 La solution aqueuse d'ammoniac contient environ 0,1-10% en poids d'ammoniac et 90-99,9% en poids d'eau. De préférence, la solution contient environ 0,5-3% en poids d'ammoniac et 97-99,5% en poids d'eau. Des solvants solubles dans l'eau, décrits ci-après, peuvent être ajoutés à la composition à raison de 0,1 à 20% en poids.

35 La composition résultante a un pH d'environ 6,5-9. Habituellement, on utilise un pH de 7-8. On utilise

assez d'ammoniac pour former un sel de la résine alkyde et de la résine dispersante acrylique de manière à disperser ces résines dans la composition de revêtement.

Des polyisocyanates typiques qui peuvent être  
5 utilisés sont les suivants : éthylène diisocyanate, propylène-1,2-diisocyanate, tétraméthylène diisocyanate, hexaméthylène diisocyanate, décaméthylène diisocyanate, cyclohexylène-1,2-diisocyanate, méthylène-bis-(4-cyclohexylisocyanate), éthylène-bis-(4-cyclohexylisocyanate),  
10 propylène-bis-(4-cyclohexylisocyanate), isophorone diisocyanate, trimère aliphatique cyclique d'hexaméthylène diisocyanate, etc..

Le polyisocyanate préféré utilisé dans la présente invention a la formule :



dans laquelle  $\text{R}^1$  est un groupe alcoyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone. Un polyisocyanate préféré est le biuret d'hexaméthylène diisocyanate qui a la formule développée  
25 ci-dessus dans laquelle  $\text{R}^1$  est un groupe d'hydrocarbure saturé à chaîne droite ayant 6 atomes de carbone. Ces biurets sont préparés selon le procédé décrit par Mayer et autres dans le brevet des E.U.A. n° 3 245 941.

Des solvants solubles dans l'eau typiques qui  
30 peuvent être utilisés dans la composition de revêtement et dans la solution aqueuse diluante sont les suivants : éther monoéthylique de l'éthylène-glycol, éther monobutylique de l'éthylène-glycol, éther propylique du propylène-glycol, isopropanol, éthanol, méthanol, butanol  
35 et d'autres alcools, acétone, etc. On peut utiliser de petites quantités de solvants non solubles dans l'eau, comme le toluène, le xylène, des acétates et des essences

minérales. La quantité de solvant utilisée dans la composition et dans la solution aqueuse diluante peut être réglée de manière à satisfaire aux réglementations gouvernementales.

La composition de revêtement peut être une composition transparente, mais habituellement elle contient des pigments dans un rapport en poids pigment/liant d'environ 1:100 à 300:100. Des pigments typiques qui peuvent être utilisés sont les suivants : bioxyde de titane, paillettes d'aluminium, oxyde de fer rouge, jaune ou orangé, jaune et vert "Irgazin", vert et bleu de phtalocyanine de cuivre, rouge "Monastral", pigments de charge et une grande variété d'autres pigments organiques.

La résine alkyde utilisée dans la composition est le produit d'estérification d'acides gras d'huiles siccatives, d'acides polycarboxyliques aromatiques et d'un alcool polyhydrique. Pour préparer la résine alkyde, les constituants ci-dessus en même temps qu'un catalyseur d'estérification sont introduits dans un récipient à réaction. Un procédé classique par fusion ou en solution utilisant un équipement classique peut être utilisé pour préparer la résine alkyde. Généralement, on utilise des températures de réaction d'environ 200-275°C pendant 1 à 5 heures pour préparer la résine. La résine alkyde résultante a un indice d'acide d'environ 20-100 et un poids moléculaire moyen en poids d'environ 800-15 000 et un poids moléculaire moyen en nombre d'environ 400-4000, comme déterminé par chromatographie de perméation sur gel.

Des solvants typiques qui peuvent être utilisés dans le procédé en solution pour préparer la résine alkyde sont miscibles avec l'eau ou solubles dans l'eau et sont les suivants : des éthers, des alcools aliphatiques comme le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, des éthers monoalcoyliques de l'éthylène-glycol, comme l'éther monobutylique de l'éthylène-glycol, l'éther monopropylique du propylène-glycol,

des acétates d'éthers monoalcoyliques de l'éthylène-glycol, etc..

Des catalyseurs d'estérification typiques qui sont utilisés dans le procédé pour la préparation de  
5 résines alkydes sont les suivants : oxyde de baryum, hydroxyde de baryum, naphténate de baryum, oxyde de calcium, hydroxyde de calcium, naphténate de calcium, oxyde de plomb, hydroxyde de lithium, naphténate de lithium, ricinoléate de lithium, hydroxyde de sodium, naphténate  
10 de sodium, oxyde de zinc et tellurate de plomb.

Des acides gras d'huiles siccatives typiques qui sont utilisés pour préparer la résine alkyde sont les suivants : acides gras d'huile de ricin déshydratée, acides gras d'huile de soja épaissis par chauffage, aci-  
15 des gras d'huile d'abrasin, acides gras d'huile de lin, acides gras d'huile d'œticia, acides gras d'huile de carthame, acides gras d'huile de soja, etc.. Des acides gras d'huile de soja sont préférés.

Des acides polycarboxyliques aromatiques typi-  
20 ques qui peuvent être utilisés pour préparer la résine alkyde sont les suivants : acide isophtalique, acide téréphtalique, acide phtalique, acide trimellitique ou son anhydride. On préfère une combinaison d'acide isophtalique et d'acide trimellitique ou son anhydride.

25 Des alcools polyhydriques typiques qui peuvent être utilisés pour préparer les résines alkydes sont les suivants : éthylène-glycol, propylène-glycol, 1,3-butylène-glycol, pentanediol, néopentyl-glycol, hexylène-glycol, diéthylène-glycol, dipropylène-glycol, triéthylène-  
30 glycol, glycérol, triméthyloléthane, triméthylolpropane, penta-érythritol, méthylglucoside, dipenta-érythritol et sorbitol. Le triméthylolpropane est préféré.

Des acides organiques monobasiques peuvent aussi être utilisés pour préparer des résines alkydes  
35 et sont les suivants : acide abiétique, acide benzoïque, acide p-tert-butylbenzoïque, acide caproïque, acide caprylique, acide crotonique, acide 2-éthyl-hexoïque,

acide laurique, acide pélargonique, acides colophaniques, etc..

Des alcools monofonctionnels peuvent aussi être utilisés pour préparer des résines alkydes et sont  
5 les suivants : butanol, pentanol, hexanol, iso-octanol, éthoxy-éthanol et butyl-carbitol.

Des huiles siccatives peuvent aussi être utilisées pour préparer la résine alkyde, comme l'huile  
de ricin, l'huile de soja épaissie par chauffage, l'huile  
10 de soja, l'huile de maïs, l'huile de ricin déshydratée, l'huile de lin, l'huile d'officica, l'huile de carthame et l'huile d'abrasin.

Une résine alkyde particulièrement préférée qui forme une composition de qualité supérieure est le  
15 produit d'estérification d'acides gras d'huile de soja/ acide isophtalique/acide trimellitique ou son anhydride/ triméthylolpropane qui a un indice d'acide d'environ 20-100 et de préférence de 35-45 et un poids moléculaire moyen en poids d'environ 2000-12 000.

20 La résine mélamine-formaldéhyde alcoylée utilisée dans la composition peut contenir de 1 à 4 atomes de carbone dans le groupe alcoyle et est soluble dans l'eau ou dispersable dans l'eau. Une résine préférée qui forme un produit de qualité supérieure est une résine  
25 mélamine-formaldéhyde partiellement méthylée qui a un poids équivalent d'environ 225-325. On appelle poids équivalent le nombre de grammes de résine mélamine-formaldéhyde alcoylée nécessaire pour réagir avec une  
30 mole de groupes carboxyle, hydroxyle ou amide d'un polymère.

La résine dispersante acrylique utilisée dans la composition contient assez de groupes carboxyle pour disperser la résine et les pigments.

Des types utiles de résine sont décrits par  
35 Jakubauskas dans le brevet des E.U.A. n° 3 980 602. Une résine préférée qui forme un produit de qualité supérieure est un polymère de méthacrylate de méthyle/styrène/

acrylate de butyle/acide acrylique. On préfère particulièrement les rapports suivants des constituants :  
25/30/35/10.

La composition contient des siccateurs organo-  
5 métalliques. Des siccateurs typiques sont le naphténate de cobalt, le naphténate de manganèse, le naphténate de nickel, l'octanoate de nickel, l'octanoate de zirconium, le tallate de plomb, etc..

Une combinaison préférée de siccateurs comprend  
10 de l'octanoate de zirconium, du naphténate de cobalt et de la 1,10-phénanthroline.

Une composition de revêtement particulièrement  
utile selon la présente invention comprend environ 15-30%  
en poids de solvants solubles dans l'eau et 70-85% en  
15 poids d'un liant filmogène. Le liant est constitué d'environ 70-85% en poids de la résine alkyde d'acides gras d'huile de soja, acide isophtalique/acide trimellitique ou son anhydride/et triméthylolpropane ayant un indice d'acide de 35-45 et un poids moléculaire moyen en poids,  
20 déterminé comme ci-dessus, de 8000-12 000; 1-4% en poids de résine mélamine-formaldéhyde partiellement méthylée ayant un poids équivalent d'environ 225-235, 13-17% en poids d'une résine dispersante acrylique de styrène/méthacrylate de méthyle/acrylate de butyle/acide acryli-  
25 que; et 1-3% en poids d'un siccateur organométallique constitué d'octanoate de zirconium, naphténate de cobalt et phénanthroline.

Comme mentionné ci-dessus, la composition est pigmentée pour la plupart des utilisations. On met les  
30 pigments sous la forme d'un mélange de base broyé en broyant le pigment avec la résine alkyde ou la résine dispersante acrylique et on ajoute le mélange de base broyé résultant de manière à former une composition pigmentée. Le mélange de base broyé est préparé par des  
35 techniques de broyage, comme par broyage au sable, broyage aux boulets, broyage par attrition, etc.. Après l'addition de la solution de polyisocyanate et de la solution

aqueuse d'ammoniac, une dilution supplémentaire à une viscosité d'application au moyen d'une solution aqueuse d'ammoniac peut être nécessaire. La composition résultante peut être appliquée sur divers substrats par l'une  
5 quelconque des techniques classiques d'application, comme par pulvérisation, pistolage électrostatique, immersion, à la brosse, par arrosage, au rouleau, etc.. Les revêtements résultants peuvent être séchés aux températures ambiantes ou cuits au four à des températures relative-  
10 ment peu élevées allant jusqu'à environ 140°C pendant environ 5 minutes à 2 heures. Le revêtement résultant a environ 2,5-127 µm d'épaisseur et est brillant, durable, résistant aux agents atmosphériques et a un excellent aspect.

15 Il peut être avantageux d'utiliser un pistolet à deux courants d'alimentation pour appliquer la composition. Un courant d'alimentation contiendra un mélange de la composition de revêtement et de la solution aqueuse d'ammoniac et le deuxième courant d'alimentation contien-  
20 dra la solution de polyisocyanate et le mélange aura lieu dans le pistolet avant que la composition résultante ne soit pulvérisée sur un substrat.

La composition de revêtement résultante a une excellente adhérence à tous les types de substrats, comme  
25 le bois, le verre, un métal nu, un métal peint avec les matières suivantes : émail acrylique, vernis acrylique, émail à dispersion acrylique, vernis à dispersion acrylique, émail glycérophtalique, impressions classiques à base de résine alkyde ou époxy; fibre de verre renforcée de polyester peinte comme ci-dessus; matières plas-  
30 tiques acrylonitrile/butadiène/styrène ou d'autres matières plastiques peintes comme ci-dessus. Les caractéristiques mentionnées ci-dessus rendent la composition particulièrement utile comme couche de finition pour des  
35 carrosseries d'automobiles et de camions ou pour repeindre ces carrosseries.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent

l'invention. Toutes les quantités sont en poids, à moins d'indication contraire.

EXEMPLE 1

On prépare les dispersions de pigments suivantes:

|  | <u>Parties en poids</u> |
|--|-------------------------|
| 5 <u>Dispersion de pigment blanche</u>   |                         |
| Solution de résine alkyde (80% en poids de matières solides, résine alkyde d'acide gras d'huile de soja/   |                         |
| 10 acide isophtalique/acide trimellitique/triméthylolpropane ayant un indice d'acide d'environ 40 et un poids moléculaire moyen en poids d'environ 10 000 déterminé par chromatographie de perméation sur gel) | 16,57                   |
| 15 Ether monoéthylique de l'éthylène-glycol  | 17,77                   |
| Pigment bioxyde de titane  | <u>65,66</u>            |
| Total  | 100,00                  |

10

On mélange ensemble les constituants ci-dessus, on introduit le mélange dans un broyeur à sable classique et on le broie à une finesse de 13 microns.

On prépare la composition colorante suivante :

|   | <u>Parties en poids</u> |
|---|-------------------------|
| 25 <u>Composition colorante blanche</u>   |                         |
| Dispersion de pigment blanche (préparée ci-dessus)  | 41,82                   |
| Solution de résine alkyde (préparée ci-dessus)  | 41,62                   |
| 30 Solution de résine mélamine-formaldéhyde méthylée (80% en poids de matières solides d'une résine mélamine-formaldéhyde partiellement méthylée ayant un poids équivalent de 225-325 dans un |                         |
| 35 solvant 1:1 isopropanol/isobutanol)  | 1,78                    |

|    |  |        |
|----|--|--------|
| 5  | Solution de résine acrylique (76% de<br>matières solides dans l'isopropanol<br>d'un polymère acrylique de 25% de<br>méthacrylate de méthyle, 30% de<br>styrène, 35% d'acrylate de butyle<br>et 10% d'acide acrylique | 9,23   |
|    | Toluène  | 0,38   |
|    | Ether monobutylique de l'éthylène-glycol   | 4,73   |
|    | Méthyléthylcétoxime  | 0,24   |
| 10 | Total  | 100,00 |

On mélange soigneusement les constituants ci-dessus de manière à former une composition colorante ayant un rapport en poids pigment/liant d'environ 57,97/100 et une teneur en matières solides de 63,8% en volume.

On prépare une composition siccative en mélangeant ensemble les matières suivantes :

|    |   | <u>Parties en poids</u> |
|----|---|-------------------------|
| 20 | Solution d'octanoate de zirconium<br>contenant 6% en poids de zirconium<br>dans de l'essence minérale | 37,79                   |
| 25 | Solution de "Cobalt Hydrocure" (55% de<br>naphténate de cobalt dans de<br>l'essence minérale)         | 56,60                   |
|    | 1,10-phénanthroline   | 5,61                    |
|    |   | <u>100,00</u>           |

On prépare une composition diluante en mélangeant ensemble les ingrédients suivants :

|    |   | <u>Parties en poids</u> |
|----|---|-------------------------|
| 30 | Solution d'ammoniac (solution aqueuse<br>à 29%) | 2,15                    |
|    | Eau désionisée                                  | 97,85                   |
| 35 |   | <u>100,00</u>           |

On prépare une peinture A en mélangeant ensemble

les constituants suivants :

| <u>Portion 1</u>  | <u>Parties en poids</u> |
|---|-------------------------|
| Composition colorante blanche<br>(préparée ci-dessus)   | 100,00                  |
| 5 Composition siccative (préparée ci-<br>dessus)  | 2,5                     |
| Solution de polyisocyanate (solution<br>à 75% de matières solides du biuret<br>d'hexaméthylène diisocyanate dans un<br>10 mélange 50:50 xylène/acétate d'éther<br>monoéthylique de l'éthylène-glycol) | 12,5                    |
| <u>Portion 2</u>  |                         |
| Composition diluante (préparée ci-<br>dessus)   | 140,00                  |
| 15 <span style="float: right;">Total</span>   | 255,00                  |

On mélange soigneusement la portion 1 et en-  
suite on ajoute la portion 2 et on mélange ensemble les  
constituants. On filtre la peinture résultante à travers  
20 un tamis de 0,149 mm d'ouverture de mailles.

On prépare une peinture témoin qui est iden-  
tique à la peinture ci-dessus, à ceci près que la solu-  
tion de polyisocyanate est omise.

La peinture A et la peinture témoin sont pul-  
25 vérifiées chacune sur des substrats séparés constitués  
d'acier phosphaté revêtu d'une couche primaire de résine  
alkyde et elles sont séchées à la température ambiante  
pour former un feuil de peinture d'environ 48-51 microns  
d'épaisseur. On effectue les essais suivants sur les  
30 feuil de peinture :

|            | <u>Dureté (valeurs en unités Knoop)</u> |                |                |
|------------|---|----------------|----------------|
|            | <u>1 jour</u>                           | <u>2 jours</u> | <u>7 jours</u> |
| Peinture A | 0,95                                    | 1,24           | 3,2            |
| Témoin     | 0,6                                     | 0,89           | 2,0            |

35 Résistance au toluène après 24 heures :

Témoin : médiocre, Peinture A : bonne

Résistance à la formation d'empreinte par  
ruban adhésif après 24 heures :

Témoin : 6

Peinture A : 10

- 5 (Echelle de 1 à 10, où 10 indique qu'il n'y a pas de  
formation d'empreinte par le ruban adhésif)

Eclat à 20° - Exposition aux agents atmosphé-  
riques pendant 6 mois en Floride

Témoin : 14

- 10 Peinture A : 46

EXEMPLE 2

On prépare comme suit un mélange de base broyé  
argenté :

|  | <u>Parties en poids</u> |
|--|-------------------------|
| 15 Solution de résine alkyde (décrite<br>dans l'exemple 1)   | 67,57                   |
| Pâte d'aluminium (16,19 parties en<br>paillettes d'aluminium dans 24,91<br>parties d'essence minérale) | 24,91                   |
| 20 Ether monoéthylique de l'éthylène-glycol  | 7,52                    |
| Total  | 100,00                  |

On mélange ensemble soigneusement les consti-  
tuants ci-dessus pour former un mélange de base broyé.

- 25 On prépare une solution diluante en mélangeant  
ensemble les constituants suivants :

|   | <u>Parties en poids</u> |
|---|-------------------------|
| Acétone   | 17,11                   |
| Ether monobutyle du diéthylène-glycol           | 3,38                    |
| 30 Eau désionisée                               | 77,34                   |
| Solution d'ammoniac (solution aqueuse<br>à 29%) | 2,17                    |
| Total   | 100,00                  |

- 35 On prépare une peinture de couleur argent en  
mélangeant ensemble les constituants suivants :

|    | <u>Portion 1</u>  | <u>Parties en poids</u> |
|----|---|-------------------------|
|    | Mélange de base broyé argenté<br>(préparé ci-dessus)  | 22,00                   |
| 5  | Solution de résine acrylique<br>(décrite dans l'exemple 1)                                  | 12,42                   |
|    | Méthyléthylcétoxime   | 0,32                    |
|    | Ether monoéthylique de l'éthylène-glycol  | 1,86                    |
|    | Solution de résine alkyde (décrite dans<br>l'exemple 1)                                     | 50,47                   |
| 10 | Solution de résine mélamine-formaldéhyde<br>méthylée (décrite dans l'exemple 1)             | 2,39                    |
|    | Ether monobutylique de l'éthylène-glycol  | 6,07                    |
|    | Toluène   | 1,09                    |
| 15 | Composition siccative (préparée dans<br>l'exemple 1)  | 3,60                    |
|    | Solution de catalyseur (0,27% de di-<br>laurate de dibutylétain dans de la<br>pentanedione) | 2,00                    |
|    | <u>Portion 2</u>  |                         |
| 20 | Solution de polyisocyanate (décrite dans<br>l'exemple 1)                                    | 12,00                   |
|    | <u>Portion 3</u>  |                         |
|    | Composition diluante (préparée dans<br>l'exemple 1)   | 150,00                  |
| 25 | Total   | <u>262,22</u>           |

- On mélange soigneusement la portion 1, puis on ajoute la portion 2 et on mélange, puis on ajoute la portion 3 et on mélange pour former une peinture B.
- 30 On prépare une peinture témoin en utilisant les mêmes constituants que ci-dessus, à ceci près que la solution de catalyseur et la solution de polyisocyanate sont omises. La peinture B et la peinture témoin sont pulvérisées chacune sur des panneaux d'acier phosphaté séparés
- 35 revêtus d'une couche primaire de résine alkyde et elles sont séchées à la température ambiante. Le feuil de peinture sur chaque panneau a environ 48-51 microns d'épaisseur.

Le panneau revêtu de la peinture B a initialement une couleur jaune, mais après environ 24 heures la couleur est la même que celle du témoin. La résistance au ruban adhésif après 48 heures est nettement meilleure  
 5 pour la peinture B que pour le témoin. Initialement, l'éclat mesuré à 20° est de 83 pour la peinture B et de 82 pour le témoin. Après 2,8 mois d'exposition en Floride, la peinture B a un éclat à 20° de 37 et le témoin a un éclat à 20° de 25.

10 EXEMPLE 3

On prépare une peinture C qui est identique à la peinture B de l'exemple 2, à ceci près qu'on utilise la solution de polyisoxyanate suivante au lieu de la solution de polyisocyanate utilisée dans l'exemple 2 :  
 15 solution à 70% d'isophorone diisocyanate dans un mélange 2/1 de xylène/éther monoéthylique de l'éthylène-glycol.

On applique la peinture C résultante sur un substrat constitué d'acier phosphaté portant une couche primaire de résine alkyde et on la sèche comme dans  
 20 l'exemple 2. Les propriétés de ce feuil de peinture C résultant sont très similaires à celles du feuil de peinture B.

EXEMPLE 4

On prépare une peinture D en mélangeant ensemble les constituants suivants et en filtrant ensuite la peinture résultante à travers un tamis de 0,149 mm d'ouverture de mailles :

| <u>Portion 1</u>   | <u>Parties en poids</u> |
|--|-------------------------|
| 20 Composition colorante blanche (préparée dans l'exemple 1)   | 100,0                   |
| Composition siccative (préparée dans l'exemple 1)  | 2,9                     |
| 35 Solution d'hexaméthoxyméthylmélamine (80% de matières solides dans un mélange 1/1 isopropanol/isobutanol) | 10,9                    |

Portion 2

Solution de polyisocyanate (décrite  
dans l'exemple 1) 10,0

Portion 3

5 Composition diluante (préparée dans  
l'exemple 1) 150,00

Total 272,9

On prépare une peinture témoin en utilisant  
10 les mêmes constituants, à ceci près que la solution de  
polyisocyanate est omise. La peinture D et la peinture  
témoin sont pulvérisées chacune sur des panneaux séparés  
d'acier phosphaté portant une couche primaire de résine  
alkyde et elles sont séchées aux températures ambiantes  
15 pendant 24 heures pour donner sur chaque panneau un feuil  
de peinture d'environ 48-51 microns d'épaisseur.

On soumet les feuil de peinture à des essais  
avec les résultats suivants :

|  | <u>Peinture D</u>   | <u>Témoin</u>   |
|--|---|---|
| 20 Empreinte d'un ruban adhésif        | 8,5   | 5   |
| Résistance au tachage par l'eau        | 7   | 6   |
| Résistance au toluène                  | 6   | 2   |
| Résistance à l'essence                 | 8   | 4,5   |
| Dureté (unité Knoop)                   | 2,7   | 0,6   |
| 25 <u>Eclat mesuré</u><br><u>à 20°</u> | Après 3 mois<br><u>Initia- d'exposition</u><br><u>lement en Floride</u> | Après 3 mois<br><u>Initia- d'exposition</u><br><u>lement en Floride</u> |
|  | 86  | 60  |
|  | 86  | 56  |

30 L'empreinte du ruban adhésif, la résistance au  
tachage par l'eau et les résistances au toluène et à  
l'essence sont mesurées sur une échelle de 1 à 10, où  
10 = parfait.

EXEMPLE 5

35 On prépare une peinture E en mélangeant ensemble  
les constituants suivants et en filtrant ensuite la pein-  
ture résultante à travers un tamis de 0,149 mm d'ouver-

ture de mailles :

|  | <u>Parties en poids</u> |
|--|-------------------------|
| <u>Portion 1</u>   |                         |
| Composition colorante blanche<br>(préparée dans l'exemple 1)   | 100,0                   |
| 5 Composition siccative (préparée dans<br>l'exemple 1)   | 2,5                     |
| <u>Portion 2</u>   |                         |
| Pentanedione   | 2,0                     |
| 10 Solution de polyisocyanate (43% de<br>matières solides du biuret d'hexa-<br>méthylène diisocyanate dans de<br>l'acétate d'éthyle) | 15,0                    |
| <u>Portion 3</u>   |                         |
| 15 Composition diluante (préparée dans<br>l'exemple 1)   | <u>130,0</u>            |
| Total  | 249,5                   |

On prépare une peinture témoin identique à la  
peinture ci-dessus, à ceci près que la pentanedione et  
20 la solution de polyisocyanate sont omises. On pulvérise  
la peinture E et la peinture témoin sur des panneaux  
séparés d'acier revêtu d'une couche primaire de résine  
alkyde et on les sèche aux températures ambiantes pen-  
dant 24 heures pour obtenir sur chaque panneau un feuil  
25 de peinture d'environ 48-51 microns d'épaisseur. La du-  
reté pour la peinture E est de 2,2 unités Knoop après  
4 jours et de 3,3 après 2 semaines, tandis que celle  
de la peinture témoin est de 1,3 après 4 jours et de 1,9  
après 2 semaines. La couleur de la peinture E est plus  
30 jaune que celle de la peinture témoin entre 1 et 12 heu-  
res après la pulvérisation, mais la couleur jaune dispa-  
rait après 36 heures environ.

|                              | <u>Initia-<br/>lement</u> | <u>Après 3 mois<br/>d'exposition<br/>en Floride</u> | <u>Après 6 mois<br/>d'exposition<br/>en Floride</u> |
|------------------------------|---------------------------|---|---|
| 35 <u>Eclat mesuré à 20°</u> |                           |   |   |
| Peinture témoin              | 86                        | 42  | 14  |
| Peinture E                   | 85                        | 53  | 28  |

REVENDICATIONS

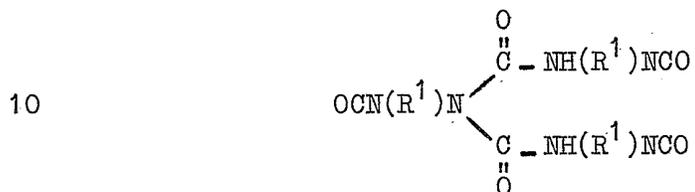
1. Composition de revêtement comprenant
- (a) environ 40-90% en poids d'un liant filmogène et  
(b) environ 10-60% en poids de solvant organique solu-  
5 ble dans l'eau, le liant étant constitué essentiellement  
d'environ
- (1) 60-90% en poids, par rapport au poids du liant,  
d'une résine alkyde comprenant le produit d'esté-  
rification d'acides gras d'huiles siccatives, d'aci-  
10 des polycarboxyliques aromatiques et d'un alcool  
polyhydrique et ayant un indice d'acide de 20-100  
environ et un poids moléculaire moyen en poids d'en-  
viron 88-15 000, déterminé par chromatographie de  
perméation sur gel;
- 15 (2) 0,5-15% en poids, par rapport au poids du liant,  
d'une résine mélamine-formaldéhyde alcoylée;
- (3) 1-20% en poids, par rapport au poids du liant, d'une  
résine dispersante acrylique; et
- (4) 0,5-5% en poids, par rapport au poids du liant,  
20 d'un siccatif organométallique;
- caractérisée en ce qu'elle comprend en combinaison avec  
les constituants (a) et (b) précédents :
- (1) environ 2-25% en poids, par rapport au poids des  
constituants (a) et (b), d'un polyisocyanate; et
- 25 (2) environ 5-200% en poids, par rapport au poids des  
constituants (a) et (b), d'une solution aqueuse  
d'ammoniac.

2. Composition de revêtement selon la reven-  
dication 1, caractérisée en ce que la solution aqueuse  
30 d'ammoniac comprend environ 0,1-10% en poids d'ammoniac  
et 90-99% en poids d'eau.

3. Composition de revêtement selon la reven-  
dication 2, caractérisée en ce qu'elle contient assez  
de solution aqueuse d'ammoniac pour présenter une visco-  
35 sité d'application d'environ 16 à 50 secondes mesurée  
conformément à la norme ASTM 1084-63 et un pH d'environ  
6,5-9,0.

4. Composition de revêtement selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle contient un pigment dans un rapport en poids pigment/liant d'environ 1:100 à 300:100.

5 5. Composition de revêtement selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polyisocyanate est de la formule:



15 dans laquelle R<sup>1</sup> est un radical hydrocarboné aliphatique divalent ayant de 1 à 12 atomes de carbone.

6. Composition de revêtement selon la revendication 5, caractérisée en ce que le polyisocyanate est le biuret d'hexaméthylène diisocyanate.

20 7. Composition de revêtement selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polyisocyanate est l'isophorone diisocyanate.

8. Composition de revêtement selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polyisocyanate est un trimère aliphatique cyclique d'hexaméthylène diisocyanate.

25 9. Composition de revêtement selon la revendication 2, caractérisée en ce que la résine alkyde est constituée essentiellement du produit d'estérification d'acides gras d'huile de soja, d'acide trimellitique ou son anhydride, d'acide isophtalique et de triméthylolpropane.

30 10. Composition de revêtement selon la revendication 9, caractérisée en ce que la résine alkyde a un indice d'acide d'environ 35-45 et un poids moléculaire moyen en poids d'environ 8000-12 000.

35 11. Composition de revêtement selon la revendication 9, caractérisée en ce que la résine mélamine-

formaldéhyde alcoylée est une résine mélamine-formaldéhyde partiellement méthylée.

12. Composition de revêtement selon la revendication 9, caractérisée en ce que la résine dispersante  
5 acrylique est constituée de styrène/méthacrylate de méthyle/acrylate de butyle/acide acrylique.

13. Composition de revêtement selon la revendication 9, caractérisée en ce que le siccatif organométallique est constitué essentiellement d'octanoate  
10 de zirconium, de naphtéate de cobalt et de phénanthroline.

14. Composition de revêtement selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend environ  
15 15-30% en poids de solvants solubles dans l'eau et 70-85% en poids d'un liant filmogène, et en ce que le liant est constitué essentiellement de

- (1) 80-85% en poids, par rapport au poids du liant, d'une résine alkyde ayant un indice d'acide d'environ 35-45 et un poids moléculaire moyen en poids  
20 d'environ 8000-12 000;
- (2) 1-4% en poids, par rapport au poids du liant, d'une résine mélamine-formaldéhyde partiellement méthylée ayant un poids équivalent d'environ 225-325;
- (3) 13-17% en poids, par rapport au poids du liant, d'une résine dispersante acrylique constituée de  
25 styrène/méthacrylate de méthyle/acrylate de butyle/acide acrylique;
- (4) 1-3% en poids, par rapport au poids du liant, d'un  
30 siccatif organométallique constitué essentiellement d'octanoate de zirconium, de naphtéate de cobalt et de phénanthroline.

15. Substrat métallique revêtu d'une couche d'environ 2,5 à 127 microns d'épaisseur d'une composition  
35 selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 ayant subi une coalescence et un séchage.